

78. F. Feigl und G. Krauß: Eine komplexchemische Methode zur volumetrischen Bestimmung der Acidität, Basizität und des Al-Gehaltes in Aluminiumlösungen.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 9. Januar 1925.)

Die jodometrische Neutralisation von Säuren gemäß $6\text{H}^+ + 5\text{J}' + \text{JO}_3' = \text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ wurde zuerst von A. Stock dazu verwendet, um aus Aluminiumsalz-Lösungen durch Aufhebung der Hydrolysensäure das Aluminium quantitativ oxydisch abzuschneiden und gravimetrisch zu bestimmen¹⁾. Zur Feststellung der Gesamtsäure in Aluminiumsalzen hat S. C. Moody²⁾ diese gewichtsanalytische Bestimmung mit der jodometrischen Säurebestimmung verbunden: nach Abzug der dem Aluminium-Gehalte äquivalenten Säuremenge läßt sich dann die freie Säure indirekt bestimmen. Dieses Verfahren ist naturgemäß recht umständlich; vor allem gestattet es nicht, ohne Kenntnis des Aluminium-Gehaltes die Menge an freier Säure zu bestimmen, was für manche Zwecke von besonderer Wichtigkeit sein kann.

Das Prinzip der nachfolgend beschriebenen neuen Methode, welche den Nachweis und die direkte quantitative Bestimmung von freier Säure in Aluminiumsalzen gestattet, ist von allgemeiner Gültigkeit und beruht darauf, die Metalle leicht hydrolysierbarer Salze in solche stabile Komplexverbindungen überzuführen, in denen das Metall in maskierter und daher nicht hydrolysierbarer Form vorliegt, während ursprünglich vorhandene freie Säure bezüglich ihrer jodometrischen Titrierbarkeit unverändert bleibt. Dies setzt voraus, die Komplexbildung derart zu leiten, daß das Metall lediglich Alkaliatome in einer neutralen Verbindung ersetzen kann, wodurch diese mit dem jeweiligen Säurerest als neutrale Alkalisalze austreten.

Als Komplexbildner für Aluminiumsalze, die in dieser Art wirken können, eignen sich Alkali-oxalate. Bekanntlich entstehen bei Zusatz von Alkali-oxalaten zu Aluminium-Salzen momentan Alkalisalze der Aluminium-oxalsäure, in welcher das Aluminium Bestandteil eines komplexen Anions ist; z. B.: $\text{AlCl}_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{KCl}$. Während nun normale Aluminiumsalze aus einem Jodid-Jodat-Gemisch gemäß der Wirksamkeit ihrer Hydrolysensäure sogleich Jod in Freiheit setzen, ist hierzu das komplexe Oxalat nicht imstande. Fügt man daher zu einer Lösung, die lediglich hydrolysensauer ist, Na(K)-Oxalat und hierauf $\text{J}'-\text{JO}_3'$ -Lösung hinzu, so wird kein Jod entbunden. Enthielt die Versuchslösung aber auch nur Spuren von freier Säure, so ist diese (nach etwaigem schwachen Erwärmen) durch den positiven Ausfall der Jod-Stärke-Reaktion zu erkennen. Mit Hilfe dieser Komplexbindung des Aluminiums läßt sich auch in einem Vorlesungsversuch schön zeigen, daß die jodometrisch und durch Farbindicatoren nachweisbare saure Reaktion von Aluminium-Lösungen lediglich durch die Hydrolyse bedingt ist, da nach Maskierung des Aluminiums vollständige Neutralität eintritt. Andererseits läßt sich auch in der Lösung basischer Aluminiumsalze (z. B. essigsaurer Tonerde), die infolge Hydrolyse gleichfalls sauer reagieren, das Aluminium durch Oxalat maskieren, wodurch dann alkalische Reaktion auftritt. Da sich diese durch Phenol-phthalein

¹⁾ B. 33, 548 [1900]; Fr. 40, 480 [1901].

²⁾ Z. a. Ch. 46, 423 [1905], 52, 286 [1907]; vergl. auch W. Iwanow, C. 1914, IV 1407; I. Ossipow und T. Kowscharowa, C. 1916, I 948.

oder durch Entfärbung von Jodstärke leicht erkennen läßt, so bietet die Aufhebung der Hydrolyse durch Komplexbildung ein Mittel, um die Acidität oder Basizität einer Aluminium- und voraussichtlich auch anderer Metallsalz-Lösungen schnell und sicher zu erkennen.

I. Bestimmung von freier Salzsäure neben Aluminiumchlorid.

Diese Bestimmung entspricht der Ermittlung der „Restacidität“, d. i. der nach Aufhebung der Hydrolyse durch Komplexsalzbildung jodometrisch meßbaren Säuremenge.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen von je 1 g AlCl_3 (pro anal.) in je 150 ccm, die mit wechselnden Mengen n_{10} -HCl angesäuert waren. Nach Auflösung von ca. 3 g Na-Oxalat wurde ein Überschuß von $\text{J}'\text{JO}'_3$ -Lösung hinzugefügt und hierauf aus einer Bürette eine gemessene Menge von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zufließen gelassen. Die Bestimmung erfolgt zweckmäßig in Erlenmeyer-Kölbchen, die zur Abhaltung saurer Dämpfe mit einem durchbohrten Kork verschlossen sind, der ein Natronkalk-Röhrchen trägt. Nach Zusatz der gestellten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ist am kochenden Wasserbade 10 Min. zu erwärmen und nach dem Erkalten der Überschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit Jodlösung zurückzutitrieren.

Nr.	Angewendet n_{10} -HCl		Gefunden HCl		Differenz	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	30.48	0.011110	30.51	0.011111	+0.03	+0.000001
2	49.69	0.181113	49.96	0.018210	+0.27	+0.000009
3	30.33	0.11049	30.23	0.011019	-0.10	-0.000003
4	30.48	0.11110	30.20	0.01107	-0.28	-0.00001

II. Bestimmung von Aluminium in sauren Lösungen.

Dieselbe erfolgt in der Weise, daß in gleichen Teilen Probelösung einmal die Gesamtacidität und einmal die Restacidität (s. I) jodometrisch bestimmt wird. Aus der Differenz, ausgedrückt in ccm n_{10} -Salzsäure, errechnet sich der Aluminium-Gehalt nach Multiplikation mit dem Faktor $0.000930 \left(\frac{\text{Al}}{30.000} \right)$. Die praktische Ausführung geschieht in gleicher Weise wie sub I.

Verwendet wurden wechselnde Mengen einer schwach sauren AlCl_3 -Lösung, deren Titer (gravimetr. best.) 0.0008188 g/ccm betrug.

n_{10} -J-Lösung und n_5 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Nr.	Angewendet Al		Gefunden Al g	Differenz g
	ccm AlCl_3	g Al		
1	20.5	0.018620	0.018390	+0.00023
2	20.2	0.017670	0.017810	+0.00014
3	20.0	0.017367	0.017081	-0.00029
4	20.0	0.017367	0.017710	+0.00033
5	20.0	0.017367	0.017645	+0.00027
6	30.0	0.026064	0.026064	±0.0
7	30.0	0.026064	0.025942	-0.00012
8	30.0	0.026064	0.025638	-0.00043
9	50.0	0.043440	0.043892	+0.00042
10	5.0	0.004344	0.004118	-0.00022
11	2.0	0.001737	0.001625	-0.00011
12	1.0	0.000868	0.000815	-0.00005

Zu je 10 ccm obiger Aluminiumchlorid-Lösung wurden wechselnde Mengen $n/_{10}$ -Salzsäure hinzugefügt und der Aluminium-Gehalt nach Bestimmung der Gesamt- und Restacidität ermittelt.

10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 10 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008784 $\Delta = +0.000096$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 20 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008775 $\Delta = +0.000087$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 30 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008827 $\Delta = +0.000159$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 40 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008530 $\Delta = -0.000158$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 50 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008550 $\Delta = -0.000138$ g Al

III. Analyse von essigsaurer Tonerde (Basizitäts-Bestimmung).

In einer Lösung von käuflicher essigsaurer Tonerde wurde der Aluminium-Gehalt gravimetrisch mit 0.012925 g/10 ccm bestimmt. Zur Bestimmung der Gesamtsäure wurde wie früher beschrieben vorgegangen; zur Bestimmung des OH-Gehaltes wurde die Lösung von essigsaurer Tonerde mit Oxalat maskiert, hierauf ein gemessener Überschuß von $n/_{10}$ -Salzsäure hinzugefügt (ca. ebensoviel als dem Gesamtsäuregehalt entsprach) und wie bei der Bestimmung der Restacidität vorgegangen. Die Differenz zwischen gefundener und angewendeter Salzsäure gibt die Menge an NaOH an, die bei der Komplexbildung frei wird.

Die auf diese Weise gefundenen Werte, ausgedrückt in g-Molen bzw. g-Atomen ergaben:

1 g-Atom Al: 0.97 g-Mole NaOH: 2.01 g-Mole $CH_3.COOH$

1 g-Atom Al: 1.02 g-Mole NaOH: 2.04 g-Mole $CH_3.COOH$

1 g-Atom Al: 0.97 g-Mole NaOH: 2.11 g-Mole $CH_3.COOH$

Demnach entsprechen die gefundenen Werte der von der essigsaurer Tonerde geforderten Formel $(CH_3.COO)_2Al.OH$.

79. Richard Schmidt: Über den Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des Titan-tetrachlorids mit Wasserstoff und das Verhalten der Reduktionsprodukte im Vakuum.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar 1925.)

In einer in diesen „Berichten“¹⁾ veröffentlichten Abhandlung wurde u. a. dargelegt, daß die Entstehung des Titantrichlorids durch Reduktion des Tetrachlorids mit Wasserstoff nicht nach der Reaktionsgleichung: $2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$, sondern erst in sekundärer Reaktion erfolgt. Aus der Tatsache, daß das Trichlorid schon bei ca. 450° in Dichlorid und Tetrachlorid zerfällt, dagegen erst bei 600° entsteht, ergab sich dies als notwendige Folgerung, da es widersinnig erscheint, daß ein Körper unter den gleichen Bedingungen, die seinen Zerfall verursachen, entstehen soll.

Es wurde angenommen, daß die primäre Reaktion oberhalb 600° nach Gleichung: $TiCl_4 + H_2 = TiCl_2 + 2HCl$ zum Dichlorid führe und dieses sich mit überschüssigem Tetrachlorid bei Temperaturen unter 400° nach Gleichung: $TiCl_2 + TiCl_4 = 2TiCl_3$ zu Trichlorid vereinige. Gewisse Versuchsergebnisse²⁾ sprachen für die Richtigkeit dieser Annahme, indessen

¹⁾ B. 56. 1908 [1923]. ²⁾ 1 c.