

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

IX. Mitteilung

Die quantitative Trennung des Berylliums vom Aluminium

Von

Ludwig Moser und Moritz Nießner

Aus dem Institut für analytische Chemie und für anorganische Technologie
der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1927)

Eine der besonders schwierigen Aufgaben der quantitativen Analyse ist die Trennung des Berylliums vom Aluminium, deren Ionen trotz verschiedener Wertigkeit einander sehr ähnlich sind. Da die in der Natur vorkommenden Berylliumminerale, wie der Beryll $3 \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ (oder Smaragd und Aquamarin), oder der Euklas und der Chrysoberyll, die auch Be-Al-Silikate sind, alle Aluminium enthalten, so ist der Wunsch nach einer vollkommenen Trennung von Beryllium und Aluminium eigentlich schon seit der Entdeckung des Berylliums stets vorhanden gewesen. Die große Ähnlichkeit beider Elemente äußert sich in vielen ihrer Verbindungen und in ihren Ionen, und wenn auch das Be-Ion ausgesprochen zweiwertig und das Al-Ion dreiwertig ist, so sind beide ungefähr gleich schwache Ionen, die dieselbe Neigung zur Hydrolyse und teilweise auch zur Komplexbildung zeigen. Vor kurzem hat H. T. S. Britton¹ eine elektrometrische Untersuchung über die Fällung von Metallhydroxyden angestellt, bei welcher die $[\text{H}^+]$, bei der die Fällung von Metallhydroxyd beginnt, festgestellt wurde. Diese Werte liegen einander sehr nahe, so beträgt für Aluminium $p_{\text{H}} = 4 \cdot 10$, für Beryllium $p_{\text{H}} = 5 \cdot 68$, demnach ist das Al^{+++} -Ion etwas weniger elektropositiv als das Be^{++} -Ion, was auch im Einklang mit der Stellung der beiden Elemente im periodischen System steht. Es ist klar, daß bei einem so geringen Unterschied in der Basizität eine einfache Hydrolysenmethode zur Trennung beider Elemente nicht zum Ziel wird führen können.

Eine weitere Schwierigkeit in der Analyse ergab sich bisher in dem Fehlen einer eigentümlichen und empfindlichen Reaktion für den Nachweis des Be^{++} -Ions. Dieser Mangel ist erst in letzter Zeit behoben worden, indem es H. Fischer² gelungen ist, in dem

¹ H. T. S. Britton, C. 1926, I, 735, 2313.

² Hellmut Fischer, Wiss. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, 5 (1926), 99 oder C. 1927, I, 495.

Chinalizarin, dem 1-2-5-8-Tetraoxyanthrachinon, einen Stoff zu finden, dessen rotviolette alkalische Lösung mit Berylliumion bei Gegenwart von OH' -Ion eine reinblaue Färbung (Farblack), liefert, indes Aluminiumsalze damit nicht in Wechselwirkung treten. Wir überzeugten uns von der großen Empfindlichkeit dieser Reaktion und machten von ihr in dieser Arbeit des öfteren Gebrauch. Diese Reaktion wurde von H. Fischer auch zur Bestimmung sehr kleiner Be-Mengen neben Aluminium zur Grundlage einer brauchbaren kolorimetrischen Methode gemacht.

Dagegen fehlte es bisher vollkommen an einer genauen quantitativen Trennungsmethode von Beryllium und Aluminium, trotzdem sich mit dieser Aufgabe schon eine große Anzahl von Forschern befaßt hatte. Bereits im Jahre 1797 versuchte Vauquelin,¹ der Entdecker der Beryllerde, eine Trennung auf der Löslichkeit des $\text{Be}(\text{OH})_2$ in einer konzentrierten Ammonkarbonatlösung, in der $\text{Al}(\text{OH})_3$ praktisch unlöslich sein sollte, aufzubauen. A. Classen² will dieselbe Reaktion zur Trennung mit Hilfe des elektrischen Stromes ausnutzen, indem er die Doppeloxalate der beiden Metalle elektrolytisch zersetzt, wobei durch das sich bildende $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, BeCO_3 ausfallen soll. Eine Nachprüfung durch Rivot³ und später durch L. A. Aars⁴ u. a.⁵ ergab, daß mit dem $\text{Be}(\text{OH})_2$ stets etwas $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Lösung geht, wodurch die Trennung unbrauchbar wird, was auch von B. Glassmann⁶ bestätigt wird. Gmelin und Schaffgotsch⁷ sowie Penfold und Harper⁸ arbeiten mit verdünnter Kalilauge bestimmter Stärke, wobei durch Kochen der erhaltenen Aluminate und Beryllate, nur das Beryllat gespalten wird und sich $\text{Be}(\text{OH})_2$ abscheidet. Der Hauptfehler dieser Methode liegt in der Adsorption von Be-Ion durch Aluminat und der zu großen Löslichkeit des $\text{Be}(\text{OH})_2$ in Lauge, die selbst auch beim Altern dieses Kolloids noch immer zu groß bleibt, was von Scheerer,⁹ Aars, von Haber und van Ordt¹⁰ und von Parsons und Barnes¹¹ erkannt wurde und es ist daher nicht verständlich, daß H. T. S. Britton¹² vor kurzem wieder auf diese Methode zurückkommt. Joy¹³ benutzt die Eigenschaft des $\text{Be}(\text{OH})_2$, daß es durch langdauerndes Kochen mit NH_4Cl -Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers gelöst wird, um es vom Aluminium zu trennen. Dabei geht, wie man besonders aus neueren Untersuchungen über das $\text{Al}(\text{OH})_3$ von Jander und seinen Mitarbeitern weiß, stets auch ein Teil des $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Lösung. Gibbs¹⁴ fällt das Al-Ion mit Natriumfluorid als Na_3AlF_6 , wobei Be-Ion nicht niedergeschlagen wird, ein Verfahren, das wegen der Löslichkeit des Na_3AlF_6 höchstens für qualitative oder präparative Zwecke brauchbar sein kann. Auf einen ähnlichen Fehler dürfte das Versagen der von Wunder und Wenger¹⁵

¹ Vauquelin, H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie, II, 6. Aufl., 1871, p. 60.

² Classen, Ber., 14 (1881), 2771.

³ Rivot, Ann. chim. phys. [3], 30 (1850), 188.

⁴ L. A. Aars, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 46 (1907), 445.

⁵ E. Hart, C. 1895, II, 590; Wunder und Cheladrie, C. 1911, II, 396.

⁶ B. Glassmann, Ber., 39 (1906), 3368.

⁷ Gmelin und Schaffgotsch, Pogg. Ann., 50 (1840), 175; 83, (1843), 175.

⁸ Penfold und Harper, A. Classen, Ausgewählte Methoden f. analyt. Chemie, I (1901), 717.

⁹ Scheerer, Pogy., 56 (1842), 472.

¹⁰ Haber und van Ordt, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 40 (1904), 466.

¹¹ Parsons und Barnes, » » analyt. » 46 (1907), 292.

¹² H. T. S. Britton, C. 1922, II, 302.

¹³ Joy, Am. Chem. I. of Sci. [2], 36 (1863), 83.

¹⁴ Gibbs, Am. Chem. I. of Sci. [2], 37 (1865), 356.

¹⁵ Wunder und Wenger, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 51 (1912), 470.

ersonnenen Methode zurückzuführen sein, nach der das Gemisch der Oxyde mit Na_2CO_3 geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt wird, Travers und Perron¹ verwenden hiezu neuerdings ein Gemisch von Na_2CO_3 und K_2CO_3 , dabei bildet sich Na_3AlO_3 , während $\text{Be}(\text{OH})_2$ ungelöst zurückbleiben soll. Bei einer Nachprüfung dieses Verfahrens durch Stock, Prieß und Praetorius² ergaben sich zu hohe Aluminiumwerte. Auf der Löslichkeit des BeCl_2 in wässrig-ätherischer HCl baute Havens³ eine Trennungsmethode des Be vom Al auf, die nach den Erfahrungen von Glassmann höchstens für eine qualitative Trennung brauchbar ist. Auch die teilweise Abänderung dieses Verfahrens durch Gooch und Havens,⁴ die von den krystallwasserhaltigen Chloriden beider Metalle ausgehen, führt nach eigenen⁵ Erfahrungen zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Joy⁶ und später Glassmann⁷ wenden das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Trennungsmittel des Berylliums vom Aluminium an, wobei im Wesen nach der bekannten Methode zur Abscheidung des Aluminiums von Chancel vorgegangen wird. Nach Joy fällt stets Be mit, Zimmermann⁸ erklärte die Methode nur dann für brauchbar, wenn beide Metalle in ungefähr der gleichen Menge vorliegen, was wohl auf einen Fehlerausgleich zurückzuführen sein dürfte; übrigens ist auch die Fällung des Al-Ions allein mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ keine genaue Methode, wie das neuerdings von W. D. Treadwell⁹ erkannt wurde. Wyrouboff¹⁰ gibt an, daß das Berylliumkaliumoxalat $\text{Be}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_3)_6 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ in Wasser fast unlöslich sei, während die entsprechenden Doppeloxalate des Aluminiums und Eisens löslich sind. Da aber die Löslichkeit des oben genannten Be-Salzes in Wasser doch eine zu große ist, ist auch diese Trennung unvollkommen. Auf zwei weitere ganz unbrauchbare Vorschläge von Debray¹¹ und von Hart¹² einerseits (Sulfatmethode), und von Berthier¹³ andererseits (Ammonsulfitmethode) sei nur kurz verwiesen.¹⁴ Parsons und Barnes¹⁵ schlagen zur Trennung heiße zehnpromzentige NaHCO_3 -Lösung vor, in der $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unlöslich, $\text{Be}(\text{OH})_2$ löslich sein soll. Sie erhielten dann gute Ergebnisse, wenn sie die mit NH_3 gefällten Hydroxyde der obengenannten Metalle in die NaHCO_3 -Lösung eintrugen. Die Nachprüfung dieser Methode ergab trotz Umfällung für Al zu hohe, und für Be zu niedrige Werte, d. h., $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist in einer derartigen Lösung nicht vollständig löslich.

Außerdem finden wir im Schrifttum noch einige Trennungsmethoden für Be-Al mit Hilfe von organischen Stoffen verzeichnet. So geben Haber und van Ordt¹⁶ eine Trennung an, die auf der Löslichkeit des basischen Berylliumacetates $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Chloroform beruht, während Aluminiumacetat darin unlöslich ist und mit Wasser ausgeschüttelt werden kann. Diese Methode eignet sich wohl zur Darstellung reiner Be-Verbindungen, wegen ihrer Umständlichkeit aber nicht für eine analytische Trennung. C. Renz¹⁷ benutzt als Trennungsmittel eine

¹ Travers und Perron, Ann. de Chimie [10], 2 (1924), 43.

² Stock, Prieß und Praetorius, Ber., 58 (1925), 1577.

³ Havens, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 16 (1898), 15.

⁴ Gooch und Havens, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 13 (1897), 435; 15 (1897), 15; 18 (1898), 147.

⁵ Moser, Bisher nicht veröffentlichte Beobachtung.

⁶ Joy, Journ. f. pr. Chemie, 92 (1863), 235.

⁷ Glassmann, Ber., 39 (1906), 3367.

⁸ Zimmermann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 27 (1888), 62.

⁹ W. D. Treadwell, Schweizer Chem. Ztg., 1 (1918), 59.

¹⁰ Wyrouboff, Bull. soc. chim., 27 (1902), 733.

¹¹ Debray, Ann. chim. phys. [3], 44 (1855), 1.

¹² Hart, Journ. Am. Ch. Soc., 17 (1895), 604.

¹³ Berthier, Pogg., 92 (1856), 99.

¹⁴ Böttinger, Ann., 51 (1844), 397.

¹⁵ Parsons und Barnes, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 46 (1907), 292.

¹⁶ Haber und van Ordt, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 40 (1904), 486.

¹⁷ Renz, Ber., 36 (1903), 2753.

30prozentige Methyl- oder Äthylaminlösung (auch eine solche von Dimethylamin), worin $\text{Be}(\text{OH})_2$ unlöslich ist, während $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Lösung gehalten wird. Auf diese und einige andere ähnliche Trennungsmöglichkeiten weist neuerdings Emil J. Fischer¹ hin, und da auch im hiesigen Laboratorium eine derartige Untersuchung im Gang ist, so behalten wir uns vor, nach deren Beendigung hierüber zu berichten. Nicht brauchbar ist das von H. D. Mining² vorgeschlagene Verfahren, nach dem $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einer Mischung von Acetonäthylchlorid (4:1) löslich, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unlöslich sein soll. Hier ist der Niederschlag wegen der nicht vollständigen Löslichkeit des Be-Salzes durch dieses verunreinigt. A. Kling und E. Gelin³ gründen auf der Flüchtigkeit des basischen Berylliumacetates im Essigsäuredampf bei einem Druck von 19 mm und einer Temperatur von 160° eine Trennung des Be vom Al und Fe, deren Acetate unter diesen Bedingungen zurückbleiben. Zur Entfernung der letzten Reste von Be muß die Destillation wiederholt werden. Einzelheiten sind im Original einzusehen, aus dem ersichtlich ist, daß diese Methode ganz besonders zeitraubend und umständlich ist. Eine Überprüfung von anderer Seite liegt bisher nicht vor.

Überblickt man diese gedrängte Zusammenstellung der zahlreichen Versuche, die zur Trennung des Berylliums vom Aluminium unternommen wurden, so sieht man, daß ihre Ergebnisse wenig erfreuliche sind, indem sie entweder ganz unbrauchbar oder mindestens recht ungenau sind. Die Ursache dieser Mißerfolge liegt neben der großen analytischen Ähnlichkeit der beiden Ionen in der Eigenart der Niederschläge, die alle kolloidaler Art sind und daher die große Neigung zur Adsorption von Fremdionen zeigen. Eine weitere Unsicherheit ergab sich bisher in dem Mangel einer empfindlichen qualitativen Reaktion auf Be bei Gegenwart von Al. Ein solcher Nachweis, dessen Empfindlichkeit übrigens nicht besonders groß ist, war nur durch das Absorptionsspektrum des Be-Ions mit alkoholischer Alkannatinktur⁴ möglich, also durch ein Verfahren, das immerhin für eine qualitative Reaktion etwas umständlich ist. Da wir nunmehr seit kurzem das von Fischer⁵ eingeführte Chinalizarin als empfindliches Reagens auf Be in Gegenwart von Al haben, so ist dadurch eine rasche Überprüfung des Reinheitsgrades der erhaltenen entsprechenden Verbindungen möglich geworden.

I. Versuche zur quantitativen Trennung beider Elemente.

Die Möglichkeiten einer Trennung des Berylliums vom Aluminium ergeben sich aus nachstehenden Gesichtspunkten:

1. Durch Hydrolyse.

Hier müßte durch die Wahl eines passenden Fällungsmittels jene $[\text{H}^+]$ erreicht werden, bei der das weniger stark elektropositive Element, also das Aluminium, als Hydroxyd (oder basisches Salz)

¹ Fischer, Wiss. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, IV (1925), 171.

² H. D. Mining, Am. Ch. J. Sc. [4], 40 (1915), 482.

³ Kling und Gelin, Bull. soc. chim. Fr., 15 (1914), 205.

⁴ J. Formánék, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 39 (1900), 417, 428.

⁵ Fischer, a. a. O.

ausfällt, indes Be-Ion in Lösung bleibt. Bei dem geringen Unterschied der Wasserstoffzahlen beider Elemente, bei denen Hydroxydbildung erfolgt ($p_H^{Al} = 4.14$, $p_H^{Be} = 5.69$), hat diese Lösung wenig Aussicht auf Erfolg, und dies um so mehr, da man die unvermeidliche Adsorption durch den kolloidalen Al-Niederschlag berücksichtigen muß. Letzterer Fehler ließe sich aber durch Benutzung eines erst bei höherer Temperatur nach und nach wirkenden Hydrolysenmittels vermeiden, wie dies der eine von uns schon mehrmals mit Erfolg angewendet hat.¹

2. Durch Ausnutzung des Unterschiedes der Flüchtigkeit der Halogenverbindungen.

Es wurden einige Versuche, die eine Verflüchtigung des $BeCl_2$ im CCl_4 -Luftstrom zum Gegenstand hatten, und bei denen im Wesen so gearbeitet wurde, wie der eine von uns und K. Schmidt² bei der Verflüchtigung von Wolframverbindungen vorgegangen waren, ausgeführt. Unter diesen Bedingungen gelang es, das durch Einwirkung von CCl_4 -Luft auf BeO erhaltene $BeCl_2$, bei 480° vollkommen zu verflüchtigen, jedoch zeigte es sich, daß unter diesen Bedingungen auch $AlCl_3$, wenn auch langsamer, verflüchtigt wurde. An dieser Tatsache änderten auch andere Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturänderungen nichts, ebenso nützte es nichts, wenn man die reinen Phosphate als Ausgangsstoffe wählte. Ebenso hatten Versuche, die die Ausnutzung des großen Unterschiedes der Schmelzpunkte oder der Siedepunkte von AlJ_3 (185° , 360°) und von BeJ_2 (510° , 590°) zum Gegenstand hatten, keinen Erfolg.

3. Durch Kompleksalzbildung.

Nach der Arbeit von Hirschfeld-Hansen³ ist bei den Elementen Beryllium und Aluminium nicht die gleiche Neigung zur Bildung von Komplexsalzen zu erwarten. Die Neigung hierzu ist um so größer, je kleiner das Atomvolumen des betreffenden Elementes ist. Unter Zugrundelegung eines spezifischen Gewichtes von 1.84 für das Be, ist dieses für $Be = 4.91$ und das des $Al = 9.98$. Allerdings vertritt Hirschfeldt-Hansen die Ansicht, daß besonders jene Elemente ausgesprochene Komplexbildner seien, die in der Atomvolumkurve im Wellental liegen, das sind z. B. Co, Ni, Cr, Pd, Os, Ir und Al, während Be dieser Forderung nicht genügt. Andererseits ist nach neueren elektrostatischen Anschauungen gerade für das Be ein starkes Komplexbetätigungsbestreben zu erwarten. So weist R. Fricke⁴ in einer Arbeit über das komplexchemische

¹ Moser und Irányi, Monatshefte f. Chemie, 43 (1922), 673.

² » » Schmidt, » » » 47 (1926), 313.

³ Hirschfeldt-Hansen, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 74 (1912), 322.

⁴ R. Fricke, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 146 (1925), 103.

Verhalten des Be nach, daß tatsächlich die Anlagerung gewisser Ionen, Moleküle oder Molekülgruppen leicht zu erreichen ist. Er stellte so Molekülverbindungen mit verschiedenen Stoffen mit einer Koordinationszahl von 4 und 8 her. Allerdings konnten diese Verbindungen nur bei Ausschluß von Wasser gewonnen werden. Im Laufe dieser Untersuchung haben wir die Komplexsalzbildung des Be im Sinne einer Trennung vom Al, das sich in diesem Falle anders verhält, ausgewertet. Darüber wird weiter unten berichtet werden.

4. Durch organische Fällungsmittel.

Hier kann das verschiedene Verhalten gegen bestimmte Alkylamine (Mono-, Di- und Triamine) herangezogen werden, auf das Fischer¹ wieder neuerdings hingewiesen hat.

II. Die Trennung des Berylliums vom Aluminium mit Ammonacetat und Tannin.

Bei dieser Trennung wurde in gewisser Hinsicht vom Fall 1 und 3 gleichzeitig Gebrauch gemacht; allerdings spielen dabei, wie wir uns überzeugten, neben der Komplexbildung auch noch kolloidchemische Erscheinungen eine Rolle.

Diese Trennung des Berylliums vom Aluminium beruht auf dem verschiedenen hydrolytischen Verhalten einer BeSO_4 - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung in viel Ammonacetat enthaltender Lösung gegen reinste Gallusgerbsäure (Tannin). Es zeigte sich, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$ in einer gesättigten Ammonacetatlösung, die 3% Tannin enthält, vollkommen unlöslich ist, während Be-Ion unter denselben Bedingungen nicht gefällt wird.

Versetzt man eine schwach saure oder neutrale Lösung eines Al-Salzes mit einer gesättigten $\text{NH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung, die nicht unter 3% Tannin enthält, so fällt ein voluminöser, hellbrauner Niederschlag aus. Diese Fällung findet schon in der Kälte statt, beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag rasch, er kann leicht filtriert werden und das Filtrat ist frei von Al-Ion.

Wird eine schwach saure oder neutrale BeSO_4 -Lösung mit demselben Fällungsmittel versetzt, so tritt selbst bei längerem Kochen keine Fällung ein. Liegt jedoch eine BeCl_2 - oder $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung vor, so findet dann auch eine geringe Abscheidung einer schwerlöslichen Komplexverbindung statt; in sehr konzentrierten BeCl_2 -Lösungen kann man sogar in der Kälte das Ausfallen eines derartigen Niederschlages beobachten. Für die Trennung Al-Be und für den Nachweis des Aluminiums mit der Acetat-Tannin-Reaktion müssen also beide Elemente als Sulfate vorliegen.

1. Die qualitative Prüfung auf Al-Ion.

Wir haben gefunden, daß sich die Acetat-Tannin-Reaktion auch für den Nachweis von Al-Ion eignet; da in diesem Fall die

¹ Fischer, a. a. O.

Empfindlichkeit maßgebend ist, so wurde sie so bestimmt, wie es in der VI. Mitteilung ausführlich besprochen ist.

Die Empfindlichkeitsgrenze E des Al-Ions bei 20° durch Ammonacetat-Tannin-Lösung ist: $E = A/134.100$, das bedeutet, daß im Liter $Al'''/134.100$ oder $26.97/134.100$ g Al''' nachweisbar sind.

In den angewandten 5 cm^3 sind daher $1 \cdot 10^{-6}$ g Al nachweisbar, oder die Empfindlichkeit ist 1:4972, also rund 1:5000.

2. Zur Kenntnis des Al-Niederschlages.

Die Art des Niederschlages, der in einer $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung bei Gegenwart von Ammonacetat durch Tannin entsteht, läßt sich unter Zugrundelegung folgender Erwägungen aufklären. Durch die Zugabe von viel Acetation bildet sich zuerst kolloidales $Al(OH)_3$ in hochdispenser Form, das bekanntlich eine große Neigung zur Adsorption zeigt, $Be(OH)_2$ fällt nicht aus. Es wirkt also das $Al(OH)_3$ als Adsorbens auf das gleichzeitig in der Lösung vorhandene Adsorptiv, das Tannin, wobei sich die schwerlösliche Adsorptionsverbindung $Al(OH)_3$ -Tannin bildet. Für die analytische Auswertung dieser Reaktion ist von Bedeutung, daß sich dieses Adsorptionsgleichgewicht, besonders bei höherer Temperatur unter Bildung der Adsorptionsverbindung, rasch einstellt. In diesem Falle muß die Menge des vom Aluminiumhydroxyd aufgenommenen Tannins eine wechselnde sein, was wir durch besondere Versuche zeigen konnten. So wurde eine Reihe von Fällungen mit gleichem und wechselndem Tanningehalt der Ammonacetatlösung vorgenommen, die erhaltenen Niederschläge im Glasfiltertiegel abgesaugt, gerbsäurefrei gewaschen, bei 110° getrocknet und der Glühverlust in vorsichtiger Weise bestimmt: Er bewegte sich zwischen 5 und $17\frac{0}{10}$. Wäre eine chemische Verbindung vorgelegen, so hätten sich konstante Werte ergeben müssen. Zu bemerken ist noch, daß die Niederschläge stets frei von Be waren. Ein Vorteil für die weitere analytische Verwertung dieser Verbindung ist, daß sie selbst in verdünnten Säuren leicht löslich ist, während selbst frischgefälltes $Al(OH)_3$ sich nur schwer löst.

Daß eine entsprechende $Be(OH)_2$ -Tannin-Verbindung nicht zu bestehen scheint, läßt sich noch auf folgende Weise zeigen. Behandelt man frisch gefälltes, in Wasser aufgeschlämmtes $Be(OH)_2$ mit derselben Ammonacetat-Tannin-Lösung, so löst sich dieses fast augenblicklich auf und man erhält eine klare Lösung, während $Al(OH)_3$ unter denselben Bedingungen wieder die schwerlösliche, hellbraun gefärbte Adsorptionsverbindung gibt. Im Falle des Be wirkt demnach das Ammonacetat-Tannin chemisch ein, indem sich ein lösliches Komplexsalz bildet. Auf diesem verschiedenen Verhalten beider Elemente läßt sich nun die quantitative Trennung des Be vom Al begründen.

3. Die Trennung.

Es wurden angewandt:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reinst, es war frei von Fe und SiO_2 . Der Gehalt der damit hergestellten Lösung wurde durch Fällung mit NH_3 unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen¹ ermittelt. Der Mittelwert von vier Bestimmungen ergab einen Gehalt von 0·2461 g Al_2O_3 pro 100 cm^3 Lösung.

Gleichzeitig wurde auch der Gehalt der Lösung an Al mit Ammonacetat-Gerbsäure-Lösung in der unten beschriebenen Weise bestimmt, es ergab sich im Mittel von vier Bestimmungen ein Gehalt von 0·2463 g Al_2O_3 pro 100 cm^3 Lösung. Der etwas höhere Wert dürfte auf die geringe Löslichkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei Gegenwart von NH_3 besonders in der Wärme zurückzuführen sein.² Trotzdem wurde den Ergebnissen bei der Trennung der durch Fällung des Al-Ions mit NH_3 erhaltene Wert zugrunde gelegt.

$\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Es wurde auf einen allfälligen Gehalt an Fe und Al geprüft, von denen es jedoch frei war. Die Gehaltsbestimmung der Lösung wurde ebenfalls mit NH_3 durchgeführt, gewaschen wurde mit NH_4NO_3 -haltigem, warmen Wasser. Das $\text{Be}(\text{OH})_2$ wurde durch Glühen im Platintiegel vor dem Gebläse in BeO übergeführt. Im Mittel von vier Bestimmungen wurde ein Gehalt von 0·1622 BeO je 50 Lösung gefunden.

Eine kalt gesättigte Lösung von $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, die in 100 cm^3 3 g reinstes Tannin (Gallusgerbsäure) enthält. (Reinheitsprüfung notwendig!)

Ausführung der Trennung.

Die nur schwach schwefelsaure $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - und Be_2SO_4 -Lösung wird bei einem Gehalt unter 0·1 g Al_2O_3 mit heißem Wasser auf 500 cm^3 , über 0·1 g Al_2O_3 auf 600 bis 800 cm^3 verdünnt. Die auf etwa 80° erwärmte Ammonacetat-Tannin-Lösung (die Lösung muß klar bleiben!) wird nun unter Rühren in einem Guß zugefügt, es erfolgt sofort die Abscheidung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Tannin-Verbindung. Man kocht 2 Minuten auf, entfernt die Flamme und läßt den Niederschlag in der Kälte absitzen. (Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von einigen Tropfen Fällungsmittel!) Die weitere Behandlung des Niederschlages kann nun auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden:

a) Ist nicht mehr als etwa 0·06 g Al_2O_3 vorhanden, so filtriert man durch Papier, wäscht mit fünfprozentiger warmer Ammonacetatlösung, trocknet, und glüht mit dem Filter im Platintiegel. Nachdem man zwei- bis höchstens dreimal mit HNO_3 abgeraucht und geglüht hat (Gebläse), erhält man rein weißes Al_2O_3 , das gewogen wird.

b) Bei höheren Al-Gehalten sind die Niederschlagsmengen beträchtliche; in diesem Fall wird durch einen Glassintertiegel. (mit dichter Filterschichte oder durch eine kleine Glasnutsche) filtriert, wie oben mit Ammonacetat gewaschen, der Niederschlag bei bedecktem Tiegel in HNO_3 (1:3) gelöst,³ und die Lösung in ein hohes

¹ Jander und Rupert, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 153 (1926), 253.

² » » » a. a. O.

³ Man kann den Niederschlag ebensogut in H_2SO_4 oder HCl lösen, nur muß dann die Oxydation der Gerbsäure mit einem anderen Oxydationsmittel [Br_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2] vorgenommen werden. Am einfachsten ist es zweifellos, HNO_3 anzuwenden, deren oxydative Wirkung durch Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure erhöht wird.

Becherglas gebracht. Man erhitzt im bedeckten Glas zum Sieden und fügt mehrmals tropfenweise rauchende HNO_3 zur vollständigen Oxydation des Tannins hinzu, wobei die Flüssigkeit ihre Farbe von braun über gelb bis farblos ändert. Nach dem Verdünnen wird das Al-Ion in der von Tannin befreiten Lösung in der üblichen Weise mit NH_3 gefällt und das Al_2O_3 nach dem Glühen vor dem Gebläse zur Wägung gebracht. Sollte das Al_2O_3 nicht rein weiß sein, dann wird es wie unter *a* mit HNO_3 abgeraucht und wieder gegläht.

Die Bestimmung des Be-Ions im Filtrat wird nach Oxydation der Gerbsäure mit HNO_3 wie oben, ebenfalls mit NH_3 vorgenommen, das $\text{Be}(\text{OH})_2$ wird mit ammonitrrathaltigem Wasser gewaschen und durch Glühen vor dem Gebläse in BeO übergeführt.

Es kommt häufig vor, daß die das Al- oder Be-Ion enthaltende Lösung nach Oxydation der organischen Substanz beim Versetzen mit NH_3 wieder schwach gelb wird. Wir haben uns jedoch überzeugt, daß dieser geringe Gehalt an noch vorhandenem Tannin (beziehungsweise an Nitroprodukten) für die Bestimmung des Al- oder Be-Ions mit NH_3 ohne Einfluß ist.

In der untenstehenden Tafel sind eine Anzahl von Analyseergebnissen (es wurden tatsächlich mehr ausgeführt) zusammengestellt, aus denen zu ersehen ist, daß die Trennung des Berylliums vom Aluminium auf diesem Wege zu guten Ergebnissen führt.

Angewendet in g		Gefunden in g		Fehler in mg		Gesamt- volumen der Flüssigkeit in cm^3
Al_2O_3	BeO	Al_2O_3	BeO	Al_2O_3	BeO	
0·2461	0·1622	0·2465	0·1620	+ 0·4	— 0·2	800
0·2461	0·0324	0·2460	0·0321	— 0·1	— 0·3	800
0·1230	0·0162	0·1236	0·0165	+ 0·6	+ 0·3	400
0·1230	0·1622	0·1235	0·1623	+ 0·5	+ 0·1	500
0·0615	0·3244	0·0617 ¹	0·3246	+ 0·2	+ 0·2	300
0·0615	0·3244	0·0611 ¹	0·3240	— 0·4	— 0·4	300
0·0123	0·0162	0·0128 ¹	0·0160	+ 0·5	— 0·2	200
0·2461	0·3244	0·2465	0·3246	+ 0·4	+ 0·2	1000
0·2461	0·0811	0·2468	0·0810	+ 0·7	— 0·1	800
0·0123	0·1622	0·0127	0·1619	+ 0·4	— 0·3	400

¹ Hier wurde der Niederschlag von Al_2O_3 direkt verascht, gegläht, mit HNO_3 abgeraucht und nach dem abermaligen Glühen gewogen.