

Eine neue maßanalytische Bestimmung des Aluminiums¹⁾.

Von Studienrat W. DAUBNER.

(Eingeg. 31. Mai 1935)

Mitteilung aus dem Tonchemischen Laboratorium der Staatl. Keramischen Fachschule Landshut i. Bayern.

Die Bestimmung beruht auf der Herstellung von tertiärem Aluminiumarseniat (AlAsO_4). Diese Verbindung erhält man beim Zusammenbringen einer neutralen oder schwach essigsauren Aluminiumsalzlösung mit tertiärem Ammoniumarseniat bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und Essigsäure. Für die Reindarstellung von Aluminiumarseniat muß man diese Stoffe in bestimmter Konzentration zusammenbringen.

Als Fällungsvolumen nimmt man für 1 mg Aluminium zweckmäßig 10 cm^3 . Die Fällung soll in einer Lösung erfolgen, die in bezug auf Ammoniumchlorid 5, auf Essigsäure 5 und auf Arsenpentoxyd 0,45prozentig ist. Zu dieser Lösung gibt man die neutrale oder schwach essigsaurer Aluminiumsalzlösung in der Kälte und erhitzt bis zum Aufkochen. Das entstandene Aluminiumarseniat filtriert man ab, löst es in Salzsäure und bestimmt die vorhandene Arsensäure maßanalytisch nach einer der bekannten Methoden. Überschreitet der Prozentgehalt von Arsenpentoxyd bei der Fällung den Wert 0,53, so erhält man zu hohe Werte, da das zuerst entstandene sekundäre Aluminiumarsenat [$\text{Al}_2(\text{HAsO}_4)_3$] in der Kochhitze nicht vollständig in das tertiäre Aluminiumarsenat übergehen kann. Reines tertiäres Aluminiumarsenat erhält man, wenn bei der Fällung der Prozentgehalt an Arsenpentoxyd 0,38 bis 0,53 beträgt. Unterschreitet man den Wert 0,38, so beginnt bereits die Bildung von einem basischen Aluminiumarsenat [$\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$], wodurch zu niedere Werte erhalten werden.

Nimmt man zum Auswaschen des Aluminiumarsenats an Stelle von Alkohol Wasser, so erhält man ebenfalls zu geringe Werte; nach meinen Feststellungen wird das tertiäre Aluminiumarsenat durch Wasser langsam in ein basisches Aluminiumarsenat von der Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$ übergeführt.

Durch längere Einwirkung von Wasser auf diese Verbindung wird sie langsam in Aluminiumhydroxyd und Arsensäure zerlegt.

Im Jahre 1915 wurde durch Dr. I. Valentin²⁾ vom Chemischen Laboratorium der Luisenschule in Tilsit eine maßanalytische Aluminiumbestimmung veröffentlicht, bei welcher dieses basische Aluminiumarsenat als Fällungssalz verwendet wurde. Der Gang dieser Analyse war folgender:

Die Aluminiumsalzlösung, die nicht mehr als 0,05 g Aluminium enthält, wird ammoniakalisch gemacht, der entstandene Niederschlag in wenig Essigsäure gelöst und diese Lösung zu 50 cm^3 einer 1%igen Lösung von primärem Kaliumarsenat, die ungefähr 5 g Natriumacetat enthält, zugesetzt. Nachdem man auf 100 cm^3 aufgefüllt und gut durchgeschüttelt hat, läßt man 12 h stehen, filtriert, versetzt 50 cm^3 des Filtrats in einer Glasstopfenflasche mit 40 cm^3 25%iger Salzsäure und 1 g Kaliumjodid und titriert nach 15 min. $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht einer Menge von 0,001807 g Aluminium.

Nach meinen Untersuchungen über die Entstehung und die Eigenschaften dieses basischen Aluminiumarsenats kann dieses Verfahren keine eindeutigen Werte ergeben.

Im folgenden sei die Ausführung meiner Aluminiumbestimmung an einem Beispiel gezeigt:

Der prozentuale Aluminiumgehalt im kristallisierten Kalialaun sei festzustellen. Die abgewogene Menge Alaun betrage

¹⁾ Vgl. dazu auch Daubner, Maßanalyt. Best. des Magnesiums, diese Ztschr. 48, 551 [1935].

²⁾ Z. analyt. Chem. 54, 87 [1914].

³⁾ Apoth.-Ztg. 27, 590 [1912].

0,1003 g. Die zur Fällung vorrätige Lösung von tertiärem Ammoniumarseniat $[(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4]$ sei in bezug auf Arsenpentoxyd 0,9%ig. Da der Alaun 5,71% Aluminium enthält, sind für die Bestimmung rund 6 mg Aluminium vorhanden. Man nimmt daher ein Becherglas mit Marke bei 60 cm^3 . In dieses gibt man 30 cm^3 der vorhandenen Lösung von tertiärem Ammoniumarseniat, 3 cm³ Eisessig und 3 g eisenfreies Ammoniumchlorid. Dazu gibt man die neutrale oder schwach essigsaurer Lösung des Alauns und füllt bis zur Marke auf. Jetzt erhitzt man zum Sieden und läßt kurz absitzen. Nun filtrierte man noch heiß durch einen Papierfilter von mittlerer Dichte und wäscht einige Male mit 90%igem Äthylalkohol aus, an dessen Stelle jederzeit auch gewöhnlicher Brennspiritus verwendet werden kann; den Niederschlag im Filter löst man in heißer n-Salzsäure und läßt die Lösung zweckmäßig in einen Erlenmeyer-Kolben von ungefähr 300 cm^3 Inhalt einfließen. Dazu gibt man stark konzentrierte Schwefeldioxydlösung im Überschuß und erhitzt nach einständigem Stehen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd zum Sieden bis zum völligen Entweichen des Schwefeldioxyds (Prüfung mit Kaliumpermanganatlösung). Man dampft auf 150 cm^3 ein, kühlt ab, gibt, um nachheriges Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu vermeiden, einige Tropfen einer konzentrierten Weinsäurelösung hinzu und neutralisiert die Lösung mit einem kleinen Überschuß von primärem Natriumcarbonat. Nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid und einigen Tropfen einer Stärkelösung titriert man zweckmäßig mit $\text{n}/_{10}$ -Jodlösung bis zur bleibenden schwachblauen Färbung. Der Verbrauch von $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$ -Jodlösung entspricht einer Menge von 0,001355 g Aluminium bzw. 0,002555 g Aluminiumoxyd.

Die Bestimmung der Arsensäure kann auch nach ihrer Reduktion mit Jodwasserstoff durch Messung des dabei ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat erfolgen. (In der Praxis gewöhnlich angewandtes Verfahren.)

Die Genauigkeit des oben beschriebenen Verfahrens zeigt sich in nachstehenden Analysenergebnissen. Zur Verwendung kann chemisch reiner kristallisierter Kalialaun. Die gravimetrische Aluminiumbestimmung dieses Alauns ergab einen Aluminiumgehalt von 5,71%, demnach den theoretischen Wert.

Angewandte Menge g	Jodlösung		Aluminium %		Differenz %
	Nor- malität	cm ³	berechnet	gefunden	
0,1003	0,06019	7,03	5,71	5,71	± 0,00
0,2006	0,06019	14,1	5,71	5,73	+ 0,02
0,0201	0,06019	1,41	5,71	5,72	+ 0,01
0,1007	0,06038	7,04	5,71	5,72	+ 0,01
0,2507	0,06127	17,36	5,71	5,75	+ 0,04

Ist die Aluminiumsalzlösung mineralsauer, so gibt man Ammonlauge bis zum Auftreten des Niederschlags von Aluminiumhydroxyd hinzu, welches man mit Essigsäure wieder in Lösung bringt. Nur essigsaurer Aluminiumsalzlösungen dürfen bei der Fällung verwendet werden.

Zur Bereitung einer Lösung von tertiärem Ammoniumarseniat, deren Gehalt an Arsenpentoxyd 0,9% betragen soll, löst man z. B. in 1 l Wasser 27,6 g Metaarsensäure und bestimmt den Arsenpentoxdydgehalt maßanalytisch genau. Nun gibt man die berechnete Menge Ammoniak in Form einer Ammoniaklösung von bekanntem Titer hinzu. $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 6\text{NH}_3 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$. Demnach treffen auf 1 Mol Arsenpentoxyd 6 Mol Ammoniak. Im vorstehenden Beispiel würden 11,36 g Ammoniak nötig sein.

Bei Silicatanalysen ist die Gegenwart von Kiesel säure bei der Fällung nicht hinderlich. Bei Gegenwart von Eisen muß vor der Aluminiumbestimmung mit tertiärem Ammoniumarseniat eine Trennung der beiden Metalle vorgenommen werden.

[A. 82.]