

Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Aluminiums

Von Prof. Dr. O. GLEMSE und LUISE THELEN, Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der TH. Aachen

Vor einiger Zeit beschrieb der eine von uns (G) eine neue Methode zur Bestimmung des Gesamtalkalis (und damit auch der Gesamtsäure) in Aluminatlauge¹⁾, die auch zur Bestimmung des Aluminiums verwendet werden kann. Man gibt zu der Aluminatlauge Ammoniumchlorid, fügt zur komplexen Bindung des Aluminiums Lithiumchlorid zu und destilliert mit Wasserdampf das freiwerdende (dem Gesamtalkali äquivalente) Ammoniak in vorgelegte Säure über. Ermittelt man noch die freie Säure nach Craig²⁾, so kann man aus beiden Titrationen den Aluminium-Gehalt der Lösung berechnen. Obwohl das Gesamtalkali auf diese Weise genau zu erhalten ist, läßt doch seine Bestimmung hinsichtlich des Zeitaufwands und der apparativen Anordnung noch Wünsche offen.

Wir haben ein wesentlich vereinfachtes Verfahren ausgearbeitet, das besonders geeignet ist für Aluminium-Bestimmungen im Betriebe. Zu der sauren Aluminiumsalz-Lösung fügt man wenig Lithiumchlorid-Lösung und titriert mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator die Gesamtsäure. Eine zweite Probe versetzt man mit Kaliumfluorid-Lösung und ermittelt mit Natronlauge und Phenolphthalein die freie Säure. Aus der Differenz von Gesamtsäure und freier Säure erhält man die dem Aluminium-Gehalt äquivalente Säremenge. Die erreichte Genauigkeit entspricht der bei der gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Oxyd; 6 Titrationen – einschließlich der Bestimmung der freien Säure – sind bequem in 10 min durchzuführen.

Zur Analyse können saure, neutrale und basische Tonerde-Verbindungen herangezogen werden; die u. U. vorhandene freie Säure, oder bei basischen Salzen der Säureunterschub muß also für sich bestimmt werden. Die Analyse zerfällt demnach in zwei Teile:

- 1) Die Bestimmung der freien Säure
- 2) Die Bestimmung der Gesamtsäure nach dem neuen Verfahren.

Arbeitsvorschriften

1) Bestimmung der freien Säure

a) Eine 50proz. Kaliumfluorid-Lösung wird mit Phenolphthalein versetzt und durch Zugabe von verd. Natronlauge oder evtl. Schwefelsäure so neutralisiert, daß eine Probe, auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt, noch eine schwache Rotfärbung gibt. Für 100 mg Al_2O_3 benötigt man 2,1 ml 50proz. Kaliumfluorid-Lösung; ein Überschub an Kaliumfluorid stört aber nicht.

b) Zu der Aluminiumsalz-Lösung (etwa 100 mg Al_2O_3 enthaltend) gibt man 50proz. Kaliumfluorid-Lösung und Phenolphthalein und titriert die freie Säure mit 0,1 n Natronlauge.

c) Zu der Aluminiumsalz-Lösung gibt man die unter b) ermittelte Menge ml an 0,1 n Natronlauge, fügt erst dann die 50proz. Kaliumfluorid-Lösung zu und titriert weiter mit Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag. Diese Bestimmung ergibt den genauen Wert der freien Säure; bei b) wird durch die Säure aus Kaliumfluorid Flüssäure frei, die mit Glas reagiert.

Ist nach Zusatz der Kaliumfluorid-Lösung und des Indikators zur Aluminiumsalz-Lösung bereits rote Färbung vorhanden, so ist das Aluminiumsalz basisch und wird mit 0,1 n Schwefelsäure bis zum Umschlag titriert.

¹⁾ M. Roeckerath u. O. Glemser, diese Ztschr. 59, 277 [1948].

²⁾ T. I. J. Craig, J. chem. Soc. Ind. 30, 184 [1911].

2) Bestimmung der Gesamtsäure

Die Aluminiumsalz-Lösung (etwa 100 mg Al_2O_3 enthaltend) wird mit 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung versetzt (auf 100 mg Al_2O_3 , etwa 8–10 ml), nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalein bei Zimmertemperatur mit 0,1 n Natronlauge bis zur Rosafärbung des Indikators titriert, kurz zum Sieden erhitzt und wiederum 0,1 n Natronlauge bis zur bleibenden Rosafärbung zugefügt.

Berechnung der Analysenergebnisse

a = Verbrauch in ml an 0,1 n Natronlauge für die Bestimmung der freien Säure
b = Verbrauch in ml an 0,1 n Schwefelsäure für die Bestimmung des Säureunterschusses
c = Verbrauch in ml an 0,1 n Natronlauge für die Bestimmung der Gesamtsäure.

1) Saure Verbindungen

$$(c-b) \cdot 1,699 = \text{mg } \text{Al}_2\text{O}_3$$
$$(c-b) \cdot 0,899 = \text{mg Al}$$

2) Basische Verbindungen

$$(c+a) \cdot 1,699 = \text{mg } \text{Al}_2\text{O}_3$$
$$(c+a) \cdot 0,899 = \text{mg Al}$$

Beleganalysen: Durch Lösen von 99,99 proz. Aluminium in Schwefelsäure wird die Testlösung hergestellt. 20 ml der Lösung enthalten 100,0 mg Al_2O_3 .

1) Freie Säure:

Aluminiumsalzlösung in ml	20	50
Verbrauch ml 0,1 n NaOH	9,55	23,85
Freie Säure in % H_2SO_4	6,8	6,8

2) Al-Bestimmung:

Al-Lösung in ml	20	20	20	20	20
Zugabe ml 0,1 n LiCl-Lösung	20	20	20	20	20
Verbrauch ml 0,1 n NaOH					
für Gesamtsäure	71,55	71,15	71,90	71,30	71,30
Verbrauch ml 0,1 n NaOH					
für gebundene Säure	62,00	61,60	62,35	61,75	61,75
% Al_2O_3	100,0	99,4	100,6	99,6	99,6
Fehler in %	0,0	-0,6	+0,6	-0,4	-0,4

Die Einzelwerte schwanken um $\pm 0,6\%$; der Mittelwert weicht vom theoretischen um 0,2% ab. Da 4–5 Titrationen der Gesamtsäure einschließlich einer Bestimmung der freien Säure nur wenig Zeit benötigen, empfiehlt sich bei höheren Ansprüchen die Durchführung mehrerer Titrationen zur Ermittlung der Gesamtsäure.

Weitere Beleganalysen: Das neue Verfahren wird seit einigen Monaten von Herrn Direktor Dr. Otto Beck in den Tonerdebetrieben der Firma Gebr. Vossen u. Co. K.-G., Aschen, mit Erfolg angewandt. Von zahlreichen Betriebsanalysen seien die folgenden angeführt:

Bezeichnung der Lieferung	% Al_2O_3 durch Titration Mittelwert	% Al_2O_3 gravimetrisch als Al_2O_3	% Al_2O_3 gravimetrisch mit Oxychinolin
KCh	16,80	16,85	16,73
KCh	17,36	17,50	17,35
G	17,27	17,23	17,19
KCh	17,50	17,51	17,46

Eingeg. am 15. Februar 1950.

[A 246]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Stuttgart

Chemisches Kolloquium am 1. März 1950

H. SCHÄFER, Stuttgart: Anorganische Subverbindungen.

Wie aus der Gleichung für die Bildungsaaffinität einer chemischen Verbindung $\text{Al} = \text{Wp} - \text{T} \cdot \Delta S$ hervorgeht, spielt mit steigender Temperatur das Entropieglied eine immer größere Rolle. Man kann daher häufig Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig sind, bei hoher Temperatur in thermodynamisch stabiler Form erhalten. Wegen der Entropievermehrung beim Zerfall komplizierterer Moleküle müssen einfache Moleküle – Subverbindungen – bei hoher Temperatur eine größere Existenzwahrscheinlichkeit besitzen. Der Vortrag behandelte vor allem solche Subverbindungen, die bei hoher Temperatur beständig, bei niedriger Temperatur aber thermodynamisch instabil sind.

Derartige Verbindungen sind offenbar die Subhalogenide der Erdalkalimetalle, die bei der Schmelzflußelektrolyse der Erdalkali-

chloride und bei der Darstellung seltener Metalle bedeutsam sind. Ihre Bildungsweise und ihre Eigenschaften wurden besprochen.

Beachtenswert sind auch die leichtflüchtigen Phasen in den Systemen Ti/S, Ti/O und V/O. Zur Deutung dieser Verflüchtigungserscheinungen wurden erörtert: 1) Die Disproportionierung einer gasförmigen Verbindung in das metallreiche Kondensat und eine flüchtige Verbindung höherer Oxydationsstufe. Solche Verhältnisse findet man z. B. auch bei den Niobchloriden. 2) Das Auftreten einer „konstant siedenden Phase“ im Zusammenhang mit der Nichtgültigkeit der Gesetze der idealen Mischungen.

Von den Subverbindungen in den Gruppen des Bors und des Kohlenstoffes sind praktisch wichtig die des Aluminiums, das Zinnmonoxyd und das Siliciummonoxyd. Die technischen Prozesse, bei denen SiO als Reaktionspartner auftritt, wurden besprochen und die vom SiO bisher vorliegenden thermochemischen Daten erörtert, insbes. die Bildungswärme im festen und im gasförmigen Zustande, ferner die Normalentropie und die Molekülgröße des gasförmigen Siliciummonoxyds. H. S. [VB 179]