

Als Standardlösung verwendeten wir eine Auflösung von Aluminiumsulfat, welche in 20 ccm 0,0477 g Aluminiumoxyd enthält; die Ermittlung des Gehaltes an Aluminiumoxyd erfolgte durch Fällung als Aluminiumhydroxyd in der Platinschale. Die Versuche mit Phenetidin wurden, wie oben bereits dargelegt, vorgenommen. Zur Fällung wurden auf 20 ccm Aluminiumsulfatlösung 14 ccm der angegebenen Phenetidinlösung, enthaltend ungefähr 0,7 g Phenetidin, was einen zehnfachen Phenetidinüberschuß in bezug auf Aluminiumoxyd darstellt, verwendet; die Auswage erfolgte als Aluminiumoxyd; da häufig die Filterkohle nicht sehr leicht verbrennt, ist es ratsam, den veraschten Niederschlag mit Salpetersäure vorsichtig abzurauchen und nochmals zu glühen.

Von den Ergebnissen führen wir nachstehend an:

Verwendete Aluminiummengen:	Auswage an Al_2O_3 :
20 ccm	0,0476 g
20 "	0,0477 g
20 "	1,0481 g
20 "	0,0478 g

Für die Zusammensetzung des entstehenden Körpers kamen zwei Möglichkeiten in Betracht. Es kann entweder eine molekulare Verbindung, Aluminiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd mit Phenetidin sein, oder nur Aluminiumhydroxyd ausgefällt durch die basische Eigenschaft des Phenetidins und durch dieses angefüllt. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, stellten wir uns eine größere Menge des Niederschlags mit gereinigtem Phenetidin¹⁾ unter denselben Bedingungen mehrmals präparativ her. Wir bestimmten in den auf diesem Wege erhaltenen Körpern vornehmlich den Aluminium- und Stickstoffgehalt. Sie wurden jedesmal drei Tage über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet, in der Achatschale feinst gerieben und nochmals zwei Tage getrocknet. Die Aluminiumbestimmung darin wurde durch bloßes Veraschen und Glühen des immer reinweißen Rückstandes vorgenommen, dessen Prüfung reines Aluminiumoxyd ergab. Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl ermittelt. Um die Zahlen, welche sich bei unseren Analysen ergaben, richtig überblicken zu können, seien die Aluminium- bzw. Stickstoffgehalte von folgenden angenommenen Molekularverbindungen angeführt:

$(2\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$	Ber. Al 31,73%, N 4,10%
$(2\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$	Al 32,39%, N 3,33%
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al 34,70%
Al_2O_3	Al 53,03%

Die Aluminium- und Stickstoffbestimmungen, wie oben erwähnt durchgeführt, ergaben bei den drei der gleichartig hergestellten Körpern:

	Al:	N:
I.	31,26%	3,55%
II.	30,84%	2,64%
III.	32,01%	2,98%

Nun versuchten wir auch, den Körper auf direktem Wege durch Einwirkung von Phenetidin, teils in alkoholischer Lösung, teils ohne Zugabe von Lösungsmitteln, auf möglichst fein verteiltes gewaschenes Aluminiumhydroxyd herzustellen. Wir arbeiteten bei verschiedenen Einwirkungstemperaturen, von Wasserbadtemperatur bis zur Ölbadtemperatur, wobei wir im Druckrohr erhitzen. Die so entstehenden Körper wurden in der Weise behandelt, wie zuvor erwähnt, zeigten jedoch bei der Analyse sehr verschiedenen Gehalt an Aluminium und Stickstoff; manche von ihnen waren schon äußerlich an der ungleichen Färbung als inhomogen erkennbar. Der Aluminiumgehalt war stets höher als bei den oben beschriebenen Untersuchungen. Aus den so gefundenen Ergebnissen den Schluß ziehen zu wollen, daß eine Molekularverbindung vorliegt, was nach Vergleich der gefundenen Zahlen mit den errechneten nicht ganz von der Hand zu weisen ist, wäre jedoch insbesondere im Hinblick auf die nicht gelungene zweite Art der Herstellung nach unserer Meinung etwas gewagt, da ebensogut ein durch Adsorption angefülltes Aluminiumhydroxyd vorliegen kann. Weitere Wege zur Klärung dieser Frage würden sich natürlich ergeben, doch erschien uns im Hinblick auf den analytischen Zweck der Arbeit das erreichte Ergebnis vorläufig als genügend.

Die von uns studierte Aluminiumfällung mit Phenetidin läßt sich zur Trennung von Eisen dann verwenden, wenn dieses in der Ferrostufe vorliegt. Vor Ausführung der Trennung ist daher in allen Fällen eine Reduktion vorzunehmen, für welche, da die Ausfällung des Aluminiums in neutraler Lösung erfolgen muß, die gebräuchlichsten Reduktionsmittel nicht Verwendung finden können. Zweckmäßig kann diese mit Schwefelwasserstoff vorgenommen werden, wobei auch ein nachfolgendes Filtrieren (wie z. B. bei Verwendung von Zink) wegfällt. Nach erfolgter Reduktion muß der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt werden, da sonst bei Zugabe der Phenetidinbase Eisensulfid ausfällt. Wir konnten auch bei größerem Eisenüberschuß bei wiederholter Überprüfung immer nur feststellen, daß das Aluminium vollkommen eisenfrei gefällt wird, trotz der dem Eisen durch das langsame Filtrieren reichlich gebotenen Gelegenheit, sich nachträglich wieder zu oxydieren. Es dürfte hier eine Schutzwirkung des in der Flüssigkeit vorhandenen Phenetidinüberschusses vorliegen, an den das wiederoxydierte Eisen seinen Sauerstoff sofort überträgt.

Zur Durchführung der Trennung gingen wir folgendermaßen vor: Die nicht stark salzsaure Aluminium-Eisenlösung befand sich in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen versehen war, durch dessen eine Öffnung ein Gaseinleitungsrohr bis unter den Flüssigkeitsspiegel reichte; die zweite Bohrung war offen. In den Kolben wurde etwa zehn Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann Kohlenoxyd, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden war. Die Lösung wurde dann bis zum Verbleiben eines geringen Niederschlags mit Ammoncarbonat versetzt, und dieser durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Salzsäure eben wieder in Lösung gebracht. Zu der so neutralisierten Flüssigkeit wurde dann eine in bezug auf Aluminiumoxyd mindestens 10fache Menge alkoholischer Phenetidinlösung 1:20 zugefügt, der Stopfen wieder aufgesetzt, und die Flüssigkeit auf etwa 80 Grad erwärmt. Nach kurzem Absitzen wurde durch ein mit etwas Filterbrei versehenes Filter filtriert und wie oben erwähnt weiter verarbeitet. Der Niederschlag läßt sich mit heißem ammonnitratthaltigen Wasser sehr leicht eisenfrei waschen. Auf diesem Weg ausgeführte Trennungen ergaben nachstehende Werte:

Angewandte Al-Menge in g Al_2O_3	Zugesetzte Fe-Menge:	Auswage in g Al_2O_3
0,0477 g	0,050 g	0,0479 g
0,0477 g	0,050 g	0,0478 g
0,0477 g	0,050 g	0,0477 g
0,0477 g	0,500 g	0,0472 g
0,0477 g	0,500 g	0,0479 g
0,0477 g	0,500 g	0,0476 g

Will man die Bestimmung des Aluminiums in einer Legierung, die neben Eisen noch z. B.: Kupfer, Nickel, Mangan, Zink enthält, durchführen, so entfernt man das Kupfer schnellelektrolytisch aus der Auflösung der Einwage in Salpetersäure, fällt aus der entkupferten Flüssigkeit Eisen und Aluminium als basische Acetate, löst diese mit verdünnter heißer Salzsäure direkt vom Filter in den oben beschriebenen Fällungskolben und verfährt dann wie dort geschildert. Dieser Weg ist zur Absonderung des Eisens und Aluminiums von den übrigen Bestandteilen der Legierung, insbesondere von Kupfer, der weitaus empfehlenswertere, da, wie wir durch eine größere Anzahl von Versuchen festgestellt haben, es nicht gelingt, auch durch mehrmalige Wiederholung der Acetatfällung diesen Niederschlag frei von Kupfer zu erhalten, und da andererseits die Abscheidung von Eisen und Aluminium mit Ammoniak und Chlorammonium durch den bei Gegenwart von Kupfer, Nickel und Zink nötigen Ammoniaküberschuß nie das ganze Aluminium enthält, sondern nach unseren Erfahrungen gewöhnlich nicht weniger als ein Drittel desselben in Lösung bleibt. [A. 66.]

Beiträge zur Gewichtsanalyse XX¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 21./3. 1922.)

XXV. Bestimmung des Mangans.

Wird eine heiße, ammoniumchloridhaltige, etwa 0,2% starke Mangansalzlösung in reichlichem Überschuß mit Diammoniumhydrophosphatlösung versetzt, so scheidet sich amorphes Manganammoniumphosphat aus. In etwa 5' beginnt der Niederschlag kristallisch zu werden und verwandelt sich, wenn man ihn einige Male aufrührt, in etwa 10' zu feinen, seidenglänzenden Kristallen von der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ist die Mangansalzlösung sehr verdünnt, so wird sie von der Phosphatlösung nur opalisierend getrübt; in einigen Minuten klärt sich jedoch die Flüssigkeit, indem der seidenglänzende Niederschlag zur Ausscheidung gelangt. Der Niederschlag erscheint rein weiß; erst bei dem Sammeln im Kelchtrichter auf dem Wattebausch bemerkt man, daß die Kristalle eigentlich blaßrosenrot gefärbt sind. Der Niederschlag kann ohne Kristallwasserverlust bei 100° getrocknet werden. — Die Bestimmung des Mangans als $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird genau so wie die Bestimmung des Cadmiums als $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abschn. XXIV) vorgenommen.

Die 100 ccm betragende, 0,10–0,01 g Mn⁺⁺ enthaltende, gegen Methylkress eben saure Lösung wird mit 2,0 g Ammoniumchlorid versetzt in einem Becherglase von 200 ccm bis zu dem Aufkochen erhitzt; man läßt dann unter Umschwenken aus einer Hahnbürette in dünnem Strahle 10 ccm „20%ige“ Diammoniumhydrophosphatlösung hinzufüllen. Während der ersten Stunde wird durch Schwenken des Becherglases der Niederschlag einige Male aufgeführt. Die schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit bleibt dann in bedecktem Becherglase über Nacht stehen, wobei der anfänglich aus Kristallnadeln bestehende Niederschlag sich in schuppenförmige Kristalle verwandelt. Zum Waschen werden 50 ccm, mit Manganammoniumphosphat gesättigtes kaltes Wasser, zum Decken wird Methylalkohol genommen. Um das Abseihen und das Auswaschen des Niederschlags zu beschleunigen, benutzt man die Wasserstrahlpumpe. Der auf dem Wattebausch im Kelchtrichter befindliche Niederschlag wird zwei Stunden bei 100° getrocknet.

Bei den Versuchen wurde eine Manganochloridlösung benutzt. Von reinstem, käuflichem kristallischem Manganochlorid wurden

¹⁾ Auflösen des käuflichen Phenetidins in absolut trockenem Äther, Ausfällen des Chlorhydrats mit Salzsäuregas, Zerlegung desselben mit reiner Natronlauge.

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, 31, 32, 33 und 34, Aufsatzteil.

35,1032 g zu 5000 ccm gelöst; die Lösung, die genau neutral war, enthält also im Liter 7,0206 g von dem Salze. Da aber das stark hygroskopische Manganochlorid kein genügend scharf bestimmter Körper ist, wurde der Chloridgehalt der Lösung ermittelt, um die richtige Menge $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berechnen zu können. Aus je 50 ccm, auf 100 ccm verdünnten Anteilen der Lösung wurde 507,3, 507,9 und 507,7 mg AgCl (corr.) erhalten (vgl. Abschn. V); hieraus berechnet sich die wahre Menge $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Liter zu 7,0088 g. Von der Lösung gelangten 50, 10 und 2 ccm betragende Anteile zur Abmessung, die auf 100 ccm verdünnt wurden; es wurde nach Vorschrift verfahren. Die berechneten Mengen $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind 329,40, 65,88 und 13,18 mg. Es gelangte auch der Glühverlust der Proben zur Bestimmung (vgl. Abschn. XXIV); die berechneten Mengen $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind 251,39, 50,28 und 10,06 mg²⁾. Die gefundenen Mengen des getrockneten (t) und des geglühten Niederschlages (g) sind in folgenden Zahlenreihen enthalten:

t	g	t	g	t	g
331,0	252,3 mg	65,4	49,8 mg	11,2	8,5 mg
330,6	252,0 "	65,2	49,6 "	11,3	8,6 "
330,7	252,5 "	65,4	49,8 "	11,6	8,9 "
330,9	252,1 "	66,0	50,3 "	11,5	8,8 "
330,9	252,3 "	65,8	50,1 "	11,0	8,3 "
330,3	251,9 "	66,2	50,5 "	10,9	8,2 "
330,73	252,18 mg	65,66	50,02 mg	11,25	8,55 mg

Die Verbesserungswerte ergeben sich aus diesen Zahlen:

Gew. d. Niederschlages	für t	für g
0,30 g	- 1,2 mg	- 0,8 mg
0,20 g	- 0,9 "	- 0,7 "
0,10 g	- 0,2 "	- 0,3 "
0,05 g	+ 0,6 "	+ 0,3 "
0,01 g	+ 1,9 "	+ 1,5 "

Wurde mit 50 ccm kaltem oder mit 50 ccm heißem Wasser gewaschen, so war der Verlust (Niederschlagsmenge 0,3 g) in beiden Fällen etwa 1,3 mg. Wäscht man mit 0,5%igem Ammoniak, so beträgt der Verlust ebensoviel. Bei dem Waschen mit verdünntem Ammoniak leidet die blaßrosenrote Farbe des Niederschlages: er wird blaßbräunlich gefärbt. Am besten eignet sich noch, wenn man die empfohlene Waschlüssigkeit nicht anwendet, eine 1%ige Lösung käuflichen Ammoniumcarbonates; es werden davon 50 ccm genommen. Wurde das Seihen nach zwei Stunden vorgenommen, im übrigen aber nach Vorschrift verfahren, so betrug t der Reihe nach 329,6, 65,5 und 11,3 mg. Verzichtet man auf die erreichbare größte Genauigkeit, so kann man also schon nach zwei Stunden seihen.

Ammoniumchlorid, auch in großen Mengen, stört nicht. Wurden 50 ccm der Manganosalzlösung, auf 100 ccm verdünnt, zu den Versuchen genommen, so war das Ergebnis:

$\text{NH}_4\text{-Cl}$	t	g
0,0 g	329,7 mg	251,3 mg
2,0 g	330,7 "	252,1 "
5,0 g	330,7 "	252,1 "
10,0 g	330,8 "	252,2 "

In Gegenwart von 5,0 g Ammoniumnitrat oder 5,0 g Ammoniumsulfat betrug t 329,7 und 330,4, g 251,4 und 250,8 mg.

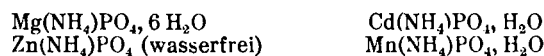
Kaliumchlorid verursacht nur eine geringe Störung, Natriumchlorid dagegen wirkt sehr störend. Wurden 50 ccm der Manganosalzlösung auf 100 ccm verdünnt, mit 2,0 Ammoniumchlorid versetzt, dann noch Kaliumchlorid oder Natriumchlorid hinzugefügt, so war das Ergebnis:

KCl	t	g	NaCl	t	g
1,0 g	330,1	251,5 mg	1,0 g	332,4	253,1 mg
3,0 g	331,2	252,3 "	3,0 g	336,7	255,6 "
5,0 g	331,5	252,6 "	5,0 g	337,4	256,2 "
10,0 g	332,5	253,8 "	10,0 g	337,8	256,4 "

Natriumphosphatlösung als Fällungsmittel zu benutzen, ist also unzweckmäßig.

Zusammenfassend möge erwähnt werden, daß die heiß gefällten und kristallisch gewordenen Ammoniumphosphate des Magnesiums, Zinks, Cadmiums und Mangans bezüglich ihres Kristallwassergehaltes einander nicht entsprechen; nur das Paar Cadmium- und Manganammoniumphosphat enthalten je 1 Mol. Kristallwasser. Die Zu-

sammensetzung der bei Zimmerwärmegrad getrockneten Kristalle ist nämlich:



Das Magnesiumammoniumphosphat wird bei 100° vollständig zersetzt (vgl. Abschn. IX), das Cadmium- oder Manganosalz kann dagegen ohne den geringsten Kristallwasserverlust bei 100° getrocknet werden³⁾. Das wasserfreie Zinksalz erleidet auch bei 130° keine Veränderung.

Bei dem Glühen mit der Teclufamme wandeln sich alle Salze glatt zu Pyrophosphaten um. Es ist ganz unnötig, eine besondere Vorrichtung zu benutzen: man kann den, das reine Ammoniumphosphat enthaltenden Platintiegel ohne weiteres unmittelbar mit der Flamme glühen. Das so erhaltene Magnesium-, Zink- oder Manganopyrophosphat besteht aus einer zusammengebackenen Masse; das Cadmiumpyrophosphat ist pulverförmig⁴⁾. Bei dem Glühen mit der Gebläseflamme sintert das Magnesium- oder Manganopyrophosphat stark zusammen, das Cadmiumpyrophosphat bleibt pulverförmig, das Zinkpyrophosphat schmilzt zu einer wasserklaren Flüssigkeit; der Gewichtsverlust ist hierbei verschwindend gering, so daß man, schon um den Platintiegel zu schonen, das überflüssige Glühen mit der Gebläselampe unterlassen wird.

Sind in der Lösung gleichzeitig Alkalisalze zugegen, so wird die Bestimmung oft ungenau. In folgender Zusammenstellung bezeichnet 0, daß das fremde Salz, auch in größeren Mengen (bis zu 5 g in 100 ccm) keine merkliche Störung verursacht, 1 bedeutet eine geringe, für gewöhnlich vernachlässigbare, 2 dagegen eine bedeutende Störung, wenn das Magnesium, Zink, Cadmium oder Mangan als Ammoniumphosphat oder Pyrophosphat bestimmt wird:

	$(\text{NH}_4)\text{Cl}$	KCl	NaCl
Mg	0	1	1
Zn	0	2	1
Cd	0	1	1
Mn	0	1	2

Im allgemeinen ist die Bestimmung als Ammoniumphosphat genauer als die Bestimmung als Pyrophosphat. [A. 78.]

Neue Bücher.

Barnewitz, Dr. F., A. Einsteins Relativitätstheorie. Versuch einer volkstümlichen Zusammenfassung. 4. Auflage. 11.—13. Tausend. Rostock 1922. Verlag von G. B. Leopolds Universitätsbuchhandlung. M 4 + Sortimentzuschlag, M 2,60 netto; bei 50 Stück zu M 2,30

Dannemann, Dr. Friedr., Aus der Werkstatt großer Forscher. Allgemein verständliche, erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten. 4. Auflage. Mit 70 Abbildungen, größtenteils in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. Leipzig 1922. Verlag von Wilh. Engelmann. geh. M 75, in Leinen geb. M 115

Düsing, Prof. Dr. K., Einsteins Relativitätslehre. Allgemein verständlich dargestellt. Leipzig 1922. Verlag Dr. M. Jäneck. M 15,40

Gilg-Brandt, Lehrbuch der Pharmakognosie. 3., stark verm. u. verb. Auflage. Mit 407 Abbildungen. Berlin 1922. Verlag Jul. Springer. geb. M 70

Handovsky, Dr. H., Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner. Mit einem Anhang über die Anwendbarkeit kolloidchemischer Erfahrungen zur Aufklärung biologischer Probleme. Mit 33 Abbildungen, 27 Tabellen und 1 Tafel. Dresden 1922. Verlag Th. Steinkopff. geh. M 45

Herberg, Dr.-Ing. G., Handbuch der Feuerungstechnik und des Dampfkesselbetriebes. Mit einem Anhang über allgemeine Wärmetechnik. 3., verb. Auflage. Mit 62 Textabbildungen, 91 Zahlentafeln, sowie 48 Rechnungsbeispielen. Berlin 1922. Verlag Jul. Springer. geb. M 90

Homann, C., Anorganische Chemie. 5. Auflage. Band 29. Berlin 1922. Mentor-Verlag m. b. H. M 12

Leimdörfer, J., Kolloide Lösungen. 32 Textabbildungen und 7 Tafeln. Augsburg 1921. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky G. m. b. H. geb. M 65 + 10% Sortimentzuschlag

Mellmann, Dr. P., Chemie des täglichen und wirtschaftlichen Lebens. 3., neubearb. und erw. Auflage. Mit 25 Abbildungen. Leipzig 1922. Verlag der modernen kaufmännischen Bibliothek G. m. b. H. geb. M 36 u. Teuerungszuschlag

³⁾ Der Wärmegrad kann auch 130° betragen, in welchem Falle man aber nur eine Stunde trocknet; der durch das allmähliche Verwittern bedingte Gewichtsverlust beginnt nämlich erst dann bemerkbar zu werden, wenn man den Kelchtrichter einige Stunden im Trockenschrank läßt.

⁴⁾ Der Platintiegel wird auch bei fortwährender Benutzung nicht im geringsten beschädigt. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man das Phosphat mit der Papierfilterkohle zusammen glüht, besonders, wenn man hierzu die Gebläseflamme verwendet.

²⁾ Auch das $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist von blaßrosenroter Farbe.