

Eine Methode zur Trennung des Aluminiums vom Eisen.

Von

F. A. GOOCH und F. S. HAVENS.¹

Die bisher bekannten Methoden zur Trennung des Aluminiums vom Eisen, wie z. B. die Behandlung der gemischten Oxyde mit gelöstem oder schmelzendem Ätznatron oder Ätzkali; die Reduktion des Eisenoxydes durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und die nachherige Auflösung des Metalls in Salzsäure; Kochen der fast neutralen Salzlösung mit Natriumthiosulfat, mit oder ohne Zusatz von Natriumphosphat; Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon in ammoniakalischer Citrat- oder Tartratlösung, besitzen nicht den erforderlichen Grad von Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit. — Wir hielten es daher nicht für überflüssig, ein neues Verfahren auszuarbeiten, das die Trennung der genannten Metalle in kurzer Zeit einfach und sicher auszuführen gestattet.

Bekanntlich wird das wasserhaltige Aluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nur sehr wenig² von starker Salzsäure gelöst, während Eisenchlorid außerordentlich leicht von dieser Säure aufgenommen wird. — Auf dies verschiedene Verhalten der beiden Chloride gründeten wir die folgende Trennungsmethode.

Zunächst konnte offenbar das rohe Aluminiumchlorid von jeder Spur Eisen dadurch befreit werden, daß man es in möglichst wenig Wasser löste, die abgekühlte Lösung mit Salzsäuregas sättigt, auf Asbest im Filtriertiegel oder Conus absaugte und das krystallinische Pulver mit stärkster Chlorwasserstoffsäure auswusch. In dem so dargestellten Aluminiumchlorid liefs sich nach dem Auflösen in Wasser mit Rhodankalium absolut keine Spur von Eisen nachweisen. Um nun zu ermitteln, wieviel Aluminiumchlorid bei dieser Arbeitsweise gelöst bleibt, wurde reines Aluminiumchlorid in sehr wenig Wasser gelöst, die mit konz. Salzsäure versetzte Lösung unter

¹ In's Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² GLADYSZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 447.

Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, durch Asbest filtriert, im Filtrat das Aluminium durch Ammoniak gefällt und die geglühte Thonerde sodann zur Wägung gebracht. 10 ccm des Filtrats ergaben bei zwei Bestimmungen 0.0022 und 0.0024 g Thonerde, was im Mittel 23 Teilen Oxyd oder 109 Teilen Chlorid in 100 000 Teilen starker Salzsäure entspricht. Dieser Grad der Löslichkeit, der dort, wo es sich um die Darstellung eisenfreien Aluminiumchlorids handelt, gar nicht in Betracht kommt, läßt eine quantitative Trennung des Eisens vom Aluminium nicht zu. Wir haben jedoch gefunden, daß Mischungen von wasserfreiem Äther mit konz. Salzsäure als gute Lösungsmittel für Eisenchlorid verwendbar sind, während das Aluminiumchlorid fast vollkommen in einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas gesättigten Mischung gleicher Teile konz. Salzsäure und wasserfreien Äthers unlöslich ist. Als wir 0.1 g Aluminiumchlorid, in 2 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm dieser bei 15° mit Salzsäuregas gesättigten Mischung behandelten, gingen 0.0004 g in Lösung, wie sich aus dem Abdampfrückstand der filtrierten Flüssigkeit in zwei Versuchen ergab. Die Maximallöslichkeit des Aluminiumchlorids in der Mischung gleicher Volumina wasserfreien Äthers und konz. Salzsäure ergibt sich hieraus zu 1 Teil Aluminiumoxyd, entsprechend annähernd 5 Teilen Chlorid, in 125 000 Teilen des Salzsäure-Äthergemisches.

Reine konz. Salzsäure mischt sich vollständig mit ihrem gleichen Volumen wasserfreien Äthers; merkwürdigerweise jedoch verursacht eine Auflösung einer größeren Menge von Eisenchlorid in starker Salzsäure, die man dieser Mischung zusetzte, die Abscheidung einer grünen öligen Schicht von ätherischem Eisenchlorid. Durch eine größere Menge von Salzsäure wird eine Vereinigung der beiden Schichten nicht hervorgerufen, wohl aber kann dieselbe durch Hinzufügen von Äther erzielt werden. Das Eisenchlorid scheint dem Gemenge von Salzsäure und Äther einen Teil des letzteren zu entziehen, um sich selbst darin aufzulösen und diese Lösung ist dann mit dem Zurückbleibenden erst dann wieder vollkommen mischbar, wenn ein Überschufs von Äther hinzugefügt wird. Hieraus folgt, wie durch unsere Versuche bestätigt wird, daß für die Trennung kleiner Eisenmengen von Aluminium zwar ein Gemisch gleicher Volumina Äther und konz. Salzsäure wohl geeignet ist, während die Anwesenheit größerer Eisenmengen einen dementsprechenden größeren Ätherzusatz erfordert, um die Bildung der zwei Flüssigkeitsschichten zu verhindern.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, das Aluminiumchlorid, das zur Prüfung der beschriebenen Trennungsmethode diente, zu reinigen. Das sogenannte „reine“ Chlorid des Handels wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit einer großen Menge Salzsäure behandelt. Das so erhaltene Aluminiumchlorid war nun zwar eisenfrei, aber es enthielt noch nachweisliche Mengen von Alkalichloriden. Es wurde daher in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, die ausgefällte Thonerde ausgewaschen und sodann wieder in halbverdünnter heißer Salzsäure gelöst. Aus der erkalteten Lösung wurde nun durch Einleiten von Salzsäuregas reines Aluminiumchlorid gefällt.

Das so gewonnene Präparat wurde in Wasser gelöst und der Gehalt dieser Lösung durch Fällen abgemessener Volumina mit Ammoniak und Wägen der erhaltenen Thonerde festgestellt.

Bei den in Tabelle I zusammengestellten Versuchen waren abgemessene Volumina dieser Lösung mit Salzsäure und Äther behandelt worden. Das Gelingen der ganzen Operation hängt hauptsächlich davon ab, daß man schließlich ein Gemisch von der stärksten wässerigen Salzsäure mit einem gleichen Volumen wasserfreien Äthers, bei 15° C. mit Salzsäuregas gesättigt, erhält. Man erreicht dies am besten dadurch, daß man die Aluminiumchloridlösung mit konz. Salzsäure versetzt, bis das ganze Volumen 15—25 ccm beträgt, diese Mischung mit Salzsäuregas sättigt, unter möglichster Kühlung mit fließendem Wasser ein gleiches Volumen Äther hinzufügt und schließlich das Ganze bis zur vollständigen Sättigung noch einmal mit Salzsäuregas behandelt.

Der so erhaltene krystallinische Niederschlag wurde im Filtrieriegel gesammelt und mit der beschriebenen Äther-Salzsäuremischung ausgewaschen. Sodann wurde er entweder nach sorgfältigem Trocknen bei 150° C. geglüht und direkt zur Wägung gebracht, oder aber er wurde wieder in Wasser gelöst und wie gewöhnlich mit Ammoniak gefällt.

Bei den Versuchen 1—4 der folgenden Tabelle wurde das Chlorid direkt geglüht; bei No. 5 wurde das Erhitzen sehr sorgfältig in überhitztem Dampf vorgenommen, während bei No. 6—10 das Chlorid wieder aufgelöst, Aluminium als Hydroxyd gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht wurde.

Tabelle I.

No.	Angewandtes Al_2O_3 (in Form der AlCl_3 - Lösung) g	Gefundenes Al_2O_3 g	Endvolumen ccm	Fehler g
1	0.0761	0.0746	50	-0.0015
2	0.0761	0.0745	50	-0.0016
3	0.0761	0.0741	50	-0.0020
4	0.0761	0.0734	50	-0.0027
5	0.0761	0.0756	50	-0.0005
6	0.0157	0.0149	45	-0.0008
7	0.0157	0.0147	40	-0.0010
8	0.0157	0.0144	45	-0.0013
9	0.0480	0.0481	30	+0.0001
10	0.0960	0.0957	30	-0.0003

Die Versuche, bei denen das Chlorid nach dem Wiederauflösen in gewöhnlicher Weise als Hydroxyd gefällt wurde, zeigen einen durchschnittlichen Verlust von 0.0006 g. Das einzige Experiment, bei dem die Erhitzung im Dampfstrome stattfand, gab denselben Fehler von 0.0005 g, während der Verlust bei den direkt geglühten Proben bis auf 0.0020 ansteigt. Bei den ersteren liegen die Differenzen innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen; das direkte Erhitzen jedoch verursacht einen Fehler, der entweder auf mechanische Verluste — infolge der starken Salzsäure- und Wasserentwicklung, die ein Verspritzen der Substanz verursacht, oder auf eine — wenn auch geringe — Verflüchtigung des Aluminiums zurückzuführen ist, das trotz der zersetzenden Wirkung des Wassers noch geringe Mengen Chlor zurückhalten kann. Es lag daher die Vermutung nahe, daß eine auf das Aluminiumchlorid gebrachte Schicht eines leicht flüchtigen Oxydationsmittels diese beiden möglichen Fehlerquellen aufheben würde, indem sie im ersten Falle das Herausschleudern von Substanz verhinderte, im zweiten aber die vollständige Überführung des Aluminiumchlorids in das Oxyd bewirkte.

Wir bedienten uns hierzu eines reinen, sich vollständig ohne Rückstand verflüchtigenden Quecksilberoxyds, das wir in dünner Schicht vor dem Verglühen auf das Aluminiumchlorid brachten. Das letztere wurde wie gewöhnlich im Filtriertiegel gesammelt und eine halbe Stunde lang bei 150°C . getrocknet, sodann wurde es mit ca. 1 g Quecksilberoxyd bedeckt, langsam und sorgfältig unter einem guten Abzuge erhitzt und schließlichs auf dem Gebläse geglüht.

Die Resultate sind folgende:

Tabelle II.

No.	Angewandtes Al_2O_3 (als Chlorid in Lösung) g	Gefundenes Al_2O_3 g	Endvolumen ccm	Fehler g
1	0.0761	0.0758	25	-0.0003
2	0.0761	0.0754	25	-0.0007
3	0.0761	0.0751	25	-0.0010

Die Fällung des krystallinischen, wasserhaltigen Aluminiumchlorids aus Lösungen des reinen Salzes durch wässrige Salzsäure und vollkommen mit Salzsäuregas gesättigten Äther in der Kälte ist hiernach offenbar gut ausführbar und vollständig. Die Verwandlung des Chlorids ferner in das zur Wägung geeignete Oxyd erfolgt am sichersten entweder durch langsames Erhitzen unter einer Schicht von Quecksilberoxyd oder nach dem Wiederauflösen in Wasser wie gewöhnlich durch Fällen mit Ammoniak.

Die Ausfällung des reinen Aluminiumchlorids aus Lösungen, die daneben Eisenchlorid enthalten, macht hiernach keine Schwierigkeit, wenn man nur dafür sorgt, daß ein genügender Überschuss von Äther vorhanden ist.

Die Resultate der experimentellen Prüfung folgen in Tabelle III.

Es wurden abgemessene Volumina der Aluminiumchloridlösung in einer Platinschale fast zur Trockne verdampft und eine Lösung von Eisenchlorid, die etwa 0.15 g Oxyd entsprach, in wenig Wasser hinzugefügt; hierzu wurden 15 ccm einer Mischung gleicher Teile starker Salzsäure und Äther gebracht und das Ganze unter möglicher Kühlung des Gefäßes durch Wasser mit Salzsäuregas bei 15°C . gesättigt. Sodann wurden noch 5 ccm Äther hinzugegeben, um eine vollständige Mischung herbeizuführen und noch einmal Salzsäuregas eingeleitet. Das Aluminiumchlorid wurde auf Asbest im Filtriertiegel gesammelt, mit einer durch Salzsäuregas vollkommen gesättigten Mischung von Äther und Salzsäure ausgewaschen, eine halbe Stunde bei 150°C . getrocknet und mit 1 g Quecksilberoxyd zunächst langsam erhitzt und schließlic auf dem Gebläse ge-
glüht.

Tabelle III.

No.	Angewandtes Al_2O_3 (als Chlorid in Lösung) g	Gefund. Al_2O_3 nach Erhitzen mit HgO g	Fe_2O_3 (als Chlorid vorhanden) g	Endvolumen ccm	Fehler g
1	0.0761	0.0757	0.15	25—30	—0.0004
2	0.0761	0.0756	0.15	25—30	—0.0005
3	0.0761	0.0755	0.15	25—30	—0.0006
4	0.0761	0.0755	0.15	25—30	—0.0006

Die Resultate zeigen eine sehr befriedigende Fehlergrenze.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1896.