

## Zur Bestimmung der Thonerde durch Titration.

Von

Dr. K. J. Bayer.

In meiner ersten Abhandlung\*) erwähnte ich, dass die Aluminatlösungen sich bei einiger Uebung trotz der sich ausscheidenden Thonerde sehr gut vermittelt Lackmus als Indicator auf Natron titriren lassen.

Wenn ich dies auch hier vollkommen aufrecht erhalte, so gehört eben doch eine grosse Uebung dazu, um zuverlässige Resultate zu erhalten. — Es ist dabei vor Allem darauf zu achten, dass die Lösungen möglichst verdünnt sind, höchstens circa 0,1 g Thonerde auf 100 cc Flüssigkeit enthalten; dann trachte man bei der Titration die Reaction der Flüssigkeit bis nahe zu Ende, unter fortwährendem heftigem Kochen, alkalisch zu halten, um zuletzt durch einen oder zwei Tropfen Normal-Schwefelsäure die Farbenveränderung hervorzubringen.

Unterlässt man dies und gibt man gleich von Anfang zu viel Schwefelsäure zur Flüssigkeit, die man dann durch Natron zurück zu titriren glaubt, so tritt leicht der Umstand ein, dass solche als neutral erscheinende Flüssigkeiten nach längerem Kochen wieder roth werden. Es hat hier eine Bildung von basisch schwefelsaurer Thonerde stattgefunden, die durch längeres Kochen wieder in Thonerdehydrat und neutrale schwefelsaure Thonerde zerfällt.

In solchen Fällen muss man wieder einen Ueberschuss von Natron hinzufügen und nunmehr vorsichtig mit Schwefelsäure zu Ende titriren.

Ein weiterer Umstand, der die Titration vermittelt Lackmus als Indicator bei Gegenwart der Thonerde mitunter geradezu problematisch, in jedem Falle aber unsicher macht, ist die Eigenschaft der Thonerde, Farbstoffe pflanzlichen Ursprungs zu binden und mit sich niederzureissen. Dadurch wird die dem Lackmus eigenthümliche Farbe etwas verändert und der Uebergang in Roth tritt nicht so scharf hervor.

Aus all' diesen Gründen habe ich sehr bald Lackmus als Indicator verlassen und wende jetzt Phenolphthaleïn an. — Namentlich der Umstand, dass es obige Eigenschaft des Lackmus nicht theilt und ganz be-

---

\*) Diese Zeitschrift 24, 542.

sonders der scharfe Farbenunterschied aus farblos in roth und umgekehrt machen es als Indicator für diesen Zweck äusserst empfehlenswerth.

Versuche, die Thonerde aus den alkalischen Lösungen erst durch Kohlensäure auszufällen und dann das in Lösung gebliebene Alkali zu titriren, lieferten meist nur zweifelhafte Resultate, da die sich ausscheidende Thonerde unter Umständen viel kohlensaures Natron mit niederreisst, jene eigenthümliche Doppelverbindung bildend, die sich nur äusserst schwierig wieder durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzen lässt.

Wenn man jedoch die Ausfällung durch Kohlensäure derart vornimmt, dass man in die genügend verdünnte, lebhaft kochende Flüssigkeit einen nur langsamen Strom von Kohlensäure einleitet, wobei man den Kolben fortwährend bewegt\*), so kann man allerdings ein natronfreies Thonerdehydrat erhalten und in der entstandenen Sodalösung das Natron auf gewöhnliche Art titriren. — Oben angeführte Uebelstände machen aber diese Arbeit so lästig, dass man sie stets gerne vermeidet, wo dies nur irgend sein kann.

Trotzdem erwähnte ich dieses Umstandes hier, weil mir diese Bestimmungsmethode des Natrons dazu diene, zu beweisen, dass in der That die directen Titrationen mittelst Lackmus und Phenolphthaleins als Indicator genaue Resultate geben; jedoch überzeugte ich mich jedesmal in dem ausgeschiedenen Thonerdehydrat von einem Rückhalt an Natron dadurch, dass ich dasselbe, so gut es angehen wollte, auf ein Filter brachte (ein Theil hängt so fest an den Glaswänden, dass er nur durch Auflösen in starker Schwefelsäure entfernt werden kann), gut auswusch, sodann gelinde glühte und die Reaction mit Lackmus prüfte. — Fast stets zeigte sich eine mehr oder minder starke Blaufärbung und nur die Proben wurden als Controlanalysen anerkannt, die diese Blaufärbung entweder gar nicht, oder nur in ganz geringem Maasse zeigten.

Nachstehend lasse ich einige Analysen als Belege folgen:

---

\*) Letztere Vorsicht ist unerlässlich, da das sich ausscheidende körnige Thonerdehydrat ein so heftiges Stossen verursacht, dass andernfalls die Operation leicht öfter wiederholt werden muss.

Untersuchte Substanz	Gewichts- analytisch	Nach Ausfällung der $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{CO}_2$		Directe Titration	
		a. mit Lackmus	b. mit Phenol- phtalein	a. mit Lackmus	b. mit Phenol- phtalein
Lösung im Liter ent- haltend . . . .	—	66,20 g $\text{Al}_2\text{O}_3$	—	65,72 g $\text{Al}_2\text{O}_3$	—
dto. . . .	72,60 g	—	—	72,80 g	—
				Titration auf Natron	
Alkalische Lösung .	—	—	—	18,05 cc $\text{SO}_3$	18,05 cc $\text{SO}_3$
Lösung im Liter ent- haltend . . . .	—	—	16,53 g	—	16,73 g
Rohes Aluminat .	—	—	37,48 „	—	37,18 „
Thonerde-Sulfat .	14,40 %	—	—	14,42 %	—

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unerwähnt lassen, dass bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Thonerde in schwefelsaurer Lösung darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass diese Lösungen sehr oft Kieselsäure, Phosphorsäure und Arsensäure, wenn auch nur zum Theil in Spuren, enthalten, die alle bei der Fällung mit Ammoniak nebst einem Theil der Schwefelsäure mitniederfallen, während diese Körper auf die Titration keinen Einfluss ausüben und nur die reine Thonerde gefunden wird.

Bei den Prüfungen der geglähten Thonerde auf Schwefelsäure darf man die Vorsicht nicht ausser Acht lassen, dass man die erhaltene salzsaure Lösung erst möglichst eindampft, womöglich unter Zusatz von etwas chemisch reinem Kochsalz. Etwa vorhandene Kieselsäure bleibt dabei zurück.

Versetzt man dann die nicht zu verdünnte Lösung mit einigen Tropfen Chlorbaryumlösung, so erhält man in der Regel erst nach Verlauf von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde die Fällung von schwefelsaurem Baryt, selbst wenn die Menge der Schwefelsäure in der Thonerde bis zu 2 % von dieser beträgt.

Selbst bei Wiederauflösen des Ammoniakniederschlags in Salzsäure und abermaligem Fällern mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Salmiak enthält die Thonerde noch bis 2 % Schwefelsäure.

Ebenso wie die Thonerdeverbindungen werden sich auch die Zinkverbindungen titrieren lassen, wenn vorher die Thonerde daraus fortge-

schaft wurde. Qualitative Versuche hierüber scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen. Quantitative Versuche sind im Gange und werden nächstens veröffentlicht werden.

St. Petersburg, im December 1885.

---

### Thonerdebestimmung in Aluminaten.

Von

**E. B.**

In dieser Zeitschrift **24**, 542 (1885) gibt Dr. K. J. Bayer in St. Petersburg eine alkalimetrische Thonerdebestimmung an. Verfasser führt diese Bestimmung seit etwa 3 Jahren in ganz ähnlicher Weise aus. Auf Priorität kann er keinen Anspruch machen, da er nichts darüber veröffentlichte, doch sei es ihm erlaubt, seine bei wohl 1000 Analysen gemachten Erfahrungen bekannt zu geben.

Den Gesamt-Verbrauch an Säure für das alkalische Natron und die Thonerde misst Bayer mit Normalsäure und Tropäolin als Indicator; jedenfalls ist das Tropäolin 00 gemeint, da das mit 000 bezeichnete Tropäolin ganz andere Farben gibt, anders wirkt und ähnlich wie Lackmus und andere Farbstoffe für Kohlensäure empfindlich ist. Ich habe das Tropäolin 00 genommen, dann Aethyl-Orange, bin aber bald wieder zu dem auch sonst für die Alkalimetrie so vorzüglichen Dimethyl-Orange (kurz Orange genannt) auch hier zurückgekehrt. Die Wirkung dieses Indicators gegen Thonerde wurde schon angegeben in der vortrefflichen Abhandlung von Robert T. Thompson\*), wo auf Seite 233 unter No. 16 auch eine quantitative Bestimmung der Thonerde gegeben ist, die nur etwas zu niedrig ausgefallen ist, 0,097 statt 0,103; damit war eigentlich schon der Weg angezeigt.

In Bezug auf diese erste Titration fand ich nun, dass sehr viel von der Verdünnung abhängt; es soll in der zu titirenden Flüssigkeit nicht mehr als circa 0,1 % Thonerde sein, sonst wird der anfangs entstehende Niederschlag zu dick und man braucht zu viel Säure; ferner muss man aber der Säure gegen Ende Zeit lassen, auf den Indicator zu wirken und zwar 2 bis 3 Minuten; man geht bis zum deutlichen Gelbroth in der fast dunkelgelb gefärbten Flüssigkeit und wird so

---

\*) Diese Zeitschrift **24**, 222 (1885).