



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Aluminium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Yttrium, Erbium, Cerium, Neodym, Praseodym, Niob und Tantal.)

Aluminium Al. At.-Gew. = 26.97.

Ordnungszahl 13; Dichte 2.70; Atomvolumen 10;
Schmelzpunkt 658.7°; Normalpotential 1.76; Wertigkeit 3.

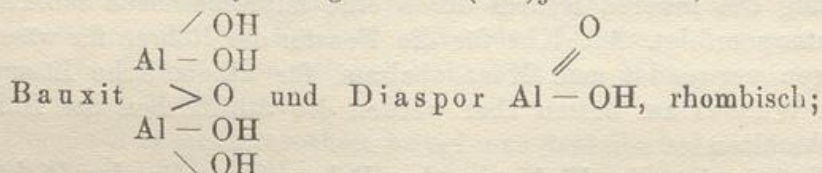
Vorkommen. Das Aluminium ist eines der verbreitetsten Metalle. Es tritt gesteinsbildend auf, besonders in Form von zahlreichen Silikaten, von welchen die Feldspate und Glimmer und ihre Zersetzungsprodukte in erster Linie zu nennen sind.

$(\text{SiO}_2)_3 (\text{AlO}_2)\text{K}$	$(\text{SiO}_2)_2 (\text{AlO}_2)_3 \frac{\text{K}}{\text{H}_2}$	$(\text{SiO}_2)_2 (\text{AlO}_2)_2 \text{H}_2$
Orthoklas	Muskovit	Kaolin
(Feldspat)	(Glimmer)	(Zersetzungsprodukt)

Den unreinen Kaolin nennt man Ton.

Ferner seien erwähnt: die Augite und Hornblenden, welche im wesentlichen aus Erdalkali- und Magnesiumaluminiumsilikaten von variabler Zusammensetzung bestehen. Der monokline Kryolith $(\text{AlF}_6)\text{Na}_3$; Topas $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2 \text{SiO}_4$; der Spinell $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ (Magnesiumaluminat), der regulär und isomorph ist mit Magnetit $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ und Chromit $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; Chrysoberyll $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$; der leicht lösliche Alunit $\text{Al}_3(\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2 \text{K}$; ferner die Hydroxyde

des Aluminiums: Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ monoklin,

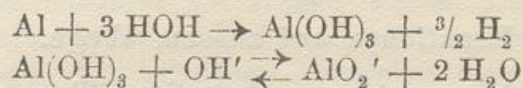


Korund Al_2O_3 , hexagonal rhomboedrisch, isomorph dem Fe_2O_3 und Cr_2O_3 , steht mit seiner Härte 9 nur wenig hinter dem Diamanten zurück. Mit kleinen Mengen von Metalloxyden gefärbt bildet das Aluminiumoxyd geschätzte Edelsteine, so z. B. mit Chromoxyd den roten Rubin, mit Titan und Eisenoxyd gefärbt den blauen Saphir. Als Schmirgel bezeichnet man die mikrokristalline Form des Aluminiumoxyds.

Das Metall ¹⁾ ist silberweiß und bildet farblose dreiwertige Ionen. An feuchter Luft überzieht es sich sofort mit einer dünnen zusammenhängenden Oxydschicht, wodurch das Metall vor weiterem Angriff

¹⁾ Über die Eigenschaften dieses technisch immer wichtiger werdenden Metalls vgl. P. Melchior, Aluminium, 1929.

geschützt wird. Durch Quecksilber oder Salze desselben wird jedoch das Aluminium als Folge der Amalgambildung derart aktiviert, daß es nun von der Feuchtigkeit der Luft rasch angegriffen wird unter Bildung von Hydroxyd. In Salzsäure löst sich das Aluminium leicht, weit schwerer in Schwefelsäure. In konzentrierter Salpetersäure wird das Aluminium durch die Bildung einer Oxydschicht passiv, dagegen wird es von starken Laugen leicht unter Bildung von Aluminat und Entwicklung von Wasserstoff gelöst:

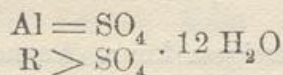


Das Hydroxyd des Aluminiums ist eine schwache Base. Seine Salze werden daher beträchtlich hydrolytisch gespalten, diejenigen mit starken Säuren zeigen infolgedessen deutlich saure Reaktion.

Beim Eindampfen von Aluminiumchloridlösung sind keine Verluste von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu befürchten, wohl aber entweichen beträchtliche Mengen von Salzsäure und es hinterbleibt basisches Salz, das oft erst nach längerer Behandlung mit Säure wieder gelöst wird. Ganz ähnlich verhalten sich auch Aluminiumbromid und -jodid.

Wird eine Aluminiumchloridlösung mit Salzsäure gesättigt, so fällt fast alles Aluminium als $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ aus. Das wasserfreie Aluminiumchlorid AlCl_3 verdampft leicht beim Erhitzen, leitet in geschmolzenem Zustand den Strom nicht und löst sich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, so z. B. in Äther. Durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit entsteht sofort eine Trübung von $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$. Ganz analog verhält sich auch das Bromid. In der wässrigen Lösung sind diese Salze in ihre Ionen gespalten und leiten infolgedessen den Strom. Es ist wahrscheinlich, daß auch das freie Aluminiumion in wässriger Lösung eine Anzahl von festhaftenden Wassermolekülen mit sich führt. Ihre Abtrennung beansprucht nahezu $\frac{2}{3}$ von derjenigen Energie, welche dann noch zur Reduktion des nackten Ions zum Metall erforderlich ist.

Mit den Sulfaten von Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium und Thallium bildet das Aluminiumsulfat die charakteristisch kristallisierenden Alaune. Das sind Doppelsalze von der Formel:



Die Alaune kristallisieren regulär, meist (111) kombiniert mit (100) und (110). Bemerkenswert ist bei diesen Salzen die auffallend große Zunahme ihrer Löslichkeit mit steigender Temperatur, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

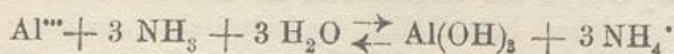
Löslichkeit der Alaune.¹⁾

100 ccm Wasser lösen

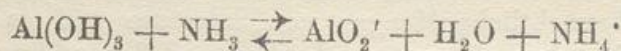
		Thallium- alaun	Kalium- alaun	Ammonium- alaun	Rubidium- alaun	Cäsium- alaun
bei	0°	3.15 g	2.96 g	2.6 g	0.72 g	0.21 g
"	15°	5.38 g	5.04 g	5.5 g	1.27 g	0.35 g
"	100°	—	154.0 g	ca. 110.0 g	140.8 g	22.8 g

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak erzeugt eine gallertartige Fällung von Aluminiumhydroxyd:



In starkem Ammoniak ist Aluminiumhydroxyd infolge von Aluminatbildung merklich löslich:



Je nach der Darstellungsmethode zeigt das gefällte Aluminiumhydroxyd sehr verschiedene Löslichkeit, die erheblich abnimmt beim längeren Stehenlassen oder Erwärmen des feuchten Niederschlages. Man bezeichnet diese Abnahme der Löslichkeit als das Altern des Niederschlages. Mit der Alterung vermindert sich auch die Fähigkeit des Niederschlages, Fremdstoffe zu adsorbieren. Die folgenden Versuche von Willstätter und Kraut²⁾ zeigen die stark differierende Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds bei verschiedener Darstellungsweise.

	1% NaOH	1% HCl	15% HCl
Tonerde A	unlöslich	spurenweise löslich	beim Erwärmen nur teilweise löslich
Tonerde B	leicht löslich	kolloid löslich	beim Erwärmen löslich
Tonerde C	unlöslich	spurenweise löslich	beim Erwärmen löslich

Tonerde A: Mit überschüssigem konz. Ammoniak gefällt und lange erhitzt, Beschaffenheit: plastisch;

Tonerde B: Gefällt wie A, nicht weiter erhitzt. Beschaffenheit: plastisch;

¹⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen.

²⁾ B. 55, 3618 (1922).

Tonerde C: In großer Verdünnung mit Ammoniak gefällt. Beschaffenheit: feinkörnig, pulverig.

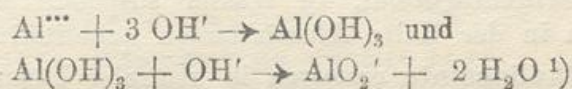
Außer der molekularen Auflösung kann auch eine mehr oder minder haltbare kolloidale Auflösung des Aluminiumhydroxyds erreicht werden, wenn durch chemische Vorgänge dem an sich unlöslichen Aluminiumhydroxyd-Teilchen eine elektrische Ladung übermittelt wird.

Durch Behandeln mit starker Salzsäure möge ein Teilchen, welches aus vielen einfachen Aluminiumhydroxyd-Molekeln besteht, teilweise in Chlorid umgewandelt werden. Beim Übergießen des angeätzten Niederschlages mit Wasser werden Chlorionen gebildet, während Aluminiumatome die äquivalente positive Ladung tragen. Sofern das oder die geladenen Aluminiumatome im Verband des ursprünglichen Teilchens bleiben, werden sie schließlich durch ihre elektrostatische Wirkung auf die Wassermoleküle des Lösungsmittels die kolloidale Auflösung des Niederschlages vermitteln. Es werden sich auf diese Weise positiv geladene Teilchen von Aluminiumhydroxyd bilden.

In ganz analoger Weise kann durch Ätzung eines Aluminiumhydroxyd-Niederschlags mit starken Basen und nachheriger Suspension in Wasser ein durch Aluminat negativ geladenes Hydrosol gebildet werden.

Um eine möglichst vollständige Fällung des Aluminiums als Hydroxyd zu erreichen, muß die Lösung möglichst genau neutralisiert werden. Durch Erhitzen bis an die Siedetemperatur und den Zusatz von neutralen Ammonsalzen begünstigt man die Ausflockung kolloider Teilchen und die Bildung eines sandigen, gut filtrierbaren Niederschlages. Allgemein begünstigen große Kationen die Ausflockung kolloidaler Hydroxyde, da sie bei der Adsorption offenbar eine teilweise Entwässerung der Hydroxyde herbeiführen.

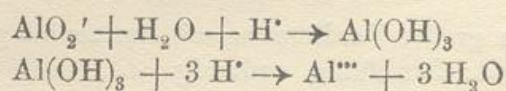
2. Kalium oder Natriumhydroxyd erzeugen dieselbe Fällung wie Ammoniak, die aber im Überschuß des Fällungsmittels vollkommen löslich ist unter Bildung von Alkalialuminat:



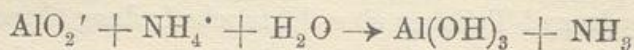
Das Aluminiumhydroxyd verhält sich also hier wie eine Säure.

Versetzt man die Lösung eines Aluminats mit verdünnter Säure, so entsteht zuerst eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, die sich bei weiterem Zusatz löst:

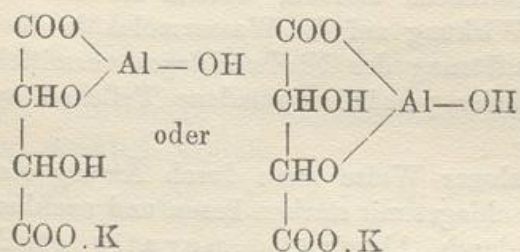
¹⁾ Vgl. Allen und Rogers, Journ. Amer. Ch. Soc. 24, 304 (1900); ferner W. Blum, ibid. 25, 1499 (1913).



Durch Kochen mit NH_4 -Ion werden die Aluminate vollständig zersetzt:



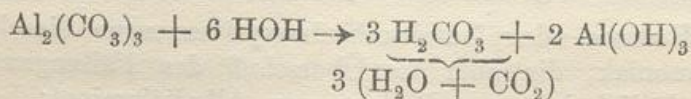
Das Aluminiumhydroxyd löst sich in neutralen weinsäuren Alkalien auf, so daß obige Reagentien bei Anwesenheit von Weinsäure keine Fällung erzeugen. Das Aluminium ist alsdann nicht als Aluminiumion in der Lösung zugegen, sondern als ein komplexes negatives Ion, vielleicht von der Zusammensetzung:¹⁾



Wie die Weinsäure verhalten sich viele andere organische Oxy-säuren und Oxyverbindungen; so die Apfelsäure, Zitronensäure, Zuckerarten, Stärke etc.

3. Schwefelammonium erzeugt eine Fällung von Hydroxyd, weil das Sulfid durch Wasser quantitativ hydrolytisch gespalten wird.

4. Alkalikarbonate fallen ebenfalls Aluminiumhydroxyd infolge der Hydrolyse:



5. Bariumkarbonat. In Wasser suspendiertes Bariumkarbonat fällt schon in der Kälte Aluminiumion quantitativ als Hydroxyd.

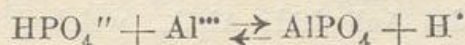
6. Alkaliacetate erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung. Beim Kochen der Lösung fällt ein sehr voluminöser Niederschlag von basischem Aluminiumacetat aus. Die Fällung ist jedoch nicht quantitativ.

Läßt man die Lösung erkalten, so löst sich das basische Acetat wieder auf. Die Reaktion ist reversibel und wird durch

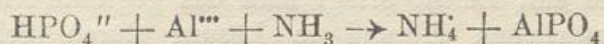
¹⁾ Vgl. Jos. Hannus u. O. Quadrat, Zeitschr. f. anorg. Ch. 63, 314 (1909).

Verdünnen der Lösung und Anwendung höherer Temperatur im Sinne der Fällung begünstigt.

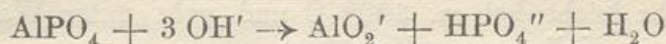
7. Alkaliphosphate (Na_2HPO_4) geben eine gallertartige Fällung von Aluminiumphosphat:



und wenn man bei der Fällung mit Ammoniak neutralisiert:



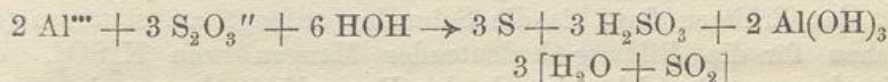
Das Aluminiumphosphat ist löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Ca, Sr, Ba, Mg), aber leicht löslich in Laugen unter Bildung von Aluminat:



Aus der Lösung kann das Phosphation z. B. mit Bariumion gefällt werden, während das Aluminat in Lösung bleibt.

Durch Kochen der alkalischen Lösung mit neutralen Ammonsalzen wird die Hydrolyse des Aluminations begünstigt und schließlich basisches Aluminiumphosphat gefällt.

8. Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) im Überschuß fällt beim Kochen der verdünnten Lösung, bis zum völligen Entweichen des SO_2 , das Aluminium vollständig als Aluminiumhydroxyd:



9. Morin in alkoholischer Lösung zeigt auf Zusatz von nur Spuren eines neutralen Aluminiumsalzes grüne Fluoreszenz (sehr empfindlich)¹⁾. Berylliumsalze und die Salze der seltenen Erden geben diese Reaktion nicht.

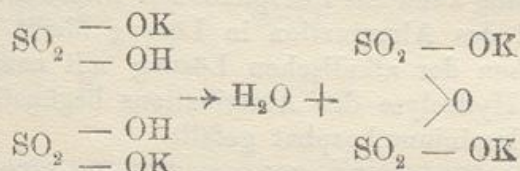
Nachweis des Aluminiums bei Gegenwart von organischen Substanzen, welche die Fällung durch die oben genannten Reagentien verhindern.

Bei Anwesenheit von Weinsäure oder anderen nicht flüchtigen organischen Oxyverbindungen geben die vorerwähnten Reagentien keine Fällungen. Um daher in solchen Fällen das Aluminium nachweisen zu können, muß die organische Substanz zerstört werden, was am besten wie folgt geschieht: Man versetzt die Lösung mit Soda und etwas Salpeter, verdampft in einer Platinschale zur Trockene und glüht, wodurch das Aluminium in Aluminat übergeht und die

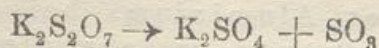
¹⁾ Fr. Goppelsröder, Kapillaranalyse (1901), S. 106.

organische Substanz unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Behandelt man hierauf den Glührückstand mit Salpetersäure¹⁾ und filtriert, so erhält man das Aluminium als Nitrat in Lösung, mit welchem nun obige Reaktionen vorgenommen werden können.

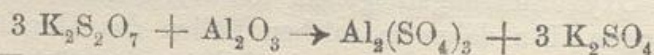
Durch starkes Glühen verliert das Aluminiumhydrat Wasser und geht über in das Anhydrid: Al_2O_3 , welches in Salzsäure und Salpetersäure kaum löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist, löst es sich nach langer Digestion in der Wärme auf. Leicht bringt man das geglühte Aluminiumoxyd sowie den natürlichen Korund in Lösung durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat. Die Schmelze wird folgendermaßen vorgenommen. Man erhitzt zuerst das käufliche Kaliumhydrosulfat, und zwar ca. die zwölfwache Menge des aufzuschließenden Oxyds, in einem geräumigen Platintiegel über sehr kleiner Flamme. Das Salz schmilzt sehr leicht bei ca. 300°C und geht unter Wasserabgabe (Schäumen) in Kaliumpyrosulfat über:



Sobald das Schäumen aufhört, ist die Umwandlung in Pyrosulfat vollendet. Nun erst fügt man das trockene Oxyd hinzu und setzt das Erhitzen fort, bis die Schmelze anfängt zu erstarren (ein Zeichen für die Bildung bedeutender Mengen von K_2SO_4 , das viel schwerer schmelzbar ist als das Pyrosulfat), dann steigert man die Temperatur wieder und setzt das Erhitzen so lange fort, bis das Oxyd sich in der Schmelze klar gelöst hat. Durch Erhitzen des Pyrosulfats entweicht SO_3 , das im naszierenden Zustande bei der hohen Temperatur außerordentlich reaktionsfähig ist:



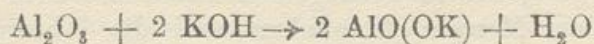
Die entstandene Schmelze enthält nach vollendeter Reaktion das Aluminium als Aluminiumsulfat neben Kaliumsulfat:



¹⁾ War genügend Nitrat zugegen, so verbrennt die Kohle vollständig zu CO_2 , dann enthält die Schmelze oft noch unzersetztes Nitrat oder Nitrit. Will man den Glührückstand mit Salzsäure aufnehmen, so darf dies in einer Platinschale nicht geschehen, da Königswasser sich bilden und das Platin lösen würde; deshalb nehme man die Behandlung mit Salpetersäure vor oder mit Salzsäure in einem Porzellengefäße.

und kann leicht durch Behandeln mit Wasser in Lösung gebracht werden.

Das durch Glühen des Hydrats erhaltene Oxyd läßt sich auch durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien aufschließen:

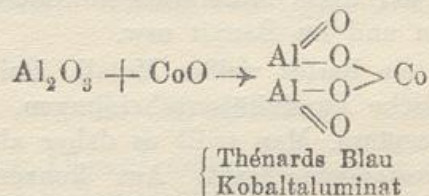


Man nimmt diese Operation in einem Silbertiegel, nicht in einem Platintiegel vor, weil letzterer stark angegriffen wird.

Das in der Natur vorkommende Al_2O_3 (Korund, Rubin, Saphir, Schmirgel) kann nur durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumpyrosulfat vollständig aufgeschlossen werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Aluminiumverbindungen, mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben weißes, unschmelzbares, stark leuchtendes Oxyd, das, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht, eine blaue, unschmelzbare Masse



liefert. Diese Reaktion führt man am besten aus, indem man ein kleines Stück Filtrierpapier in einer Platinspirale befestigt, mit der zu prüfenden Verbindung beschickt, mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet und erwärmt, damit die Verbindung sich womöglich löst, in das Papier sickert und sich dadurch auf eine größere Oberfläche verteilt. Man versetzt mit wenig verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht stark; Spuren von Aluminium können an der sich bildenden blauen Masse leicht erkannt werden. Anwesenheit fremder, gefärbter Metalloxyde verhindert die Reaktion.

Bemerkung. Bei dieser Reaktion muß ein Überschuß der Kobaltnitratlösung peinlichst vermieden werden, denn Kobaltnitrat hinterläßt beim Glühen schwarzes Kobaltoxyd, das, wenn im Überschuß vorhanden, die blaue Färbung des Kobaltaluminats verdecken würde. Ferner muß darauf gesehen werden, daß die blaue Masse unschmelzbar ist, denn alle geschmolzenen Gläser werden durch Kobalt blau gefärbt (Borax-, Phosphorsalzperle, Calciumsilikat etc.).

Durch Eindampfen und Glühen in der Bunsenflamme lassen sich Aluminiumsalze nicht verflüchtigen, sie geben daher auch kein

Flammenspektrum. Beim Glühen der meisten Aluminiumsalze wird Oxyd gebildet. Das Phosphat und die Silikate sind glühbeständig.

Zum spektroskopischen Nachweis des Aluminiums bedarf es der Anregung mit Hilfe des Bogens oder Funkens. Auf diese Weise läßt sich noch $10^{-3} \%$ Al in Lösungen nachweisen. Sehr bequem zum Nachweis kleiner Mengen Aluminium sind die Absorptionsspektren von Farbblacken des Aluminiumions, z. B. der Lack mit Morin oder Alkanna.

Chrom Cr. At.-Gew. = 52.01.

Ordnungszahl 24; Dichte 7.0; Atomvol. 7.8; Schmelzpunkt 1510° ; Normalpotential -0.6 ; Wertigkeit: 2, 3, 6 und 7.

Vorkommen. Das Chrom kommt in der Natur als Chromit (Cr_2O_3 , FeO) isomorph dem Spinell vor (siehe Aluminium); dann als der monoklin kristallisierende Krokoit (PbCrO_4) und als Laxmannit, eine Doppelverbindung von Blei-Kupferphosphat und basischem Bleichromat $[(\text{PO}_4)_2(\text{Pb}, \text{Cu})_3, (\text{CrO}_4)_2\text{Pb}_3\text{O}]$. Außerdem findet es sich in kleinen Mengen in vielen Silikaten, so in Muskovit, Biotit, Augit etc. und folglich auch in den Verwitterungsprodukten der diese Mineralien führenden Gesteine, wie in manchen Kaolinarten und im Bauxit usw.

Das Chrom ist ein hartes weißes Metall. Bei der Auflösung in Säuren zeigt es typische Passivitätserscheinungen, so z. B. bei der Auflösung in Salpetersäure. Man trifft es daher als wesentlichen Bestandteil von nichtrostendem Stahl. Aus konzentrierten neutralen Chromisalzungen lassen sich dünne Überzüge von metallischem Chrom elektrolytisch fällen. Infolge ihres Wasserstoffgehaltes neigen sie zum Abblättern.

Das Chrom bildet die folgenden einfachen Oxyde:

Chromoxyd oder Chrom- (2) oxyd: CrO ; Chromioxyd, Chromsesquioxyd oder Chrom- (3) oxyd: Cr_2O_3 . Diese beiden Oxyde sind Basenanhydride und bilden die Ionen Cr^{++} und Cr^{+++} . Ferner kennt man das Chromtrioxyd oder Chrom- (6) oxyd: CrO_3 , ein Säureanhydrid, welches mit Alkalien die Chromate von der Formel R_2CrO_4 bildet, und welche in wässriger Lösung die typisch reagierenden CrO_4 -Ionen liefern. Außerdem bildet das Chrom eine Anzahl Peroxyde, von denen Salze isoliert worden sind, in denen das Chrom elektrochemisch siebenwertig zu sein scheint.¹⁾

A. Chromosalze.

Die Chromisalze lassen sich in wässriger Lösung mit Zink und Schwefelsäure zu Chromosalzen reduzieren:



¹⁾ E. H. Riesenfeld, B. 41, 4139 (1908).