

345. Friedrich L. Hahn: Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie¹⁾.

I. G. Leimbach: Die Fällung des Aluminiums durch Thiosulfat und seine Trennung vom Eisen. II. H. Windisch: Das Altern maßanalytischer Thiosulfat-Lösungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. September 1922.)

I.

Während Ammoniak aus Aluminiumlösungen schleimiges Hydroxyd fällt, das schlecht zu filtrieren und auszuwaschen ist, erzeugen bekanntlich Reagenzien, die zwar nicht alkalisch reagieren, aber Wasserstoff-Ionen zu binden vermögen, körnige, leicht filtrierbare Fällungen. Von den hierfür vorgeschlagenen Reagenzien ist Jodid-Jodat²⁾ recht teuer, reines Ammoniumnitrit³⁾ etwas schwer zugänglich. Thiosulfat⁴⁾ jedoch wirkt für diesen Zweck besonders verlockend, auch weil es eine sehr schöne Trennung von Aluminium und Eisen zu ermöglichen scheint. Es wird nämlich Eisen infolge von Reduktion zu Eisen(II)-salz nicht mitgefällt. Hier findet sich aber in den Arbeitsvorschriften ein Widerspruch. Es wird allgemein angegeben, daß durch Zugabe von Thiosulfat und Verkochen der schwefligen Säure die Fällung des Aluminiums nicht vollständig wird, sondern daß man zuletzt etwas Ammoniak zugeben muß. Bei Gegenwart von Eisen ist dies aber nicht möglich, weil das Eisen sonst zum Teil mit in den Niederschlag geht. Danach muß die Trennung stets unvollkommen bleiben. Es lag nun der Gedanke nahe, zur Vervollständigung der Aluminiumfällung solche ganz schwachen Basen zuzugeben, die wie bekannt, zwar die mehrwertigen, aber nicht die zweiwertigen

¹⁾ Wohl auf keinem Gebiet der Chemie sind in Schrifttum und Lehrbüchern so viele einander widersprechende Angaben veröffentlicht worden, wie bei analytischen Vorschriften. Zum Teil mag das daran liegen, daß ausführliche analytische Arbeiten erfahrungsgemäß nur von wenigen gelesen werden. Es sollen daher einige besonders auffällige und allgemein interessante Widersprüche hier ganz kurz klargestellt werden, während die ausführliche Wiedergabe der Versuchsergebnisse an anderer Stelle erfolgen wird.

²⁾ A. Stock, B. 33, 548 [1900].

³⁾ E. Schirm, Ch. Z. 1909, 1877.

⁴⁾ Cancel, C. r. 46, 987 [1864]; Gibbs, Fr. 3, 391 [1864]; W. D. Treadwell, Schweiz. Chem. Ztg. 2, 59 [1918].

Metalle aus ihren Lösungen zu fällen vermögen, wie z.B. Anilin, Phenyl-hydrazin¹⁾ usw. Der Versuch ergab in der Tat, daß auch unter den Bedingungen dieser Trennung Eisen bei Zusatz solcher Basen nicht mitgefällt wird; als aber die Fällungsbedingungen absichtlich in ziemlich weiten Grenzen verändert wurden, zeigte es sich, daß gut stimmende Werte für Aluminium bei einer ganz bestimmten, kaum mit Sicherheit einzuhaltenden Arbeitsweise erhalten werden und auch hierbei nur auf Ausgleich zweier entgegengesetzt wirkender Fehlerquellen beruhen. Kocht man nämlich, wie vorgeschrieben, die mit Thiosulfat versetzte Aluminiumlösung, bis der Geruch nach schwefeliger Säure verschwindet, so läßt sich ein Teil des noch in Lösung gebliebenen Aluminiums selbst durch Ammoniak nicht mehr ausfällen. Offenbar haben sich irgend welche durch Ammoniak nur schwer zersetzbare Komplexsalze gebildet²⁾. Der Teil des Aluminiums aber, der schließlich doch durch die Basen aus der Lösung gefällt wird, ist schleimig und nimmt Alkali aus der Lösung mit³⁾. Kocht man daher nach Zusatz des Thiosulfats nur einmal kurz auf, so daß ziemlich viel Aluminium noch in Lösung und sehr wenig davon komplex gebunden ist, und fällt nun mit Basen nach, so nimmt der jetzt noch ausfallende Aluminiumanteil gerade so viel Alkali mit, wie dem noch in Lösung bleibenden entspricht. In allen Fällen konnte aber im Filtrat mit der Atackschen Probe⁴⁾ Aluminium in merklichen Mengen nachgewiesen werden. Das Ergebnis ist danach wie folgt zusammenzufassen:

Nach der bisher üblichen Vorschrift wird Aluminium durch Thiosulfat nur ganz unvollständig gefällt. Nahezu vollständig wird die Fällung, wenn man kurz aufkocht und dann den Rest durch Basen fällt. Verwendet man hierzu ganz schwache Basen, am besten Phenyl-hydrazin, so kann auch eine fast vollständige Trennung von Eisen bewirkt werden.

¹⁾ vergl. E. T. Allen, C. 1903, 1376; Campbell und Heß, C. 1899, II 631.

²⁾ Aluminium bildet recht beständige Komplexsalze mit Oxalsäure. Rosenheim, Z. a. Ch. 11, 187 [1896]. Mit der Beobachtung und ihrer Deutung steht in gutem Einklang, daß Chrom durch Thiosulfat nur ganz unvollständig gefällt wird; es neigt weit stärker als Aluminium zur Komplexbildung.

³⁾ Das geglühte Aluminiumoxyd rötet Phenol-phthalein stark, wenn es mit einem Tropfen Wasser befeuchtet wird.

⁴⁾ C. 1916, I 594.

Versuchszahlen.

Reinstes krystallisiertes Aluminiumsulfat wurde zu etwa $\frac{1}{10}$ -molaren Lösungen gelöst und der Gehalt durch Fällen mit Ammoniak in einer Gold-Platin-Schale ermittelt; die Niederschläge wurden im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Fällung mit Thiosulfat.

A. Die Gesamtlösungsmenge betrug rd. 200 ccm. Es wurden auf 1 Mol Aluminium etwa 9 Mol Thiosulfat zugegeben, 1 Stde. auf $90-95^{\circ}$ erwärmt und dann mit den Basen nachgefällt. Statt 0.1062 g Al_2O_3 wurden erhalten 0.0932—0.1039 g.

B. Bei Anwendung von 6 Mol Thiosulfat auf 1 Mol Aluminium und Zusatz einer Messerspitze Chlorammonium vor der Basenzugabe wurden gefunden

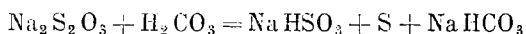
mit Ammoniak	0.1060, .. 61, .. 53,
mit Ammoniumcarbonat . . .	0.1065, .. 58, .. 65, .. 66, .. 60, .. 64,
mit Phenyl-hydrazin	0.1061, .. 58, .. 59, .. 61.

Wurde länger oder kürzer erhitzt, schwächer erhitzt oder gekocht, so wurden wieder durchaus unbefriedigende Werte erhalten (ebenso, wenn die Thiosulfatmenge weiter vermindert wurde).

C. Bedingungen wie unter B., nur wurde das Schwefeldioxyd durch Kochen vertrieben. Die Lösung sollte 0.1048 g Al_2O_3 geben. Erhalten wurden mit Phenyl-hydrazin 0.1060 g und mit Ammoniumcarbonat 0.1067 g und 0.1075 g. Die Filtrate der beiden letzten Fällungen wurden mit Perhydrol oxydiert, in einer Platin-Schale eingedunstet und nach Atack auf Aluminium geprüft. Sie enthielten 2.1—2.5 bzw. 1.3—1.7 mg Aluminium, obwohl die Niederschläge schon 1.9 bzw. 2.7 mg zu schwer waren.

II.

Es ist bekannt, daß Thiosulfat-Lösungen in der ersten Zeit nach dem Ansetzen ihren Wirkungswert allmählich vergrößern, nach etwa 14 Tagen ihn unverändert beibehalten. Die Deutung aber, die dieser Erscheinung gegeben wird, erscheint durchaus unglauhaft. Es soll nämlich die im Wasser enthaltene Kohlensäure aus dem Thiosulfat Bicarbonat und freie Thio-schwefelsäure bilden und diese in Schwefel und schweflige Säure zerfallen¹⁾. Da diese mehr Jod verbraucht als das Thiosulfat, aus dem sie entstand, wäre das Stärkerwerden der Lösung erklärt, nur ist dabei übersehen, daß Bicarbonat neben schwefliger Säure kaum beständig sein dürfte. Selbst wenn man die eher denkbare Reaktion:



betrachtet, erkennt man, daß durch sie die anfangs vorhandene

¹⁾ Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. II, S. 550 (9. Aufl., 1921).

Wasserstoff-ionen-Konzentration nicht vermindert wird, so daß auch sie nicht zu einem Stillstand, sondern zu einer fortschreitenden Zersetzung der Lösung führen müßte. Da das gewöhnliche Wasser aber in der Tat stets merklich sauer reagiert, waren die beiden Teile der Angabe getrennt nachzuprüfen: 1. Ist wirklich der Wasserstoff-ionen-Gehalt an der anfänglichen Veränderung der Thiosulfat-Lösungen schuld? 2. Beruht die Veränderung auf einer Sulfithildung?

Für die Richtigkeit des ersten Teils spricht schon eine Angabe von Bruhns¹⁾, daß kleine Mengen von Alkali Thiosulfat-Lösungen sofort haltbar machen. Zur Nachprüfung wurden $n_{/50}$ -Thiosulfat-Lösungen hergestellt unter Zusatz von CO_2 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 und NaOH und die Veränderung ihres Wirkungswertes beobachtet. Setzt man den Wert unmittelbar nach der Herstellung gleich 1, so ergibt sich Folgendes:

Alter in Tagen	Wirkungswert bei einem Gehalt von					
	CO_2 halb-gesättigt	dest. Wasser	$n_{/100}$ - NaHCO_3	$n_{/100}$ - $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$	$n_{/100}$ - NaOH	$n_{/50000}$ - $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$
0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
10	1.0064	1.0113	1.0032	1.0080	1.0064	1.0000
17	1.0665	1.0410	1.0338	1.0303	1.0303	1.0000
23	1.0857	1.0740	1.0430	1.0410	1.0446	1.0000
31	1.1015	1.0855	1.0430	1.0410	1.0446	1.0000
51	1.1015	1.0855	1.0430	1.0410	1.0446	1.0000

Diese Zahlen, die nur eine von mehreren vollkommen entsprechend verlaufenen Versuchsreihen wiedergeben, zeigen, daß saure Lösungen sich recht stark verändern, alkalische sich erheblich besser halten und solche Lösungen, die einen ganz geringen Alkali-Zusatz erhalten haben, also praktisch neutral sind, von Anfang an unverändert bleiben. In allen Fällen aber kommt die Veränderung nach einiger Zeit zum Stillstand.

Daß sich aber auch in stark veränderten Lösungen kein Sulfithildung gebildet hatte, konnte auf folgende Weise nachgewiesen werden: Bei der Oxydation von Thiosulfat durch Jod bleibt die Lösung neutral, bei der Reaktion von Jod mit Sulfithildung wird Säure gebildet. Da diese aus Jodid-Jodat-Gemischen Jod frei macht, muß eine sulfithaltige Thiosulfat-Lösung bei Jodat-Zusatz weniger Jod verbrauchen als ohne Jodat, eine von Sulfithildung freie Lösung in beiden Fällen gleich viel. Es wurde nun festgestellt,

¹⁾ Ch. Z. 1916, 985.

daß man in 25 ccm bei n_{10} -Lösungen 1 Mol. Bisulfit auf 2000 Mol. Thiosulfat, bei n_{50} -Lösungen 1 Mol. auf 500 Mol. noch sicher nachweisen kann¹⁾. Der Zunahme des Wirkungswertes nach hätten die gealterten Thiosulfat-Lösungen das 20—50-fache dieses Betrages enthalten müssen; sie verbrauchten aber ohne und mit Jodat-Zusatz stets die gleiche Menge Jod. Das Stärkerwerden beruht also sicher nicht auf einer Sulfitbildung.

Durch Prüfen mit Nitroprussidnatrium konnte ebenso festgestellt werden, daß sich kein Sulfid gebildet hat, da die Mengen Sulfid, die der beobachteten Verstärkung entsprechen würden, auch 20—60-mal größer sind als die leicht nachweisbaren, und da keine der gealterten Lösungen mit Nitroprussidnatrium reagierte.

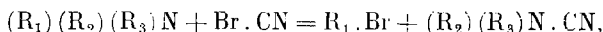
Ergebnis: Ein ganz geringer Alkali-Zusatz bewirkt, daß Thiosulfat-Lösungen sich vom ersten Tag an unverändert halten; die Veränderung, die sie sonst erleiden, scheint daher tatsächlich von der schwach sauren Reaktion des destillierten Wassers herzurühren. Sie beruht aber sicher weder auf einer Bildung von Sulfit noch von Sulfid.

346. Julius v. Braun und Josef Weismantel: Entalkylierung gemischter sekundärer Basen durch Chlorphosphor.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. September 1922.)

In dem Komplex von Arbeiten, die der eine von uns im wesentlichen in den Jahren 1901—1909 ausgeführt hat und welche die Frage des Abbaues offener und cyclischer tertiärer Basen zu sekundären Basen, primären Basen und schließlich zu Ammoniak zum Gegenstand haben²⁾, war noch eine Frage ungeklärt geblieben. Während für die Reaktion:



die Reihenfolge, in welcher die Kohlenwasserstoff-Reste verschiedener Art und Größe in bezug auf die Leichtigkeit ihrer Abspaltung vom Stickstoff zu ordnen sind, ermittelt worden war, so daß bei gemischten tertiären Basen der Reaktionsverlauf mit Bromcyan vorausgesagt werden kann, war für die Reaktion:

¹⁾ Alkalische Lösungen werden mit einem kleinen Überschuß von Magnesiumsulfat versetzt und das Filtrat geprüft.

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung in der Festschrift O. Wallach (Göttingen 1909, Vandenhoeck und Ruprecht), S. 313—386.