

# Beiträge zur Gewichtsanalyse mit der Mikrowaage von Kuhlmann.

Von **A. Benedetti-Pichler**.

(Aus dem Laboratorium für allgem. Chemie an der Techn. Hochschule in Graz.)

(Eingelangt am 3. Juli 1929.)

## 1. Über das Trocknen der Niederschläge.

Im hiesigen Institut wird zur Niederschlagsbehandlung beim Arbeiten mit der mikrochemischen Waage von WILH. H. F. KUHLMANN fast ausschließlich das Filterstäbchen von F. EMICH benutzt. Die Fällung erfolgt bekanntlich<sup>1)</sup> in einem Mikrobecher, die Lösung und die Waschflüssigkeiten werden durch den Tauchfilter, das Filter- oder Saugstäbchen, abgezogen. Der gewaschene Niederschlag befindet sich schließlich zum Teil auf der Filterschicht des Stäbchens, nicht unbeträchtliche Mengen bleiben auch häufig im Becher zurück. Becher und Stäbchen werden mit dem Niederschlag zusammen getrocknet und gewogen. Das Trocknen erfolgte bis vor kurzem in einem gewöhnlichen Trockenschrank, obschon Professor Dr. F. EMICH bereits vor Jahren empfahl, es in einem Glasrohr unter Durchsaugen von Luft vorzunehmen.

Der Versuch bewies mir nun, daß die letzterwähnte Trockenmethode außerordentlich vorteilhaft ist. Das Trocknen erfolgt in sehr kurzer Zeit, die Apparate sind vor Staub geschützt und außerdem kann das Trocknen ohne jede Änderung der Apparatur in jedem beliebigen Gasstrom erfolgen. Die Abb. zeigt die Trockenvorrichtung<sup>2)</sup>, die sich nun seit einem halben Jahre bei den verschiedensten Bestimmungen bewährt hat. Das Trockenrohr T wird in dem mit Gas geheizten Aluminiumblock, der dem Regenerierungsblock von F. PREGL<sup>3)</sup> nachgebildet ist, durch die beiden Korke<sup>4)</sup> K gehalten. Die beiden Korke werden beim Einlegen des

<sup>1)</sup> F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum. S. 63. München 1924; Lehrbuch der Mikrochemie. S. 84. München 1926.

<sup>2)</sup> Die Trockenvorrichtung kann vom Mechaniker K. SCHMITT, Graz, Lessingstraße 25, bezogen werden.

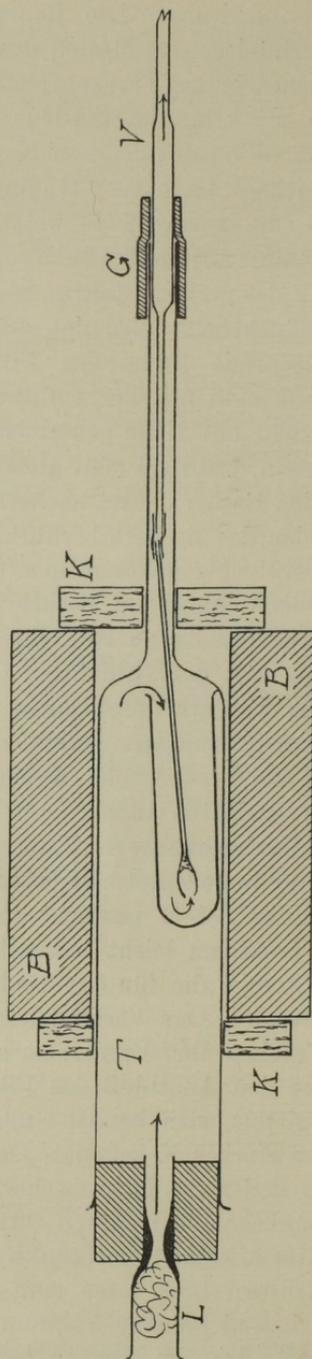
<sup>3)</sup> F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1923.

<sup>4)</sup> Vergl. auch hierzu die Befestigung des F. PREGL'schen Mikroexsiccatoren im Regenerierungsblock.

Rohres an den Block angedrückt. Die Reibung an den Seitenwänden des Blockes verhindert das Rollen des Trockenrohres.

Um Becher und Stäbchen in das Trockenrohr einzuführen, nimmt man letzteres aus dem Block heraus und legt es auf den Arbeitstisch. Je eine ebene Fläche an den Korken K gibt auch in diesem Falle dem Rohr eine sichere Lage. Der Gummistopfen bei L wird entfernt und das Verbindungsrohr V so weit in das Trockenrohr eingeschoben, daß das normalerweise im Trockenrohr befindliche Ende aus der Mündung des weiten Rohres bei L herausragt. Mit Hilfe eines Gummischläuchchens wird das aus der Mündung des Mikrobeckers herausstehende Ende des Filterstäbchens abgeschlossen. Dann ergreift man mit der rechten Hand das Verbindungsrohr bei V und zieht mit Hilfe desselben das Filterstäbchen in das Trockenrohr hinein, während man gleichzeitig mit den Fingern der linken Hand den Becher derart nachschiebt, daß das Saugstäbchen stets den Boden des Beckers berührt. Die mit der Innenseite des Beckers in Berührung gekommenen Teile des Filterstäbchens müssen selbstredend immer im Becher belassen werden, da man sonst Niederschlagsverluste zu befürchten hätte. Schließlich führt man den Stopfen mit dem Luftfilter L ein und setzt die Vakuumpumpe, mit der V stets durch einen Schlauch von 2 mm Innen- und 4 mm Außendurchmesser verbunden ist, in Tätigkeit. Dann erst bringt man das Trockenrohr in den auf die gewünschte Trocknungstemperatur erhitzten Block.

Der Weg, den der durchgesaugte Luftstrom nimmt, ist in der Abbildung durch Pfeile angedeutet. Selbstverständlich muß die Gummischlauchverbindung bei G gasdicht sein. Damit das Verbindungsrohr V aber trotzdem leicht beweglich bleibt, besitzt es nur über eine kurze Strecke die für das Dichthalten der Verbindung G erforderliche Weite. Das Verbindungsrohr muß natürlich länger sein als das Trockenrohr. Ferner ist erforderlich, daß das Schlauchstück, welches den Anschluß des Filterstäbchens an das Verbindungsrohr vermittelt, sich bereits außerhalb des erhitzten Rohrteiles jenseits des Korkes K befindet. Da der Kopf des Stäbchens gleichzeitig den Boden des Mikrobeckers berühren soll, muß der Stiel der Filterstäbchen wenigstens 90 mm lang genommen werden. In das Luftfilter L kommt ein Bausch langfaseriger Watte. Das Lumen des Luftfilterrohres lasse man nur auf etwa 1 mm zusammenfallen. Ein irgend höheres Vakuum ist im Trocknungsraum nicht vorteilhaft. Die im Becher befindlichen Reste der



Waschflüssigkeit verdampfen dann zu rasch und man erhält unerwünschte Kondensate an allen kalt gehaltenen Teilen des Trockenrohres. Will man im späteren Verlauf des Trocknens das Vakuum verstärken, so kann dies jederzeit erfolgen, indem man in die äußere Mündung des Luftfilters einen Stopfen mit einer feinen Kapillare einsetzt. In ähnlicher Weise kann auch die Verbindung mit einer geeigneten Gasquelle erfolgen, wenn die Trocknung nicht in Luft, sondern in einem anderen Gase vorgenommen werden soll.

## 2. Bestimmung des Aluminiums.

Die gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Aluminiummengen bot vor der Entdeckung der hervorragenden Eignung der 8-Oxychinolinverbindung<sup>5)</sup> als Wägungsform beträchtliche Schwierigkeiten. Zwar war es J. DONAU<sup>6)</sup> bereits im Jahre 1911 gelungen, das Aluminium als Aluminiumoxyd zur Wägung zu bringen. J. DONAU sammelte das Oxydhydrat in einem kleinen Filterschälchen aus Platinfolie. Der zunächst gut getrocknete Niederschlag konnte in den leichten Schälchen heftig geglüht werden. Da ferner zur Wägung NERNST-Waagen benutzt wurden, deren Gehäuse gut abgedichtet und mit Trockenmitteln beschickt war, konnte auch der Absorption von Wasserdampf durch das geglühte Aluminiumoxyd begegnet werden.

Als nun der Verfasser vor mehreren Jahren den Versuch unternahm, unter Benutzung der KUHLMANN-Waage die Bestimmung des Aluminiums durch Wägung des Oxydes durchzuführen, wurden zunächst ganz unbrauchbare Resultate erhalten. Eine Nachprüfung des entsprechenden Makroverfahrens (das Hydroxyd wurde stets aus sulfathaltigen Lösungen ausgefällt) führte zu den folgenden Feststellungen<sup>7)</sup>:

1. Durch andauerndes Erhitzen eines Aluminiumoxydhydratniederschlags auf Gelbglut erhält man nie reines Aluminiumoxyd. Das Glühprodukt ist stark hygroskopisch und enthält bekanntlich, falls die Fällung aus sulfathaltiger Lösung erfolgte, auch stets Schwefelsäure. Erst durch Erhitzen auf beginnende Weißglut wird ein Oxyd erhalten, das nur mehr wenig hygroskopisch ist und keine

<sup>5)</sup> B. BERG, Ztschrft. f. analyt. Chem., 71, 369 (1927); F. L. HAHN und K. VIEWEG, ebenda, Seite 122.

<sup>6)</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 1115 (1911).

<sup>7)</sup> Man sehe hierzu noch die Arbeiten von: F. L. HAHN mit H. BRUNEE, Ztschrft. f. analyt. Chem., 71, 125 (1927), und G. JANDER u. O. RUPERTI, Ztschrft. f. anorgan. Chem., 153, 253 (1926).

Schwefelsäure mehr enthält. Doch auch dieses Oxyd enthält, wenn man es nicht in gut verschlossenen Gefäßen zur Wägung bringt, stets etwa 0,5% Wasser. Dieser Wassergehalt des zur Wägung gelangenden Oxydes gleicht vermutlich in vielen Fällen die Aluminiumverluste zufolge der Löslichkeit des Oxydhydrates in ammoniakalischen Flüssigkeiten aus.

2. Ferrioxyd wird bereits durch Erhitzen des Oxydhydrates auf Gelbglut gewichtskonstant erhalten. Erhitzt man es in einem offenen Platintiegel vor dem Gebläse zur beginnenden Weißglut, so tritt keine feststellbare Reduktion des Ferrioxyses ein. Man ist also berechtigt, auch Gemische von Aluminium und Ferrioxyd vor dem Gebläse bis zur beginnenden Weißglut zu erhitzen. Enthält das Oxydgemisch mindestens 50% Ferrioxyd, so erhält man aber auch bereits bei zweistündigem Erhitzen auf Gelbglut Gewichtskonstanz. Die so erhaltenen Oxyde sind nur mehr wenig hygroskopisch, doch besitzen sie noch um etwa 1% zu hohes Gewicht.

3. Nach WYNKOOP und SCHIRM gefälltes Aluminiumoxydhydrat verhält sich beim Glühen ebenso wie das mit Ammoniak gefällte Hydrat.

Da nun jedes Gefäßmaterial beim Erhitzen auf beginnende Weißglut merkliche Gewichtsabnahmen zeigt, blieb nur der Weg offen, vor Ausfällung des Aluminiumhydroxydes eine bekannte Menge Eisen zuzusetzen und das Gemisch der Oxydhydrate nach zweistündigem Erhitzen auf Gelbglut zur Wägung zu bringen<sup>8)</sup>. Doch läßt auch dieses Verfahren gute Resultate nicht erwarten, wie aus dem oben unter „2.“ Gesagtem hervorgeht. Daher wurde versucht, die Bestimmung des Aluminiums durch Wägung des Innerkomplexsalzes mit 8-Oxychinolin auf den Mikromaßstab zu übertragen. Dabei waren vorzügliche Resultate zu erwarten, da diese Wägungsform nur 5,87% Aluminium (11,10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthält, mithin Wägefehler bei irgend größeren Aluminiummengen nicht mehr ins Gewicht fallen.

Bei einigen orientierenden Versuchen mit größeren Einwagen konnte zunächst festgestellt werden, daß man stets zu wenig Aluminium findet, wenn man den Niederschlag nach F. L. HAHN und K. VIEWEG<sup>9)</sup> mit Normal-Essigsäure, bezw. verdünnterer Essigsäure wäscht. Das Komplexsalz ist darin merklich löslich, was verständlich ist, da die n-Essigsäure eine höhere Wasserstoffionenkonzentration besitzt als die mit Azetat im Überschuß versetzte Lösung, aus der das Komplexsalz quantitativ ausfällt.

Die weiteren Versuche wurden in Anlehnung an eine von I. M. KOLTHOFF und E. B. SANDELL<sup>10)</sup> gegebene Vorschrift für die

<sup>8)</sup> Vergl. F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie. S. 165. München 1926.

<sup>9)</sup> Ztschrift. f. analyt. Chem., 71, 124 (1927).

<sup>10)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc., 50, 1900 (1928).

Trennung von Aluminium und Beryllium mit Hilfe von 8-Oxychinolin ausgeführt. Zur Herstellung des „Oxinreagens“ verreibt man 5 g 8-Oxychinolin (C. A. F. Kahlbaum, Berlin) mit 12 g Eisessig und setzt dann 83 g Wasser zu, wobei (eventuell nach gelindem Erwärmen) vollständige Auflösung eintritt. Ferner stellt man durch Auflösen von 154 g Ammoniumazetat in Wasser und Auffüllen auf einen Liter eine 2-n-Ammonazetatlösung her.

Für eine Makrobestimmung wägt man am besten nur so viel Substanz ein, daß maximal 0,1 g Aluminiumoxyd zur Ausfällung gelangen. Die schwach mineralisierende Lösung wird auf etwa 150 ccm verdünnt und je 0,05 g enthaltenem Aluminiumoxyd mit 15 ccm „Oxinreagens“ versetzt. Dann erhitzt man die Lösung zum Sieden, bringt sie auf ein kochendes Wasserbad und versetzt hier unter Umrühren mit dem Glasstab tropfenweise mit der 2-n-Ammonazetatlösung. Sobald eine Trübung bestehen bleibt, hält man mit dem weiteren Reagenszusatz so lange ein, bis die Fällung kristallinisch erscheint, was meist nach einer Minute eintritt. Nun werden langsam weitere 25 ccm der Ammonazetatlösung pro 0,05 g Aluminiumoxyd zugesetzt, worauf man die Fällung noch zehn Minuten auf dem siedenden Wasserbad stehen läßt. Der Niederschlag erscheint schließlich grobkristallinisch und rein gelb (Spuren von Eisen verraten sich dadurch, daß sie der Fällung eine schmutzig-graugelbe Färbung erteilen). Endlich wird die heiße Lösung durch einen Glasfildertiegel (Schott & Gen., Jena) 1G4 filtriert<sup>11)</sup>. Der Niederschlag wird am besten mit Hilfe des Filtrates quantitativ in den Fildertiegel übergeführt. Dann erst wäscht man den Niederschlag im Tiegel, indem man das Vakuum aufhebt, 10 ccm heißes Wasser in den Fildertiegel einbringt, mit einem Glasstab den Niederschlag mit dem Waschwasser gut verrührt und dann wieder trocken saugt. In gleicher Weise wird das Waschen viermal mit je 5 ccm kaltem Wasser wiederholt. Selbstverständlich ist bei Gelegenheit des letzten Waschens der benutzte Glasstab in den Tiegel hinein abzuspülen; festhaftende Niederschlagsteile werden unter Benutzung eines Gummiwischers losgelöst. Nach dreibis vierstündigem Trocknen bei 140° C ist der Niederschlag gewichtskonstant. Ich fand auf die beschriebene Weise in Proben von je 0,5 g Kaliumalaun: 10,78, 10,74, 10,68 und 10,76% Aluminiumoxyd (Theorie: 10,77%). Wurde nach F. L. HAHN und K. VIEWEG mit stark verdünnter Essigsäure gewaschen, so erhielt ich Zahlen, wie: 10,28, 10,42 und 10,68% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dabei kamen aber insgesamt nicht mehr als 20 ccm Waschflüssigkeit je Analyse zur Verwendung.

Entsprechend der beschriebenen Makroarbeitsweise wurde auch bei den Mikroversuchen vorgegangen. 1 bis 6 mg Kaliumalaun (entsprechend 0,1 bis 0,6 mg Aluminiumoxyd) wurden in den Mikrobecher eingewogen, in etwa 1 ccm Wasser gelöst, mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure und 0,3 ccm „Oxinreagens“ versetzt. Dann wurde auf dem siedenden Wasserbade mit 2-n-Ammonazetat erst tropfenweise bis zur ersten bleibenden

<sup>11)</sup> Es könnte auch mit einem Makrofilterstäbchen gearbeitet werden. Vergleiche H. HAUSLER, Ztschrift. f. analyt. Chem., 64, 372 (1924).

Trübung und nach einer Minute Wartezeit, innerhalb welcher die Trübung kristallinisch zu werden pflegt, tropfenweise mit noch 0,5 ccm der Azetatlösung versetzt. Alle Volumenangaben sind der Gegenwart von 1 mg Aluminiumoxyd angepaßt; ist mehr Aluminium zugegen, so müssen die Lösungsmengen sinngemäß vergrößert werden. Nach beendeter Fällung läßt man noch zehn Minuten auf dem siedenden Wasserbade stehen. Dann wird die über dem nun grobkristallinisch gewordenen Niederschlag stehende Lösung heiß durch das Filterstäbchen abgezogen und der Niederschlag möglichst trocken gesaugt. Gewaschen wird vier- bis fünfmal mit je etwa 0,25 bis 0,5 ccm heißen Wassers. Asbestfilterstäbchen eignen sich für die Behandlung der Aluminium-Oxychinolinverbindung sehr gut. Das Filtrieren und Auswaschen ist leicht in fünf Minuten zu erledigen. Hernach wird in der oben beschriebenen Trockenvorrichtung unter Durchsaugen von Luft fünf Minuten auf 140° C erhitzt. Danach können Becher und Stäbchen in der üblichen Weise für die Wägung vorbereitet werden. Die Trocknungsdauer wird also durch das Arbeiten mit kleinen Mengen um wenigstens drei Stunden verkürzt.

Im nachstehenden seien einige Analysen in chronologischer Reihenfolge angeführt:

mg KAl (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12 aq:	mg Oxinver- bindung:	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Experimentator:
6,456	6,244	10,74	Verfasser.
4,280	4,155	10,77	E. WIESENBERGER, Graz.
4,317	4,174	10,73	V. FRANGESCH, Mitterberg.
3,387	3,291	10,77	JANET BROWN, London.
2,996	2,920	10,81	MARGIT HEGEDÜS, Budapest.
1,725	1,688	10,86	MARGIT HEGEDÜS, Budapest.
1,922	1,865	10,77	Dr. SRIKANTIA, Bengalore.
4,307	4,200	10,82	Verfasser.
1,990	1,938	10,81	Verfasser.

#### Theorie 10,77

Es ist zu erwarten, daß auf diese Weise eine Trennung von Aluminium und Beryllium<sup>12)</sup> auch mit kleinen Substanzmengen ohne weiteres wird durchgeführt werden können.

Eisensalze werden unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls quantitativ gefällt. Es liegt somit die Möglichkeit vor, durch

<sup>12)</sup> Vergl. hierzu auch M. NIESSNER, Ztschrft. f. analyt. Chem., 76, 135 (1929).

Fällung mit Oxychinolin die „Summe“ von Eisen plus Aluminium zu bestimmen. Das Eisen kann titriert und das Gewicht der entsprechenden Eisen-Oxychinolinverbindung in Abzug gebracht werden. Leider ist dieser Weg vorläufig in der Mikroanalyse nur dann gangbar, wenn wenig Eisen neben viel Aluminium vorhanden ist. Der (schwarze) Eisenniederschlag ist nämlich viel schwieriger zu filtrieren. Und je mehr das Eisen überwiegt, desto unangenehmer wird die Behandlung des Niederschlages auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium. Doch sollen die diesbezüglichen Versuche noch fortgesetzt werden.

---