ETH zürich

ETH Library

Ein Beitrag zur Trennung des Aluminiums von Eisen und Beryllium

Doctoral Thesis

Author(s):
Brunner, H.

Publication date:
1920

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000092427

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Ein Beitrag zur Trennung des Aluminiums von Eisen und Beryllium.

Von der

Eidgenössischen Techn. Hochschule

in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

H. Brunner, Dipl. Ing.-Chemiker

aus **Diessenhofen** (Thurgau).

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell.
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Bosshard.

244.

Diessenhofen
Buchdruckerei F. Forrer.
1920.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. EINLEITUNG	1
II. EXPERIMENTELLER TEIL:	
A. Herstellung der Stammlösung	
a) Aluminiumchloridlösung	10
b) Eisenchloridlösung	10
c) Berylliumchloridlösung	11
B. Gehaltsbestimmung der Stammlösungen	
a) Aluminiumchloridlösung	14
b) Eisenchloridlösung	14
c) Berylliumchloridlösung	15
C. Aluminiumbestimmung	
1. Nach der Natriumthiosulfatmethode	17
2. Nach der Jodidjodat- u. Ammonnitritmethode	18
3. Darstellung des Ammonnitrits	20
Nach der Alkalicarbonatmethode	21
4. Nach der Salzsäure-Aethermethode	22
D. Bestimmung des Eisens	
1. Mit Nitroso-β-naphtol	23
Darstellung des Nitroso-β-naphtols	24
E. Trennung des Aluminiums von Beryllium	
1. Nach der Natriumthiosulfatmethode	25
2. Nach der Joditjodatmethode	26
und Ammonnitritmethode	27
3. Nach der Aetzkalimethode	29
4. Nach der Salzsäure-Aethermethode	34
Darstellung der Salzsäure	34

Seite

F. Trennung des Eisens von Beryllium . . 37
G. Trennung des Aluminiums v. Eisen u. Beryllium 39
III. BERYLLANALYSE:
IV. SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS DES ALUMINIUMS U. BERYLLIUMS MITTELS ALKANNA 45
Nachweis von Beryllium im Beryll . . . 48
Nachweis des Beryllums neben viel Aluminium 48
Nachweis des Beryllums neben viel Eisen . 49
Zusammenfassung 49

Vorliegende Arbeit wurde im analyt.-chem. Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, woselbst ich seit Frühjahr 1917 als Assistent tätig bin, ausgeführt. Sie entstand auf Anregung meines verstorbenen, hochverehrten Lehrers

Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell,

dessen Andenken ich stets in dankbarer Erinnerung behalten werde.

Gerne erfülle ich hier die angenehme Pflicht,

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

für das rege Interesse, mit dem er diese Arbeit verfolgte, wie auch für die wertvollen Ratschläge bei der Korrektur des Manuskriptes, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

H. Brunner.

Meinen lieben Eltern
in herzlicher Dankbarkeit
gewidmet.

EINLEITUNG.

Das in der Technik immer mehr an Bedeutung gewinnende Berylliummetall findet sich in der Natur in einigen nicht gerade häufigen Mineralien. Als wichtigste Vertreter sind der Chrysoberyll und der Beryll zu nennen. Der erstere ist eine isomorphe Mischung von Tonerde mit Berylleerde und kristallisiert im rhombischen System. Als stete Begleiter finden sich darin Eisenoxyd und Chromoxyd beigemischt. Der hexagonal kristallisierende Beryll ist ein Orthosilikat von der Formel $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Dieser ist die wichtigste Berylliumquelle.

Die technische Bedeutung des Berylliummetalls ist einstweilen in seiner Eigenschaft als Zusatz zu Stahl, zur Erhöhung der Härte, zu sehen; ferner soll es mit Aluminium legiert als sehr zähes und leichtes Baumaterial große Aussicht besitzen. Auch die Salze des Berylliums finden in der Gasglühlichtindustrie ausgedehnte Verwendung. Hier dient hauptsächlich das Berylliumnitrat um die Glühkörper versandfähig zu machen. Einige Berylliumsalze besitzen auch katalytische Eigenschaften, als Reaktionsbeschleuniger bei der Darstellung von Estern.

Die Schwierigkeit, welche bei der analytischen Bestimmung des Berylliums besteht, zeigte sich auch bei der Ermittlung seiner Wertigkeit. So hielten der Entdecker des Berylliums Vauquelin und nach ihm Awedjew[1]),

[1]) Pogg. Ann. 56, 101.

Debray[1]), Scheffer[2]), Klatzo[3]), Marignac[4]) und Attenberg[5]) das Beryllium für ein zweiwertiges Metall, während gleich namhafte Forscher wie Berzelius[6]) und nach ihm Graf Schaffgottsch[7]), H. Rose[8]), Ebelman[9]), Weeren[10]), Hofmeister[11]) und anfangs Nielsen und Petterson[12]) an der Trivalenz festhielten.

Für die Dreiwertigkeit schien die niedere spez. Wärme von 0,4084 zu sprechen.

Die Entscheidung für die Zweiwertigkeit wurde von Nielson und Petterson mit der Bestimmung der Dampfdichte des Berylliumchlorids erbracht, und der lange Streit wurde zu Gunsten der Bivalenz entschieden.

A. Combes[13]) bestimmte später an dem gut kristallisierten Berylliumacetylacetonat die Dampfdichte und gelangte ebenfalls zur Zweiwertigkeit des Berylliummetalls. Die Molekulargewichtsbestimmungen, die Rosenheim und Woge[14]) an wasserfreiem Berylliumchlorid nach der Beckmann'schen Siedemethode ausführten, ergaben Werte, die scharf auf die Formel $BeCl_2$ stimmten. Im Sinne der Zweiwertigkeit des Berylliums waren auch die Versuche

[1]) Ann. Chim. phys. 44, 5.
[2]) Liebigs Ann. 109, 104.
[3]) Inaug. Diss. Dorpat 1868.
[4]) Arch. Sc. phys. nat. (2) 42, 193.
[5]) Bull. Soc. chim. (2) 24, 358.
[6]) Schweiggers Journ. f. Chem. u. Pharm. 15, 296.
[7]) Pogg. Ann. 50, 183.
[8]) Pogg. Ann. 74, 429.
[9]) Liebigs Ann. 80. 211.
[10]) Pogg. Ann. 92, 91.
[11]) Journ. f. pract. Chem. 76, 3.
[12]) Journ. f. pract. Chem. (2) 33, 1.
Ber. 11, 872.
Ber. 13, 1780.
Ber. 17, 897.
[13]) C. r. 119, 1222.
[14]) Z. f. anorg. Chem. 15, 283.

dieser zwei Forscher zu interpretieren, welche die Oxalate und Tartrate des Berylliums mit den dreiwertigen Ionen des Eisens, Chroms und Aluminiums verglichen.

Das Beryllium hat nicht nur mit dem unmittelbar unter ihm stehenden Magnesium in der zweiten Gruppe des period. Systems große Aehnlichkeit, sondern auch mit dem weiter unten stehenden Zink. Die Aehnlichkeit läßt sich aber auch in die dritte Gruppe hinüber verfolgen. Hier zeigt vor allem das Aluminium ein dem Beryllium ähnliches Verhalten.

Mendelejeff wies bei der Aufstellung des period. Systems auf die Sonderstellung der Elemente mit kleinen Atomgewichten hin und belegte diese Grundstoffe, obwohl er die Ausnahmestellung derselben in verschiedenster Richtung charakterisierte, mit der Bezeichnung „typische Elemente“. Wie wenig glücklich dieser Name gewählt war, ist bekannt; denn die Elemente mit niederem Atomgewicht repräsentieren keineswegs den Typus der Gruppen, an deren Spitzen sie stehen. Im Gegenteil, sie unterscheiden sich in einer Reihe von Eigenschaften beträchtlich von den übrigen Gliedern ihrer Gruppen, denn sie zeigen die ausgesprochene Neigung, sich in ihrem Verhalten den Eigenschaften der Elemente je der nächstfolgenden Gruppe anzuschließen. Diese Tendenz tritt besonders deutlich bei den Elementen der ersten, zweiten und dritten Gruppe des period. Systems zu Tage.

So zeigt das Beryllium große Aehnlichkeit mit den Elementen der dritten Gruppe, besonders mit Aluminium, und weicht in seinen Eigenschaften vielfach beträchtlich von den Metallen der eigenen Gruppe ab. Es existieren zahlreiche Verbindungen des Berylliums, die mit den entsprechenden Stoffen der dritten Gruppe in vielen Eigenschaften übereinstimmen.

Diese Uebereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften, die die Beryll- und die Tonerde

zu einander zeigen, hat seit jeher der Trennung dieser beiden Elemente die größten Schwierigkeiten bereitet. In der Literatur sind eine Menge Methoden vorgeschlagen, nach denen die Trennung gelingen soll. Die Angaben über ihre Brauchbarkeit widersprechen sich aber vielfach. Besonders unangenehm wird diese Unsicherheit empfunden bei der Analyse von berylliumhaltigen Mineralien, welche außer Aluminium noch größere Mengen Eisen enthalten, ein Element, dessen Hydroxyd ebenso leicht wie das des Aluminiums, andere Metallhydrate zu adsorbieren vermag.

Die wichtigsten der in der Literatur aufgeführten Trennungsmethoden seien hier kurz beschrieben.

a) Die älteste, von Vauquelin[1]) herrührende Trennungsmethode beruht auf der Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in einer konz. Ammoncarbonatlösung, in welcher das Aluminium und Ferriion als Hydroxyde ausfallen. Nach seinen Angaben verfährt man wie folgt: „Zu der Lösung der Chloride des Berylliums, Eisens und Aluminiums setzt man einen Ueberschuß einer konz. Ammoncarbonatlösung, verschließt das Gefäß und läßt das Ganze mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Die ungelöst bleibende Tonerde und das Eisenhydroxyd werden abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale eingedampft. In dem Maße wie sich das Ammoncarbonat verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde als basisches Berylliumcarbonat nieder, die durch Glühen in das Oxyd übergeführt und zur Wägung gebracht wird.

Diese Trennungsmethode ist nur dann eine vollständige, wenn die Hydroxyde des Aluminiums und des Eisens in Salzsäure gelöst und mit Ammoncarbonat gefällt werden[2]).

---

[1]) C. r. 1851, 19, 712.
C. r. 1851, 20, 526.
H. Rose, Handb. d. Anal. Chem. Bd. II, S. 59.

[2]) Treadwell, Lehrbuch Bd. I, 451, 7. Auflage.

Auch nach den Angaben von Haber und van Ordt[1]) und wie ich selbst beobachtet habe, ist die Trennung keine vollständige, denn beim Auflösen des Carbonats in konz. Salzsäure resultiert eine gelbe Lösung, welche mit Rhodankalium die Eisenreaktion gibt.

b) C. G. Gmelin und Graf Schaffgottsch[2]) schlagen eine Trennungsmethode mit verdünnter Aetzkalilösung vor. Dies löst zunächst das Aluminium und Beryllium auf, aber beim Kochen der Lösung in einer Platinschale kann die Beryllerde gefällt werden, während das Aluminium als Aluminat in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sie soll hierbei quantitativ und vollständig alkalifrei erhalten werden.

Bei der Nachprüfung durch Weeren erwies sich die Methode als unbrauchbar. Auch Zimmermann versuchte eine Trennung mit verdünnter Alkalilösung, ohne aber nähere Angaben über die eingeschlagene Arbeitsweise zu machen.

c) Berthier[3]) hat eine Methode vorgeschlagen, welche Ammonsulfit für die Trennung verwendet. Nach ihm verfährt man so, daß man beide Erden aus ihrer Auflösung gemeinschaftlich mit Ammoniak fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser anrührt und durch dasselbe Schwefeldioxydgas leitet bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat. Darauf kocht man die Auflösung so lange als noch Schwefeldioxyd entweicht. Dabei fällt das Aluminium offenbar als basisches Aluminiumsulfit aus.

d) Nach Berzelius[4]) kann eine Trennung der beiden

---

[1]) Z. f. anorg. Ch. 33, 382.
[2]) Pogg. Ann. 50, 175, 183.
[3]) Pogg. Ann. 92, 99.
Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, 397, 21.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, 21.
H. Rose, Lehrb. d. anal. Chem. Bd. II, 61.

Erden mittels einer konzentrierten Ammonchloridlösung erreicht werden. Er verfährt wie folgt: Die salzsaure Lösung der Beryll- und Tonerde wird so lange mit Ammoniak versetzt bis letzteres eben vorwaltet. Die so gefällten Hydroxyde werden mit einer konzentrierten Lösung von Ammonchlorid so lange gekocht bis in den entweichenden Wasserdämpfen kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann. Die Beryllerde wird dabei aufgelöst, während die Tonerde als Hydroxyd zurückbleibt. Nach Weeren sollen günstigere Resultate erzielt werden, als mit den Methoden von Vauquelin und Gmelin. Nach meinen Erfahrungen über die fraktionierte Hydroxydfällung der beiden Metalle besteht wenig Aussicht, daß nach der Methode von Berzelius eine glatte Trennung erreicht werden kann.

e) Vincent und Renz[1]) benützen als Trennungsmittel eine 30 %—40 %ige Methyl- oder Aethylaminlösung. Die Lösung der beiden Erden wird auf 40° C erwärmt und unter Umrühren das Fällungsmittel zugegeben. Das ungelöst bleibende Berylliumhydroxyd wird ausgewaschen, verbrannt und gewogen. Im Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Aluminium mit Ammoniak gefällt und als Al_2O_3 bestimmt.

f) Außer der oben erwähnten Alkalimethode empfiehlt Zimmermann[2]) die Natriumthiosulfatmethode, die richtige Resultate liefern soll, wenn die neutrale Lösung mit Natriumthiosulfat gekocht wird. Eine quantitative Trennung soll nur dann erzielt werden, wenn annähernd gleiche Mengen der beiden Metalle vorhanden sind. Die Ausführung der Methode wird noch dadurch erschwert, daß oft ein Kochen von 15 bis 20 Stunden nötig ist, um die gebildete schweflige Säure auszutreiben. Offenbar trat in diesem Falle eine ziemlich günstige Fehlerkompensation ein, wobei

[1]) Ber. 36, 2751.

[2]) Inaug. Diss. 1887 Berlin.
Z. f. anal. Chemie 27, 62.

das nicht gefällte Aluminium und das vom Aluminiumhydroxydniederschlag adsorbierte Beryllium sich ziemlich die Wage hielten.

g) Haber und van Ordt[1]) schlagen eine Methode vor, die auf der Löslichkeit des Berylliumacetates in Chloroform beruht, während die Acetate des Eisens und Aluminiums mit Wasser aus einer Chloroformlösung ausgeschüttelt werden können. Dieses Verhalten des basischen Berylliumacetates benutzen Haber und van Ordt zur Analyse von roher Beryllerde, die nur kleine Mengen von Verunreinigungen enthalten darf. Zu dem Zweck schließen sie eine größere Menge der Beryllerde mit Schwefelsäure auf, lösen in Wasser, filtrieren von etwa ausgeschiedener Kieselsäure ab, machen schwach alkalisch und kochen. Dabei fällt alle Beryllerde als körniges Hydroxyd aus, ebenso die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums. Durch Einleiten von Kohlensäure in die heiße Lösung kann die Fällung vervollständigt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und in Essigsäure gelöst. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Eisessig erhitzt und der überschüssige Eisessig abdestilliert. Der Rückstand wird mit Chloroform versetzt und die Chloroformlösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Die Waschwässer werden mit den in Chloroform unlöslichen Anteilen der Beryllerde vereinigt. Auf diese Weise wird die Hauptmenge der Beryllerde entfernt und nun soll das verbleibende Gemenge von Beryllium, Eisen und Aluminium nach den oben erwähnten Methoden erfolgen.

h) Parsons und Barnes[2]) schlagen die Natriumbicarbonatmethode vor. Sie gründen ihre Methode auf die Unlöslichkeit des Aluminium- und Eisenhydroxyd in einer

[1]) Z. f. anorg. Ch. 40, 465.
[2]) Z. f analyt. Chem. 46, 292.

10%igen Natriumbicarbonatlösung, während Berylliumhydroxyd darin vollkommen löslich ist. Sie arbeiten wie folgt: Teile der Lösungen von Aluminium- und Berylliumchlorid, welche die zur Analyse üblichen Mengen enthielten, wurden abgewogen und aus den Wägegläschen in reine Bechergläser gespült. Die kalte Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt, so genau wie möglich neutralisiert und mit 10 gr festem Natriumbicarbonat versetzt, rasch zum Sieden erhitzt und nicht länger als eine Minute im Sieden erhalten. Die abgekühlte Lösung wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag auf dem Filter wurde mit Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Fällung nochmals in derselben Weise wiederholt. Die so erhaltenen Resultate fielen nicht günstig aus, denn die Fehler schwankten von 1 bis 3 mg.

Diesem Uebelstand der Fällung suchten sie dadurch gerecht zu werden, daß sie die Hydroxyde der beiden Erden zuerst mit Ammoniak fällten und sie in eine heiße 10%ige Natriumbicarbonatlösung eintrugen. Auf diese Art sollen die Resultate günstiger ausfallen.

i) Die Methode von Gooch und Havens[1]) gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des kristallwasserhaltigen Aluminiumchlorids $AlCl_3 . 6 H_2O$ in einem Salzsäure-Aethergemisch, während das Eisen- und Aluminiumchlorid darin löslich sind. Nach dieser Methode werden die Chloride des Aluminiums, Eisens und Berylliums auf ein kleines Volumen konzentriert und mit trockenem Salzsäuregas unter Kühlung gesättigt. Das Aluminiumchlorid ist in Salzsäure-Aether unlöslich. Ist die Lösung aber etwas wasserhaltig, so findet Lösung statt, die von der Wassermenge abhängig ist.

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. 13, 435.
15, 15.
18, 147.

O. 1 gr + 50 ccm Salzsäure-Aether + 2 ccm H_2O lösen
0,4 mgr $AlCl_3$ 6 H_2O als Oxyd berechnet.

Diese Salzsäure-Aethermethode soll sich nach Gooch und Havens auch zur Trennung des Aluminiums von Zink, Kupfer, Quecksilber und Wismut eignen.

Neben diesen hier kurz geschilderten Methoden existieren in der Literatur noch eine Menge anderer, deren Brauchbarkeit aber ziemlich zweifelhaft scheinen muß. In den klassischen Lehrbüchern von Berzelius, Rosen und Classen werden Variationen der Hydroxyd- und Carbonattrennung angegeben.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. F. P. Treadwell unternahm ich es, die verschiedenen Methoden auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und an Hand der gewonnenen Resultate eine Trennungsmethode auszuarbeiten, die es ermöglicht, das Aluminium, Eisen, Beryllium genau und sicher zu bestimmen.

Experimenteller Teil.

A. Herstellung und Gehaltsbestimmung der Stammlösungen.

a) Herstellung der Aluminiumchloridlösung.

Zur Herstellung der Aluminiumchloridlösung wurden käufliche Aluminiumspäne in verdünnter Salzsäure gelöst, von ausgeschiedener Kohle abfiltriert und das Filtrat in einer geräumigen Platinschale bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Die Lösung wurde mit heißem Wasser verdünnt und von eventuell ausgeschiedener Kieselsäure abfiltriert. In diese noch eisenhaltige Aluminiumchloridlösung wurde unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, das kristallinisch ausgeschiedene Aluminiumchlorid auf einem Platinkonus abgesaugt und mit hochkonzentrierter eisenfreier Salzsäure ausgewaschen. Diese Operation des Ausfällens mit Salzsäuregas und Auswaschens mit reiner konz. Salzsäure wurde so lange ausgeführt, bis ein Produkt erhalten wurde, welches mit Rhodankali keine Eisenreaktion mehr zeigte. Von diesem so hergestellten Aluminiumchlorid wurde so viel abgewogen, um einen annähernd $^1/_{10}$ n Lösung zu erhalten.

b) Herstellung der Eisenchloridlösung.

Zur Herstellung dieser Lösung wurde das von Kahlbaum gelieferte Eisenchlorid „zur Analyse“ verwendet. Von diesem Salz wurde soviel abgewogen, um eine $^1/_{10}$ n Lösung zu erhalten.

c) Herstellung der Berylliumchloridlösung[1]).

Das Kahlbaum'sche Berylliumoxyd war bei weitem nicht rein genug, um direkt zur Herstellung einer Stammlösung verwendet zu werden. Qualitativ konnte mittels der Thénardblau-Reaktion Aluminium und mit Rhodankalium Ferrieisen festgestellt werden. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen, welche das Berylliumoxyd hartnäckig zurückhält, wurde das Oxyd in einer geräumigen Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, mit einem geringen Ueberschuß von Schwefelsäure versetzt und über fächelnder Flamme erhitzt bis sich das Oxyd vollständig löste und der größte Teil der überschüssigen Säure entwichen war. Das Erhitzen darf nicht zu weit getrieben werden, da sonst das Berylliumsulfat unter Schwefelsäureverlust in unlösliches basisches Salz übergeführt wird. Der Schaleninhalt wurde mit Wasser verdünnt und in die schwachsaure, heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, um gelöstes Platin als Sulfid zu fällen. Die Lösung wurde von den geringen Mengen Kieselsäure und Platinsulfid abfiltriert und das Filtrat in einer Platinschale so weit als möglich eingedampft und erkalten gelassen. Aus dieser Lösung schied sich das Berylliumsulfat in schönen Kristallen aus, welche von der Mutterlauge abgegossen und in möglichst wenig Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde in kleinen Portionen in eine konzentrierte ammoniakalische Ammoncarbonatlösung eingeträufelt und die klare Lösung einige Tage gut verschlossen stehen gelassen. Die Verunreinigungen, welche sich abschieden, wurden abfiltriert und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Das körnig ausgeschiedene Berylliumcarbonat wurde abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Das so gewonnene Produkt war von blendend weißer Farbe;

---

[1]) Rosenheim und Woge, Z. f. anorg. Chem. 15, 283.

jedoch bei der Prüfung auf Reinheit mit Rhodankali konnte ich immer noch bedeutende Mengen von Eisen nachweisen, die Prüfung auf Tonerde mittelst der Thénardblau-Reaktion ergab noch Spuren von Aluminium. Zur Entfernung dieser letzten Verunreinigungen verfuhr ich nach den Angaben von Haber und van Ordt[1]). Ich trug das basische Berylliumcarbonat in kleinen Portionen in heißen Eisessig bis zur vollständigen Sättigung desselben ein und kühlte die heiße Lösung rasch ab. Aus dieser Lösung schied sich das Berylliumacetat in Form eines feinen Kristallmehles aus. Dieses wurde abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Umkristallisieren mehrmals wiederholt. Aus der Mutterlauge konnten nach dem Abdampfen des Eisessigs nur noch geringe Mengen Berylliumacetat gewonnen werden. Ein Probe dieses Berylliumsalzes wurde nun auf Reinheit geprüft. Zu diesem Zwecke wurde das Acetat mit etwas Sodalösung und Aceton gekocht, der Niederschlag abfiltriert, in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Rhodankali versetzt. Die Eisenreaktion blieb aus, ebenso fiel in einer andern Probe die Thénardblau-Reaktion negativ aus. Da nun das so gewonnene Berylliumacetat sich als völlig eisenfrei herausstellte und ein Auflösen desselben in Chloroform und Ausschütteln der Verunreinigungen mit Wasser als überflüssig erachtet wurde, so stellte ich aus diesem Salz eine Berylliumchloridlösung her. Zu diesem Zweck wog ich etwas mehr als die zur Herstellung einer $^1/_{10}$ n Chloridlösung erforderliche Menge in eine Platinschale ab. Das Acetat wurde in einer bedeckten Schale mit rauchender Salpetersäure erwärmt, mit konz. Salpetersäure eingedampft und schwach geglüht. Die sirupöse Masse wurde in heißem Wasser aufgenommen und in einer Berliner Porzellanschale mit reiner konz. Salzsäure in das Chlorid verwandelt. Das so erhaltene

[1]) Z. f. anorg. Chem. 38, 377.
Ber. 23, 729.

Chlorid zeigte nun keine Spur von Gelbfärbung mehr, herrührend von Spuren Eisenchlorid; auch einen Angriff der Porzellanschale durch das Berylliumchlorid, wie es von verschiedenen Forschern erwähnt wird, konnte ich bei der eben geschilderten Operation nicht beobachten. Das Chlorid wurde mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt, um eine annähernd $^1/_{10}$ n Stammlösung zu erhalten.

Den Lösungen wurde wenig Salzsäure zugesetzt, um eine hydrolytische Spaltung zu vermeiden.

B. Gehaltsbestimmungen der Stammlösungen.

Den Gehaltsbestimmungen wurde die Hydroxydfällung mit Ammoniak zu Grund gelegt. Zum Fällen wurde ein Ammoniak von Kahlbaum verwendet, das in Glasflaschen aufbewahrt wurde. Meine Hydroxydfällungen zeigten auffallenderweise, obwohl sie sehr sorgfältig ausgeführt wurden, Unterschiede von 0,5 bis 1,5 mgr. Als einzig in Betracht kommende Fehlerquellen mußte ich Verunreinigungen aus dem Ammoniak vermuten. Rauchte ich die geglühten Oxyde mit Flußsäure ab, so gingen die anfänglichen Unregelmäßigkeiten auf die Größenordnung der unvermeidlichen Wägungsfehler zurück. Es scheint also daraus hervorzugehen, daß das Ammoniak durch die lange Berührung mit dem Glas Kieselsäure aufgenommen hat und die Hydroxydniederschläge die kolloidal gelöste Kieselsäure adsorbierten. Um diesem Uebelstand Rechnung zu tragen ist es bei allen genauen Bestimmungen unerläßlich, das Ammoniak von Zeit zu Zeit zu destillieren und in Jenaergefäßen aufzubewahren, oder aber die geglühten Oxyde mit Flußsäure abzurauchen. Nach Abschluß dieser Arbeit fand ich in der Literatur eine ähnliche Beobachtung, die Allen und Johnston[1]) mitteilen. Diese fanden in ihren Analysen Uebergewichte von 3 mgr, herrührend von

[1]) Chem. News 101 (1910), 257.
C. B. 1910, II 912.

Kieselsäure, weniger von Alkali. Im gewöhnlichen Ammoniak fanden sie pro 25 ccm Kieselsäuremengen bis zu 3 mgr. Einen ähnlichen Betrag konnte ich in unserm konzentrierten Ammoniak feststellen. Allen und Johnston empfehlen das Ammoniak in Ceresinflaschen aufzubewahren, ein Vorschlag, dem entschieden beigepflichtet werden kann.

a) Gehalt der Aluminiumchloridlösung.

Von dieser Lösung wurden je 50 ccm in ein Becherglas abpipettiert, mit 25 ccm (=2,5 gr) Aluminiumchloridlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak tropfenweise gefällt bis dieses eben vorwaltete. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit ammonitrathaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die Glührückstände wurden in Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure mit Flußsäure abgeraucht, geglüht und wieder gewogen.

Gewicht des Glührückstandes vor dem Abrauchen mit HF	Gewicht des Glührückstandes nach dem Abrauchen mit HF	Differenz in mgr
0,0750 gr	0,0743 gr	0,7
0,0752 gr	0,0742 gr	1,0
0,0751 gr	0,0743 gr	0,8
0,0749 gr	0,0744 gr	0,5
	im Mittel 0,0743 gr	

b) Gehaltsbestimmung der Eisenchloridlösung.

Der Gehalt wurde gravimetrisch durch Fällen mit frisch destilliertem Ammoniak und Wägen des Niederschlages als Fe_2O_3 bestimmt. In drei Versuchen wurden mit je 50 ccm der Eisenchloridlösung gefunden:

	0,1565 gr
	0,1565 gr
	0,1564 gr
im Mittel also:	0,1565 gr

c) Gehaltsbestimmung der Berylliumchloridlösung.

Die Ausführung der Gehaltsbestimmung dieser Lösung geschah analog der Aluminiumchloridlösung. Es wurde mit nicht destilliertem Ammoniak gefällt. Die gewogenen Glührückstände wurden jeweils wieder mit Flußsäure abgeraucht und gewogen.

Gewicht der Glührückstände vor dem Abrauchen mit HF	Gewicht der Glührückstände nach dem Abrauchen mit HF	Differenz in mgr
0,0936 gr	0,0928 gr	0,8
0,0943 gr	0,0928 gr	1,5
0,0939 gr	0,0927 gr	1,2
0,0935 gr	0,0928 gr	0,7
	im Mittel 0,0928 gr	

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die vom Berylliumhydroxyd adsorbierten Kieselsäuremengen von demselben Betrag wie bei der Aluminiumfällung.

C. Aluminiumbestimmung.

Bekanntlich wird das Aluminium als Hydroxyd aus ziemlich neutraler Lösung gefällt. Die Frage, ob unter denselben Bedingungen eine Fällung des Berylliums zu erwarten ist, hängt offenbar von der Löslichkeit seines Hydroxydes ab. Nun konnte ich keine direkten Löslichkeitsbestimmungen über das Berylliumhydroxyd in der Literatur vorfinden, die Leitfähigkeitsversuche von Hantzsch aber zeigen, daß dem Berylliumhydroxyd ein deutlich basischer Charakter zukommt, der denjenigen des Zinkhydroxyds übertrifft. Danach wäre selbst aus Lösungen, die eben alkalisch reagieren, keine Fällung des Berylliumhydroxyds zu erwarten. Für den Fall des Zinkhydroxyds läßt sich durch einfache Ueberschlagsrechnung zeigen, daß in Lösungen bei einer Alkalinität, bei welchen die dreiwertigen Metalle des Eisens, Aluminiums und Chroms

ausfallen, einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-5} bis 10^{-7} entsprechend, Zinkhydroxyd nach W. D. Treadwell[1]) noch in merklicher Menge bestehen kann.

Mit den Ionen des Zinks und Mangans sind nach dem Massenwirkungsgesetz recht merkliche OH-Konzentrationen noch verträglich, wie die folgende Betrachtung zeigt. Die molekulare Löslichkeit des Zinks beträgt im Mittel aus den Versuchen von Herz[2]) und Bodländer[3]) $1{,}27 \cdot 10^{-5}$ Mole pro Liter. Somit ist das Löslichkeitsprodukt

$$Lp = (Zn) \cdot (OH)^2 = 8{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

Mit Rücksicht auf die Beziehung

$$(NH_4) \cdot (OH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot (NH_3)$$

ergibt sich die Zinkkonzentration, welche mit einem bestimmten Ammoniakammonsalzgemisch im Gleichgewicht steht zu

$$(Zn) = \frac{Lp}{(OH)^2} = \frac{8{,}2 \cdot 10^{-5}\,(NH_4)^2}{3{,}2 \cdot 10^{10} \cdot (NH_3)^2} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot (NH_4)^2}{(NH_3)^2}$$

Daraus berechnet sich, daß selbst noch in 1/100 n NH_3 und 0,3 n NH_4Cl mindestens,

$$2{,}5 \cdot 10^{-5}\,\frac{0{,}3^2}{10^4} = 0{,}023 \text{ Mole Zink pro Liter oder}$$

0,15 gr pro 100 ccm in Lösung gehalten werden, wobei die OH-Ionen Konzentration $5 \cdot 10^{-7}$ beträgt.

Nach den spärlichen Angaben, die beim Berylliumhydroxyd vorliegen, wäre ähnliches zu erwarten, was durch seine Zeiwertigkeit gerechtfertigt wird. Unter diesen Umständen war zu erwarten, daß diejenigen Methoden, welche eine fraktionierte Hydroxydfällung des Aluminiums von Zink erlauben, auch für die Trennung des Aluminiums von Beryllium in Betracht kommen.

---

[1]) Schweiz. Chemiker Ztg. Jahrg. 2, Heft 4 u. 5.

[2]) Z. f. anorg. Chem. 23, 222.

[3]) Z. f. physik. Chem. 27, 66.

Ausgehend von einer sauren Aluminiumlösung sind zur Erzeugung von brauchbaren Fällungen vorgeschlagen worden:

1. Die Natriumthiosulfatmethode
2. Die Jodidjodatmethode und die Ammonnitritmethode
3. Die Alkalikarbonat-Methode
4. Die Salzsäureäthermethode.

Um einen genauen Einblick in die einzelnen Trennungsmethoden zu gewinnen, schien es zweckmäßig mit einer reinen Aluminiumlösung den Genauigkeitsgrad der einzelnen Methoden zu bestimmen.

Im Anschluß an diese Versuche sollen dann Mischungen obiger Lösungen analysiert werden.

Der Umstand, daß ich Berylliumsalzlösungen mit den oben beschriebenen Neutralisationsverfahren bis auf eine Wasserstoffionenkonzentration von (H) = 10^{-5} neutralisieren konnte, ohne daß auch nur Spuren von Beryllium gefällt wurden, ließ erwarten, daß auch Trennungen durch fraktionierte Hydroxydfällungen möglich sein sollten.

1. Die Natriumthiosulfatmethode,

welche Chancel[1]) für die Trennung des Aluminiums von Eisen vorgeschlagen hatte, beruht auf der Zersetzung des Natriumthiosulfats bei Siedetemperatur. Das Aluminium fällt in sandiger Form als Hydroxyd, während das Ferrieisen durch die gebildete schweflige Säure zu Ferroeisen reduziert wird und in Lösung bleibt.

Ausführung. 50 ccm der schwach sauren Aluminiumchloridlösung wurden in einem Erlenmeyerkolben tropfenweise mit verdünnter Sodalösung versetzt bis eine schwache Hydroxydfällung entstand, die in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst wurde. Die Lösung wurde mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, ein Ueberschuß an Natriumthiosulfat

[1]) C. r. 46, 987.
Z. f. anal. Chem. 3, 391.

zugegeben und zum Sieden erhitzt. Die bei der Umsezzung gebildete schweflige Säure wurde durch Stickstoffgas ausgetrieben; das Einleiten eines indifferenten Gases soll eine Oxydation der Schwefligen Säure zu Schwefelsäure verhindern, und befördert gleichzeitig das Ausspülen der Schwefligen Säure. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß das austretende Gas eine stark verdünnte Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbte. Der so erhaltene Niederschlag, der viel dichter war als der mit Ammoniak gefällte, wurde samt dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde in einen tarierten Porzellantiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale verascht, der Hauptmenge zugegeben, vor dem Gebläse geglüht und gewogen.

Die in drei Versuchen erhaltenen Resultate sind folgende:

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Differenz in mgr
0,0743	0,0696	4,7
0,0743	0,0723	2,0
0,0743	0,0698	4,1

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bleiben beträchtliche Mengen Aluminium in Lösung, die nur gefällt werden können, wenn man der Lösung Ammoniak zugibt. Das läßt sich aber in ammonsalzfreien Lösungen kaum ausführen, ohne daß dabei der Neutralpunkt überschritten wird, sodaß diese Methode schwerlich in Frage kommen dürfte.

2. Die Jodidjodatmethode von A. Stock. [1])

Ein Jodidjodatgemisch reagiert in saurer Lösung nach der Gleichung:

---

[1]) Z. f. anal. Chem. 40, 480.
Ber. 33, 548.
C. B. (1901) I, 690.
Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem. Bd. II S. 73.

$$2\ AlCl_3 + 5\ KJ + KJO_3 + 3\ H_2O = 2\ Al(OH)_3 + 6\ KCl + 3\ J_2$$

Diese Umsetzung führt bis in die Nähe des Neutralpunkts, wobei das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat gebunden wird. Eine Aluminiumchloridlösung wird so weit neutralisiert, daß alles Aluminium als $Al(OH)_3$ ausfällt.

Ausführung. 50 ccm der schwach sauren Aluminiumchloridlösung wurden in einem Jenaer Becherglas mit einem Ueberschuß eines Gemisches aus gleichen Teilen einer 25%igen Kaliumjodid- und einer kaltgesättigten Kaliumjodatlösung versetzt. Nach ca. 5 Minuten wurde das ausgeschiedene Jod mit einer 20%igen Natriumthiosulfatlösung entfärbt und noch 1 ccm des Jodidjodatgemisches hinzugefügt, um mich zu vergewissern, daß dieselbe nicht noch eine weitere Jodausscheidung bewirkt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, den Niederschlag absitzen gelassen und durch ein weitporiges Filter filtriert. Der Niederschlag wurde mit heißem ammonitrathaltigem Wasser ausgewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die folgenden Resultate lassen erkennen, daß bis auf ganz geringe Spuren alles Aluminium als Hydroxyd gefällt wird:

Angewandtes $AlCl_3$ $AlCl_3$ als Al_2O_3	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Differenz in mgr
0,0743	0,0740	— 0,3
0,0743	0,0742	— 0,1
0,0743	0,0739	— 0,4

Auf ähnlichem Prinzip beruht die Ammonitritmethode von Wynkoop[1]) und Schirm[2]). Wynkoop hat nämlich gezeigt, daß beim Jodidjodatverfahren das Jod durch Ammonitrit ersetzt werden kann.

---

[1]) Journ. Americ. Soc. 1897 Bd. 19, 439.

[2]) Chem. Z. 1909 S 877.
Z. f. anal. Chem. 49, 313.

Das bei dieser Reaktion frei gewordene Ammoniak spielt eine ähnliche Rolle wie das Natriumthiosulfat in der vorigen Methode, es neutralisiert die freigewordene Salzsäure. Die salpetrige Säure, die bei der Zersetzung des Ammonitrits gebildet wird, kann durch Kochen oder mit einem indifferenten Gase herausgespült werden.

Nach den Angaben von W. D. Treadwell[1]) ist diese Methode nicht ganz einwandfrei. Ein Kochen der Lösung muß peinlichst vermieden werden, da die Stickoxyde leicht zu Salpetersäure sich oxydieren, wenn Luft Gelegenheit hat zuzutreten. Ferner wird noch angegeben, daß beim langen Kochen schwer filtrierbare Niederschläge gebildet werden. Viel zuverlässiger erfolgt die Fällung nach W. D. Treadwell[1]), wenn man bei 70° die auftretenden Stickoxyde durch Einleiten eines indifferenten Gases verdrängt.

Ausführung. 50 ccm der Aluminiumlösung wurden in einem Jenaer Erlenmeyerkolben mit 25 ccm(= 2,5 gr Ammonsulfat) und 40 ccm Ammonitrit versetzt und in die Lösung bei Wasserbadtemperatur Kohlensäure eingeleitet. Die gebildeten Stickoxyde wurden durch Kohlensäure ausgetrieben. Kleine Mengen der Kohlensäure bleiben als Ammonbicarbonat in Lösung. Wie die Tabelle zeigt, erhält man sehr befriedigende Resultate.

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Gefundens Al_2O_3 in gr	Differenz in mgr
0,0743	0,0743	0
0,0743	0,0741	— 0,2
0,0743	0,0742	— 0,1

Darstellung des Ammonnitrits nach Witt.[2])

360 gr 96%iges Natriumnitrit löst man in 1 Liter heißen Wassers und trägt in diese Lösung ein trockenes

[1]) Schweiz. Chem. Z. Jahrg. 2, Heft 5.
[2]) Ber. 36, 4384.

Gemisch von 360 gr Natriumnitrit und 610 gr Baryumchlorid in Portionen ein. Das sich hiebei ausscheidende Kochsalz wird durch einen Heißwassertrichter rasch filtriert und das Filtrat rasch abgekühlt, wobei sich das Baryumnitrit als weißes Kristallmehl ausscheidet. Dieses wird abgenutscht, aus heißem Wasser mehrmals umkristallisiert und getrocknet. Zur Herstellung der Ammonnitritlösung setzt man das Baryumnitrit mit etwas mehr als der berechneten Menge Ammonsulfat um, läßt den Baryumsulfatniederschlag absitzen, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus und verdünnt die Lösung mit Wasser auf das gewünschte Volumen.

3. Bestimmung des Aluminiums mit Alkalicarbonat.

Diese Methode, welche von Luckow[1]) vorgeschlagen und von Allen und Gottschalk empfohlen wurde, lieferte mir brauchbare Resultate.

Ausführung. Ich versetzte die Aluminiumsalzlösung mit einem geringen Ueberschuß an Kalilauge bis der entstandene Niederschlag sich vollkommen gelöst hat, und fällte das Aluminium durch Einleiten von Kohlensäure. Der entstandene Niederschlag wurde mit Ammonchlorid oder Ammonnitrat erwärmt, filtriert, ausgewaschen, geglüht und bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Diese Methode läßt sich auch bei Gegenwart von Sulfaten, nicht aber in Gegenwart von Erdalkalien ausführen. Die gewonnenen Resultate fallen leicht zu hoch aus, was vermieden werden kann, wenn man den Hydroxydniederschlag in Salzsäure löst und mit Ammoniak wieder fällt, wodurch der Kaligehalt des Niederschlages eliminiert wird. Die Resultate sind folgende:

---

[1]) Z. f. anal. Chem. 3, 366.
Z. f. anal. Chem. 44, 714.
C. B. (1900) 2, 1162.

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Differenz in mgr
0,0743	0,0745	+ 0,2
0,0743	0,0744	+ 0,1

4. Die Salzsäure-Aethermethode von Gooch & Havens [1]) beruht, wie schon in der Einleitung erwähnt, auf der Schwerlöslichkeit des Aluminiumchlorids in Salzsäureäther.

Ihre Arbeitsweise ist folgende: Ein abgemessenes Volumen der Aluminiumchloridlösung wird in eine Platinschale abpipetiert, auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft und 15 ccm einer Mischung von Salzsäureäther zugesetzt und in diese Lösung unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Setzt noch 5 ccm Aether hinzu, um eine vollständige Mischung zu erzielen, leitet wieder Salzsäure ein und filtriert den Niederschlag durch einen Asbest-Goochtiegel. Diesen trocknet man bei 150°, setzt 1 gr Quecksilberoxyd hinzu, erhitzt anfangs über kleiner Flamme und schließlich vor dem Gebläse; statt des Quecksilberoxyds kann das Aluminiumchlorid in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt werden. Die Ueberführung des kristallwasserhaltigen Aluminiumchlorids in das Oxyd mittels Quecksilberoxyd liefert im Großen und Ganzen weniger genaue Resultate, was auf die große Flüchtigkeit des Chlorides zurückzuführen ist. Wird dagegen das Chlorid wieder in Wasser gelöst und das Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt, so fallen die Resultate durchwegs scharf aus, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Vol. d. HCl-Aetherlösg. in cc	Gef. Al_2O_3 mit HgO geglüht in gr	Diff. in mgr	Gef. Al_2O_3 mit NH_3 gefällt in gr	Diff. in mgr
0,0743	50	0,0736	—0,7	0,0743	0
0,0743	50	0,0732	—1,1	0,0742	—0,1

[1]) Z. f. anorg. Chem. 13, 435.
Z. f. anorg. Chem. 15, 15.
Z. f. anorg. Chem. 18, 147.

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Vol. d. HCl-Aetherlösg. in cc	Gef. Al_2O_3 mit HgO geglüht in gr	Diff. in mgr	Gef. Al_2O_3 mit NH_3 gefällt in gr	Diff. in mgr
0,0743	50	0,0739	—0,4	0,0741	—0,2
0,0743	50	0,0735	—0,8	0,0742	—0,1

D. Bestimmung des Eisens.

Zur Bestimmung des Eisens ist, abgesehen von der massanalytischen, die gravimetrische mit Ammoniak die gebräuchlichste Bestimmungsmethode. Für die Trennung von Beryllium kommt sie nicht in Betracht und es mußte ein Fällungsmittel gesucht werden, das das Eisen fällt, nicht aber das Beryllium. Ein solches Fällungsmittel wurde von G. von Knorre und Ilinski[1]) mit Erfolg zur Trennung des Kobalts von Nickel im α-Nitroso-β-naphtol gefunden, welches sie zur Trennung des Eisens von Aluminium vorschlagen und auch von Smith[2]), Schlier[3]) und Burgas[3]) empfohlen wurde. Diese Fällungsmethode mit α-Nitroso-β-naphtol beruht auf der Schwerlöslichkeit des Ferrinitroso-naphtols $(C_{10}H_6ONO)_3Fe$ in 50%iger Essigsäure. Mäßig verdünnte Salz- oder Schwefelsäure lösen den Körper in der Wärme auf, beim Abkühlen sich aber mehr oder weniger vollständig, je nach der Konzentration der Säure, wieder ausscheidet; auch Eisessig löst den Körper in der Wärme wie in der Kälte in beträchtlichen Mengen auf, weshalb eine 50%ige Essigsäure als Lösungsmittel für das Nitroso-β-naphtol als zweckmäßig erachtet wurde.

Ausführung. Die als Chloride oder Sulfate vorhandenen Salze des Eisens und Aluminiums wurden in einer Platinschale auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Lösung wurde tropfenweise mit Ammoniak versetzt bis

[1]) Ber. 18, 699 u. 2728.
Z. f. analyt. hem. 25, 406.
[2]) Journ. of the Americ. hem. Soc. 17, 688.
[3]) Chem. Ztg. 16, 420.

eine geringe Trübung entstand, welche mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht wurde. Zu der neutralen Lösung wurde das gleiche Volumen 50%iger Essigsäure zugesetzt und in der Kälte unter Umrühren mit in 50%-iger Essigsäure gelöstem Nitroso-β-naphtol das Eisen gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde 6 bis 8 Stunden stehen gelassen, durch ein Papierfilter filtriert, mit 50%-iger Essigsäure, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen bis ein auf dem Platinblech verdunsteter Tropfen keinen Rückstand mehr hinterließ. Der so erhaltene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet, das Filter vorsichtig im Porzellantiegel verascht und dem Ferrinitroso-β-naphtol eine gleiche Menge Oxalsäure zugesetzt, gelinde erwärmt und sobald keine Dämpfe mehr entwichen, steigerte ich die Temperatur bis zur starken Rotglut. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind ebenso genau, wie die nach der früher geschilderten Ammoniakmethode.

Angewandtes $FeCl_3$ als Fe_3O in gr	Gefundenes Fe_2O_3 in gr	Differenz in mgr
0,1565	0,1561	— 0,4
0,1565	0,1566	+ 0,1
0,1565	0,1565	0
0,1565	0,1564	— 0,1

Darstellung des Nitroso-β-naphtols nach Henriquez uud Ilinski [1]).

20 gr käufliches β-naphtol werden mit 15 gr Chlorzink in 120 gr Alkohol in der Hitze gelöst. Zu dieser heißen Lösung setzt man eine konz. wässrige Lösung von 10 gr. Natriumnitrit. Die Lösung färbt sich bald rot und nach kurzem Kochen beginnt sich das rotbraune Zinksalz des Nitroso-β-naphtols auszuscheiden, kühlt die Lösung ab, läßt zweckmäßig 24 Stunden stehen und nutscht das ausgeschiedene Zinksalz ab, welches man mit wenig Alkohol auswäscht. In der Mutterlauge befinden sich nur geringe

1) Ber. 18, 704.

Mengen des Salzes, welche man vernachlässigen kann. Das abgesaugte Zinksalz versetzt man so lange mit Natronlauge, bis sich alles in das grüne, kristallinische Natriumsalz verwandelt hat und das Zink in Lösung gegangen ist, wozu man 16—20 gr Aetznatron braucht. Das ausgeschiedene Natronsalz saugt man ab und wäscht mit verdünntem Alkohol aus. In nicht zu verdünnter Salzsäure zersetzt man das Natriumsalz und das ausgeschiedene Nitroso-β-naphtol wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein Produkt, welches als Reagens ohne weiteres benützt werden kann. Ein chemisch reines Salz wird erhalten durch Eintragen in eine konz. Sodalösung. Man filtriert die Lösung und fällt im Filtrat das Nitroso-β-naphtol mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Das Nitroso-β-naphtol wird in einer Pulverflasche aufbewahrt und jeweils vor Gebrauch die nötige Menge in 50%iger Essigsäure gelöst. Man vermeide Lösungen herzustellen, da sich diese bald zersetzen und harzige Massen ausscheiden.

E. Trennung des Aluminiums von Beryllium.

1. Die Natriumthiosulfatmethode

wurde von Zimmermann[1]) zur Trennung des Aluminiums von Beryllium vorgeschlagen. Er erwähnt, daß eine glatte Durchführung möglich sei, führt aber keine Resultate an. Nach den Erfahrungen der Aluminiumbestimmung mit Natriumthiosulfat war zu erwarten, daß keine vollständige Aluminiumfällung erreicht werden konnte. Die Aluminiumfällung verlief jedoch nicht in diesem Sinne, denn mit dem Aluminiumniederschlag wurde ein großer Teil des Berylliums niedergerissen. Die Ausführung der Trennung geschah analog derjenigen des Aluminiums mit

[1]) Inaug. Diss. Berlin 1887.

Natriumthiosulfat, wie auf Seite 17 geschildert wurde. Die Resultate von drei Versuchen sind:

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Angewandtes $BeCl_2$ als BeO in gr	Gefundenen Al_2O_3 in gr	Gefundenes BeO in gr	Differenz in mgr
0,0743	0,0928	0,1156	0,0515	0,0413
0,0743	0,0928	0,1076	0,0595	0,0333
0,0743	0,0928	0,1146	0,0525	0,0403

Aus diesen drei Versuchen geht mit Deutlichkeit hervor, daß eine Trennung mit Natriumthiosulfat, wie Zimmermann vorgeschlagen hat, ausgeschlossen ist, da von der gesamten Berylliummenge über 40 % in den Aluminiumhydroxydniederschlag übergegangen sind.

2. Trennung der beiden Erden nach der Jodidjodat-Methode. [1])

Diese beliebte Trennungsmethode, welche gestattet, das dreiwertige Aluminium als Hydroxyd von den Erdalkalien zu trennen, sollte auch in Gegenwart des zweiwertigen Berylliums zu keinen Schwierigkeiten führen. Dem ist aber nicht so. Auch hier treten die gleichen Erscheinungen auf, wie bei der Trennung mit Thiosulfat. Die Ausführung der Trennung wurde in derselben Weise durchgeführt, wie auf Seite 19 geschildert wurde. Die Resultate sind folgende:

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Angewandes $BeCl_2$ als BeO in gr	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Gefundenes BeO in gr
0,0743	0,0928	0,1132	0,0539
0,0743	0,0928	0,0988	0,0683

Auch nach dieser Methode sind die Resultate unbrauchbar.

[1]) Z. f. anal. Chem. 40, 480.

3. Trennung des Aluminiums von Beryllium nach der Ammonnitrit-Methode. [1])

Diese vorzügliche Trennungsmethode, welche nach W. D. Treadwell [2]) gestattet Aluminium und Eisen von Zink zu trennen, (Schirm gibt jedoch an, daß eine Trennung mit Ammonnitrit zur Trennung obiger Metalle nicht möglich ist), suchte ich auch als Trennungsmethode auf die beiden Erden anzuwenden. Das oben beschriebene Einleiten von Kohlensäure zur Verdrängung der nitrosen Gase sollte hier noch einen andern Zweck besitzen. Es sollte nämlich versucht werden, die Zersetzung bei so niedriger Temperatur vorzunehmen, daß sich merkliche Mengen Ammonbicarbonat gebildet haben, noch ehe der Neutralpunkt erreicht wird. Das Ammonbicarbonat sollte nämlich noch dazu beitragen, das Beryllium als komplexes Berylliumcarbonat in Lösung zu halten.

Das Einleiten von Kohlensäure wurde bei 30—50° C vorgenommen; hierbei ging die Neutralisation von der alkalischen Gelbfärbung zur schwach sauren Rosafärbung des Methylrots vor sich, sodaß die Wasserstoffionenkonzentration nicht viel über 10^{-6} gestiegen sein konnte.

Ausführung. Je 50 ccm der schwach sauren Chloridlösung wurden in Gegenwart von Methylrot mit Ammoniak neutralisiert. Mit 25 ccm (= 2,5 gr) Ammonsulfatlösung versetzt und die Lösung unter Eiskühlung mit Kohlensäuregas gesättigt. Dieser Lösung wurden 50 ccm einer 6%-igen Ammonnitritlösung zugesetzt. Auf dem Wasserbad auf 50° C erwärmt und gleichzeitig einen mäßigen Kohlensäurestrom durchgeleitet bis die Zersetzung des Ammonnitrits vollkommen und die Stickoxydgase ausgetrieben waren. Am Ende der Reaktion reagierte die Lösung auf Methyl-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1897, 19, 434.
Chem. Z. 1909, S. 877.
Z. f. anal. Chem. 49, 313.

[2]) Schweiz. Chemiker Z. Jahrg. 2, Heft 4 und 5.

rot schwach sauer. Auf Lackmuspapier neutral und das Volumen der Lösung betrug 250 ccm. Dauer der Fällung eine Stunde. Das so erhaltene Aluminiumhydroxyd zeigte einen durchaus sandigen Charakter, ließ sich leicht filtrieren und auswaschen. Der Niederschlag wurde naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen.

Auch wurde die Fällung statt mit Ammonsulfat mit Ammonchlorid, Ammonnitrat und Ammonrhodanat ausgeführt. Aus der ammonchlorid- und ammonnitrathaltigen Lösung war der Aluminiumhydroxydniederschlag gallertig, während aus der ammonrhodanithaltigen Lösung der Hydroxydniederschlag seinen sandigen Charakter wieder annahm. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Angewandtes $BeCl_2$ als BeO in gr	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Gefundenes BeO in gr	Salzzusatz gr	Volumen der Lösung ccm	
0,0743	0,0928	0,1030	0,0641		250	Lackmus & Methylrot reagieren schwach sauer
0,0743	0,0928	0,0851	0,0920	2,5 gr Ammonsulfat	„	
0,0743	0,0928	0,0991	0,0680		„	
0,0743	0,0928	0,1203	0,0468		„	
0,0743	0,0928	0,1145	0,0526	2,5 gr Ammonchlorid	„	
0,0743	0,0928	0,0984	0,0687		„	
0,0743	0,0928	0,0926	0,0745	3,0 gr Ammonnitrat	„	
0,0743	0,0928	0,0707	0,0964		„	
0,0743	0,0928	0,0997	0,0674	3,5 gr Ammonrhodanit	„	
0,0743	0,0928	0,0885	0,0786		„	

Das Aluminium zeigt auch hier die Eigenschaft, das Beryllium mit dem Aluminiumhydroxydniederschlag mit sich nieder zu reißen, das Mitreißen war geringer, offenbar unter Einfluß der Ammoncarbonatlösung. Es blieb nur noch die Möglichkeit offen, die in der sauren Lösung

existenzfähige Bicarbonatmenge noch dadurch zu erhöhen, daß die Kohlensäuremenge unter gelindem Druck verwendet wird. Nun beobachtet man aber, daß die Komplexsalzbildung kein wirksamer Schutz gegen das Ausfallen ist, worauf W. D Treadwell[1]) bei der Trennung der dreiwertigen Metalle von Nickel in ammoniakalischer Lösung neuerdings hingewiesen hat. Ich unterließ es daher Versuche mit Kohlensäure unter Druck auszuführen.

Bei den eben beschriebenen Versuchen war zur Verdrängung der salpetrigen Säure eine Erwärmung auf 50° erforderlich, die die Mitfällung des Berylliums notwendigerweise begünstigen mußte. Es blieb noch zu überlegen, ob die Zersetzung der salpetrigen Säure nicht schon bei Zimmertemperatur erreicht werden könnte; als solcher war gasförmiger Schwefelwasserstoff angewandt worden, dem gleichzeitig Kohlensäure beigemischt wurde. Auf diese Weise gelang es schon die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu neutralisieren. Die dabei erzielten Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Angewandtes $AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Angewandtes $BeCl_2$ als BeO in gr	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Gefundenes BeO in gr	Volumen ccm	Endreaktion ccm
0,0743	0,0928	0,0920	0,0751	250	Lackmus neutral
0,0743	0,0928	0,0963	0,0708	„	Methylrot schwach sauer

Wie aus diesen zwei Tabellen ersichtlich ist, ist auch nach dieser Methode keine quantitative Trennung der beiden Erden möglich.

4. Trennung des Aluminiums von Beryllium mit Kalilauge.

Bei keiner Trennung des Aluminiums von Beryllium tritt eine solche Analogie der chemischen Eigenschaften so deutlich zu Tage, wie bei der Alkalihydroxydfällung. Da die von Vauquelin angegebene Methode zur Trennung

[1]) Schweiz. Chemiker-Z. Jahrg. 2, Heft 4 und 5.

der beiden Erden mit Ammoncarbonat von J. Weeren verworfen wurde, fanden C. G. Gmelin[1]) und Graf Schaffgottsch[2]) in unabhängigen, aber gleichzeitig ausgeführten Untersuchungen, daß in einer verdünnten Alkalihydroxydlösung beim Kochen die Beryllerde ausfällt, die Tonerde aber in Lösung bleibt. Beide geben an, daß die Fällung je nach den Bedingungen ganz oder beinahe vollständig sei, unterlassen aber diese Verhältnisse in reproduzierbarer Art zu beschreiben. Weeren, der diese Methode aufs genaueste nachprüfte, kam dann zu dem Ergebnis, daß auch diese Methode der Trennung zu ganz unhaltbaren Resultaten führe, da bis zu $^3/_4$ der Beryllerde nicht gefällt werden könne, was Hofmeister[3]) und Joy[4]) in ihren Versuchen bestätigten. Nach Zimmermann[5]) soll die Trennung der beiden Erden mit einer Aetzkalilösung zu günstigen Resultaten führen, sofern er 1 gr der Hydroxyde der beiden Erden im Liter mit einer richtig verdünnten Kalilauge erhitze. Natronlauge sei nicht brauchbar. Aber Penford und Harper wollen auch mit einer stark verdünnten Natronlauge eine vollständige Fällung des Berylliumhydroxyds und so eine genaue Trennung von der Tonerde bewirken. Nach Hantzsch[6]) ist niemals auch nur eine annähernd quantitative Abscheidung des Berylliumhydroxyds möglich, wenn auch eine Lösung, die auf ein Teil Berylliumoxyd 12,8 Teile Natron enthält, gekocht wird; denn Hantzsch hat durch seine Leitfähigkeitsbestimmungen in stark verdünnter, berylliumhaltiger Natronlauge festgestellt, daß sich das frisch gefällte Berylliumhydroxyd gegenüber Aetzkali als Salzbildner betätigt. Durch analoge Versuche hat er auch an Hydroxyden die

[1]) Pogg. Ann. 50, 175.
[2]) „ „ 50, 183.
[3]) Journ. f. pract. Chem. 76, 3.
[4]) ebenda 92, 230.
[5]) Inaug. Diss. Berlin 1887.
[6]) Z. f. anorg. Chem. 30, 388.

Reihenfolge festgestellt, in der sich Aluminium, Beryllium, Germanium, Blei, Zink und Zinn als Säuren und Basen sich der Stärke nach folgen. Diese sauren Eigenschaften, die dem Berylliumhydroxyd zukommen, es ist stärker als Zinkhydroxyd, mit Laugen, bezw. Hydraten Beryllate zu liefern, erklären zur Genüge, daß eine vollständige Trennung der beiden Erden durch Kochen mit verdünnten Alkalien ausgeschlossen ist.

Auch sind die Eigenschaften des Berylliumhydroxyds je nach der Art ihres Entstehens von einander verschieden. Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd ist in seiner Jugendform eine gallertige, voluminöse Masse, leicht löslich in Alkalien und Ammoncarbonat, in Laugen wie in Säuren und zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. Die Jugendform besitzt die Eigenschaft, in die stabilere Altersform überzugehen, die erreicht wird durch Kochen der Jugendform in alkalischen Lösungen, ferner durch den Einfluß der Zeit. Diese Altersform, welche ein körniges Pulver darstellt, ist wenig empfindlich gegen Kohlensäure, unlöslich in den Carbonaten der Alkalien und des Ammoniums, schwerlöslich in verdünnten Säuren und Laugen, löslich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure, leicht löslich in 10.n Aetzkalilösung. Diese Eigenschaft des Alterns ist nicht nur dem Berylliumhydroxyd eigen, sondern auch noch verschiedenen anderen Metallhydraten, wie z. B. dem Aluminium, Brom, Zink und Eisen, nur ist sie beim Beryllium am ausgeprägtesten. Nach Hantzsch ist das Altern nicht auf Isomerie oder Polymerie, sondern auf die physikalische Veränderung der Oberfläche zurückzuführen, manchmal auch auf eine chemische Veränderung des Hydratzustandes

Diese leichte Salzbildung des Berylliumhydroxyds suchte ich dadurch zu umgehen, daß ich die Fällung des Aluminiums allmählich ausführte, wie dies auf Seite 21 geschildert wird.

Ausführung. In einen 500 ccm fassenden Jenaer Erlenmeyerkolben wurden je 50 ccm einer gestellten Aluminium- und Berylliumchloridlösung abpipettiert, mit reiner 10%iger Kalilauge versetzt bis der entstandene Hydroxydniederschlag sich eben löste. Dann wurde noch ein geringer Ueberschuß an Lauge zugegeben und die Lösung mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt. In diese Lösung wurde unter Kühlung Kohlendioxyd unter Druck eingeleitet, um die Bicarbonatbildung zu erhöhen. Dieser Punkt der Bicarbonatbildung wurde beim Umschlag des Phenolphtaleins von rot in farblos erreicht, und in dem Maße, wie sich die Bicarbonatbildung vervollständigte, schlug sich das Aluminiumhydroxyd in groben Flocken nieder. Der Lösung wurden 40 ccm Ammonchlorid zugegeben, 2 Stunden stehen gelassen, den Niederschlag abfiltriert, mit kaltem, ammonnitrathaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und den Hydroxydniederschlag in heißer Salzsäure gelöst, die Lösung wurde mit 25 ccm (= 2,5 gr) Ammonchloridlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit frisch destilliertem Ammoniak das Aluminium gefällt bis der Geruch des letzteren eben wahrgenommen werden konnte. Der Niederschlag setzte sich rasch zu Boden, wurde abfiltriert, mit ammonnitrathaltigem Wasser gründlich ausgewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die Menge des Berylliumoxyds wurde aus der gefundenen Menge Al_2O_3 ermittelt.

Angewandtes Al_3Cl als Al_2O_3 in gr	Angewandtes $BeCl_2$ als BeO in gr	Gefundenes Al_2O_3 in gr	Differenz gr	Gefundenes BeO in gr
0,0743	0,0928	0,1055	+ 0,0312	0,0616
0,0743	0,0928	0,0923	+ 0,0180	0,0748
0,0743	0,0928	0,1142	+ 0,0399	0,0529

Wie die erhaltenen Resultate zeigen, fallen die Werte viel zu hoch aus.

Eine Abänderung in der eben geschilderten Methode wurde dahin getroffen, daß ich zu der Kaliumluminat- und Kaliumberyllatlösung 10 ccm konz. Ammoniak zusetzte, mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzte und in die alkalische Lösung Kohlensäure unter gelindem Druck einleitete bis die rote Farbe des Phenolphtaleins verschwunden war. Der so erhaltene Niederschlag wurde, wie oben geschildert, weiter behandelt. Auch nach dieser Art konnte keine quantitative Trennung erzielt werden, wie aus folgenden Resultaten ersichtlich ist.

Angewandtes		Gefundenes		
$AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	$BeCl_2$ als BeO in gr	Al_2O_3 in gr	BeO in gr	Differenz in gr
0,0743	0,0928	0,0876	0,0795	0,0133
0,0743	0,0928	0,0953	0,0718	0,0210
0,0743	0,0928	0,0823	0,0848	0,0080

Es wurden noch Versuche nach Zimmermann mit reiner Kalilauge ausgeführt. Ich verfuhr wie folgt: Je 50 ccm der beiden Chloridlösungen wurden in einen 500 ccm fassenden Jenaer Erlenmeyerkolben abpipettiert, mit 10 . n Kalilauge versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich eben löste, mit Wasser auf 350 ccm verdünnt, gekocht, den Berylliumhydroxydniederschlag abfiltriert, und den Hydroxydniederschlag mit Salzsäure in Lösung gebracht. Das Filtrat wurde auf Zusatz von 25 ccm (= 2,5 gr) Ammonchloridlösung und einigen Tropfen Methylrot zum Sieden erhitzt, tropfenweise bis zur schwach alkalischen Reaktion mit destilliertem Ammoniak versetzt und den Berylliumhydroxydniederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Die so erhaltenen Resultate fielen, wie zu erwarten war, ungünstig aus.

Angewandtes		Gefundenes		
$AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	$BeCl_2$ als BeO in gr	Al_2O_3 in gr	BeO in gr	Differenz in gr
0,0743	0,0928	0,1321	0,0578	0,0350
0,0743	0,0928	0,1268	0,0403	0,0525

4. Trennung der beiden Erden mit Salzsäure-Aether nach Gooch und Havens.

Gooch und Havens[1]) zeigen, daß man durch die Fällung des Aluminiums mit ihrer Salzsäure-Aethermethode sehr befriedigende Resultate erzielen kann. Bei Anwendung eines Volumens bis zu 50 ccm gelang es ihnen, das Aluminium bis auf etwa $^1/_2$ mgr genau zu bestimmen. Sie weisen darauf hin, daß diese Methode auch zur Trennung von Beryllium dienen kann. Diese Trennungsmethode des Aluminiums von Eisen und Beryllium unterwarf ich einer sorgfältigen Prüfung, um sie zu einer allfälligen Trennung der drei Metalle bei der Analyse des Berylls anwenden zu können.

Ausführung. Je 50 ccm der Aluminium- und Berylliumchloridlösung wurden in eine Platinschale abpipettiert und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft. Die einige ccm fassende Lösung wurde mit konz. Salzsäure aufgenommen und mit Salzsäure-Aether in einen 100 ccm fassenden Erlenmeyer mit eingeschliffenem Kühler gebracht. Zu dieser Lösung wurden noch 30 ccm Salzsäure-Aether zugesetzt und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet; dann wurden 5—10 ccm absoluten Aether zugefügt, wieder Salzsäuregas eingeleitet bis die Schichten von Salzsäure-Aether und Aether verschwunden waren. Hielt ich das Volumen unter 60 ccm, so ging das Aluminiumchlorid nicht in Lösung. Der so erhaltene kristalline Aluminiumchloridniederschlag wurde durch einen Platin-Goochtiegel abfiltriert, mit mög-

[1]) Z. f. anorg. Chem. 13, 435.

lichst wenig Salzsäure-Aether ausgewaschen und das Aluminiumchlorid in Wasser gelöst. Aus der heißen, schwach sauren ammonchloridhaltigen Lösung wurde das Aluminium tropfenweise mit destilliertem Ammoniak gefällt bis der Geruch des letztern eben vorwaltete. Der filtrierte und gut ausgewaschene Aluminiumniederschlag wurde naß im Platintiegel verbrannt und gewogen.

Das Salzsäure-Aethergemisch, welches das Beryllium als Chlorid enthielt, wurde mit Wasser verdünnt und das Salzsäure-Aethergemisch in einem Jenaer Becherglas auf einem schwach siedenden Wasserbade abgedampft. Die auf ein kleines Volumen gebrachte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit 25 ccm Ammonchloridlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Im Filtrat wurde das Beryllium mit Ammoniak gefällt, abfiltriert, mit ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen und das Hydroxyd durch Glühen in das Oxyd übergeführt, welches dann zur Wägung gebracht wurde.

Darstellung der Salzsäure. Das zur Fällung des Aluminiumchlorids notwendige Salzsäuregas wurde durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure auf Kochsalz erhalten, welches mit konz. Salzsäure angefeuchtet wurde. Das so erhaltene Gas wurde durch konz. Salzsäure und Schwefelsäure gewaschen und zum Schluß durch eine Waschflasche geleitet, welche mit Glaswolle gefüllt war, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten. Die nach der obigen Methode erhaltenen Resultate sind folgende:

Angewandtes			Gefundenes			
$AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	$BeCl_2$ als BeO in gr	Vol. ccm	Al_2O_3 in gr	Diff. mgr	BeO gr	Diff. mgr
0,0743	0,0928	50	0,0742	— 0,1	0,0929	+ 0,1
0,0743	0,0928	50	0,0741	— 0,2	0,0927	— 0,1
0,0376	0,0928	50	0,0376	0	0,0927	— 0,1
0,0743	0,0464	60	0,0744	+ 0,1	0,0465	+ 0,1

Von allen bisher geprüften Methoden liefert also die Salzsäure-Aethermethode die günstigsten Resultate. Die

Methode zeigt sich allen von mir geprüften Verfahren überlegen. Sie scheint zur Zeit die einzig genaue Trennungsmethode der beiden Erden zu sein. Als umständlich wird von Gooch und Havens empfunden, daß das Aluminiumchlorid nicht ohne weiteres wägungsfähig ist, sie schlagen deshalb vor, das Chlorid mit Quecksilberoxyd abzurauchen.

Nach meinen Versuchen ist eine glatte Ueberführung in das Oxyd mit Quecksilberoxyd nicht zu erreichen, was auf eine geringe Verflüchtigung des Chlorids zurückzuführen ist. Die Fällung als Hydroxyd kann umgangen werden durch Ueberführen des Chlorids in das Sulfat, welches durch Glühen in einem tarierten Platintiegel glatt in das Oxyd übergeführt werden kann.

Die Schwefelsäure wird am bequemsten auf einem Finkenerturm im halbbedeckten Tiegel abgeraucht bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen und stark geglüht.

Angewandtes			Gefundenes	
$AlCl_3$ als Al_2O_3 in gr	Al_2O_3 mit HgO abgeraucht in gr	Diff. mgr	Al_2O_3 mit H_2SO_4 abgeraucht gr	Diff. mgr
0,0743	0,0738	— 0,5	0,0745	+ 0,2
0,0743	0,0735	— 0,8	0,0742	— 0,1

Ferner ist noch zu bemerken, daß der Berylliumhydroxydniederschlag mit ammonnitrathaltigem Wasser auszuwaschen ist bis die Chlorreaktion negativ ausfällt. Wird dies nicht berücksichtigt, so können beträchtliche Fehler durch Verflüchtigung von Berylliumchlorid eintreten. So wurde z. B. stark ammonchloridhaltiges Berylliumhydroxyd naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und gewogen. Es wurde gefunden:

0,0938 0,0930 0,0921 0,0917 0,0916 statt 0,0928 gr BeO.

Eine ähnliche Verflüchtigung scheint dagegen beim Aluminium nicht stattzufinden.

F. Trennung des Eisens von Beryllium.

Wie beim Aluminium kommt hier die fraktionierte Hydroxydfällung nicht in Frage, dagegen wäre an die Trennung mit Ammonsulfid in weinsaurer Lösung zu denken, wo das Beryllium als Anion in Lösung gehalten wird, das Eisen aber als Sulfid gefällt werden kann. Versuche in dieser Richtung wurden nicht ausgeführt, weil das Nitroso-β-naphtol größere Vorzüge besitzt.

Ausführung. Je 50 ccm der schwach sauren Eisen- und Berylliumchloridlösung wurden in eine Platinschale abpipettiert, auf dem Wasserbad auf ein Volumen von 20 ccm eingedampft und die Lösung in ein Jenaer Becherglas gebracht. Die schwach saure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und die entstandene schwache Trübung mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt und mit 50-%iger Essigsäure auf 150 ccm verdünnt. Zu dieser kalten Lösung wurde unter Umrühren das in 50%iger Essigsäure gelöste Nitroso-β-naphtol hinzugegeben und den voluminösen Niederschlag absitzen gelassen. Für 0,1 bis 0,2 gr Eisen sind ca. 3 bis 4 gr Nitroso-β-naphtol nötig. Nach 2 bis 3-stündigem Stehen wurde der Niederschlag unter schwachem Saugen abfiltriert, anfangs mit 50%iger Essigsäure, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen bis ein auf dem Platinblech verdunsteter Tropfen keinen Rückstand mehr hinterließ. Der so erhaltene Niederschlag wurde bei 100—110° getrocknet, so viel als möglich von dem Ferrinitroso-β-naphtol in einen tarierten Porzellantiegel gebracht, mit der gleichen Menge Oxalsäure bedeckt und das Filter in der Platinspirale verascht, welches dann der Hauptmenge zugegeben wurde. Der bedeckte Tiegel wurde anfangs über ganz kleinem Flämmchen erwärmt bis zur beginnenden Zersetzung, die sich durch das Auftreten von braunen Dämpfen bemerkbar machte. Ist die Zersetzung

beendigt, so brennt man die ausgeschiedene, leicht verbrennbare Kohle über einer vollen Bunsenflamme weg und glüht zum Schluß vor dem Gebläse. Das Glühen vor dem Gebläse ist bei der Bestimmung des Eisens nicht üblich. Die Gefahr einer Reduktion des Eisenoxyds zu Hammerschlag ist im Porzellantiegel nicht zu befürchten wie Sosmann und Hochstetter gezeigt haben. Die Angabe verschiedener Autoren, daß Eisenoxyd, welches im Platintiegel scharf geglüht wird, teilweise in Magnetit übergeht, beruht auf einer Reduktion durch die Flammgase, welche durch die Tiegelwandungen hindurch diffundieren, eine Erscheinung, die auch beim Glühen des Cr_2O_3 und U_3O_8 im Platintiegel zu berücksichtigen ist (vergl. Dissertation 1919 Zürich von R. Schwarz). Das Filtrat, welches das Beryllium enthielt, wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft, um die Essigsäure abzutreiben. Der braune Rückstand wurde mit Salzsäure befeuchtet und von den geringen Mengen Nitroso-β-naphtols abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf Zusatz von 25 ccm Ammonchloridlösung zum Sieden erhitzt und das Beryllium tropfenweise mit Ammoniak gefällt und den Niederschlag abfiltriert, mit ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen, verbrannt, geglüht und gewogen.

Angewandtes		Gefundenes			
$FeCl_3$ als Fe_2O_3 gr	$BeCl_2$ als BeO gr	Fe_2O_3 gr	Diff. mgr	BeO gr	Diff. mgr
0,1565	0,0928	0,1568	+ 0,3	0,0926	— 0,2
0,1565	0,0928	0,1563	— 0,2	0,0927	— 0,1
0,1565	0,0928	0,1568	+ 0,2	0,0926	— 0,2
0,0782	0,0928	0,0783	+ 0,1	0,0926	— 0,2
0,1565	0,0464	0,1564	— 0,1	0,0465	+ 0,1

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Eisen von Beryllium mit dem von Knorre und Ilinski angegebenen Nitroso-β-naphtol scharf getrennt werden kann. Die einzige

Schwierigkeit dieser Methode liegt im Verbrennen des Ferrinitroso-β-naphtols, welch letzteres beim unvorsichtigen Glühen leicht verpufft, wodurch Verluste entstehen können. Verfährt man, wie ich oben angegeben habe, so daß man die Hauptmenge des Niederschlages in den tarierten Tiegel bringt und das Filter in der Platinspirale verbrennt, so wird dieser Uebelstand vermieden. Auch fallen die Resultate des Eisens meistens zu hoch aus, wenn man nach Ilinski und Knorre den Niederschlag samt Filter im Tiegel verbrennt, herrührend von Graphit, welcher nicht verbrannt werden kann.

G. Trennung des Aluminiums von Eisen und Beryllium.

Je 50 ccm der Chloridlösung des Aluminiums, Eisens und Berylliums wurden in eine Platinschale abpipettiert, und auf dem Wasserbad auf ein Volumen von etwa 5 ccm eingedampft, mit wenig konz. Salzsäure aufgenommen, in einen Erlenmeyer mit Kühleraufsatz und Einleitungsrohr gebracht, mit Salzsäure-Aether nachgespült und mit Salzsäure-Aether auf ein Volumen von 50 ccm aufgefüllt. In diese Lösung wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, mit 10 ccm absoluten Aethers versetzt und auch dieses wieder mit Salzsäuregas gesättigt. Das Einleiten ist beendigt, wenn die Schicht zwischen Salzsäure-Aether verschwunden ist. Der Niederschlag wurde durch einen Platin-Goochtiegel abfiltriert und wie beim Aluminium geschildert, weiter behandelt. Das Filtrat wurde in einem halbedeckten Becherglas das Salzsäure-Aethergemisch vorsichtig abgedampft, die Chloride des Eisens und Berylliums in wenig Wasser gelöst und die saure Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Zu dieser Lösung wurde das gleiche Volumen Eisessig zugesetzt, mit 50%iger Essigsäure auf 100 bis 150 ccm verdünnt und das Eisen mit Nitroso-β-naphtol in geringem Ueberschuß gefällt.

Das Filtrat des Eisens wurde eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet und das verharzte Nitroso-β-naphtol abfiltriert und ausgewaschen. Aus dieser Lösung wurde das Beryllium mit Ammoniak gefällt.

Angewandtes						Gefundenes			
$AlCl_3$ als Al_2O_3 gr	$FeCl_3$ als Fe_2O_3 gr	$BeCl_2$ als BeO gr	Al_2O_3 gr	Vol. HCl-Aether ccm	Diff. mgr	$Fe\ O_3$ gr	Diff. mgr	BeO gr	Diff. mgr
0,0743	0,1565	0,0928	0,0739	50	— 0,4	0,1567	+ 0,2	0,0930	+ 0,2
0,0743	0,1565	0,0928	0,0742	50	— 0,1	0,1569	+ 0,4	0,0924	— 0,4
0,0743	0,1565	0,0928	0,0741	50	— 0,2	0,1566	+ 0,1	0,0927	— 0,1
0,0743	0,1565	0,0928	0,0745	50	+ 0,2	0,1568	+ 0,3	0,0925	— 0,3
0,0376	0,1565	0,0928	0,0375	50	— 0,1	0,1567	+ 0,2	0,0925	— 0,3
0,0376	0,1565	0,0928	0,0376	50	0	0,1566	+ 0,1	0,0927	— 0,1
0,0376	0,0782	0,0928	0,0376	50	0	0,0784	+ 0,2	0,0925	— 0,3
0,0376	0,0782	0,0928	0,0373	50	— 0,3	0,0785	+ 0,3	0,0926	— 0,2

Diese Zahlen lassen erkennen, daß man die Trennung des Aluminiums von Eisen und Beryllium sehr genau ausführen kann, wenn sie als Chloride vorliegen, Sulfate müssen zunächst nach bekannten Methoden in Chloride übergeführt werden.

Es war noch von weiterem Interesse festzustellen, ob sich das beschriebene Trennungsverfahren auch im Gang der Aluminium, Eisen und Beryllium führenden Silikate verwenden läßt. Zu dem Zwecke führte ich die Analyse eines Berylls aus. Dieser lag als feines Pulver von unbekannter Herkunft, vor.

III. Teil.

Beryllanalyse.

Qualitative Analyse.

Bevor ich zur quantitativen Analyse schritt, unterzog ich das Mineral einer qualitativen Untersuchung, wozu zwei Proben erforderlich waren. In einem Sodaaufschluß von ca. 1 gr wurden qualitativ folgende Stoffe festgestellt: Kieselsäure, Aluminium, Eisen und Beryllium, neben Spuren von Calcium und Magnesium. Die zweite Probe wurde mit Schwefelsäure und Flußsäure aufgeschlossen: es konnten keine Alkalien nachgewiesen werden.

Quantitative Analyse.

Die Trocknung der Substanz bei 100° C gab keine meßbare Feuchtigkeit.

Zum Aufschluß des Minerals mischte ich die äußerst fein pulverisierte, lufttrockene Substanz in einem geräumigen Platintiegel mit der 6-fachen Menge eines Soda- und Pottaschegemisches und erhitzte die Mischung sorgfältig über einer Bunsenflamme bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung. Sobald die Masse ruhig schmolz, erhitzte ich noch eine Viertelstunde über der vollen Flamme eines Mekerbrenners, löste nach dem Erkalten den Schmelzkuchen in heißem Wasser, säuerte die Lösung mit Salzsäure an und dampfte sie auf dem Wasserbade in einer Platinschale bis zur staubigen Trockne ein. Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgte nach der üblichen Methode.

(Siehe Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II S. 410 und 412.) Die so erhaltene Kieselsäure war nicht rein, sie hinterließ beim Abrauchen mit Flußsäure in Gegenwart von Schwefelsäure einen beträchtlichen Rückstand. Die im Tiegel verbleibenden Oxyde schloß ich mit Pyrosulfat auf, löste die Schmelze in heißem Wasser und fällte das in Lösung gegangene Platin aus schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff aus. Das schwefelwasserstoffreie Filtrat, das die geringen Mengen Aluminium, Eisen und Beryllium enthielt, wurde mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Der geringe Niederschlag wurde abfiltriert, die Hydroxyde in einigen Tropfen konz. Salzsäure gelöst und die Chloridlösung vorläufig beiseite gestellt.

Aus der kieselsäurefreien Lösung wurde nun das Aluminium, Eisen und Beryllium mit Ammoniak in geringem Ueberschuß gefällt, der erhaltene Niederschlag mit ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen und die Hydroxyde in heißer Salzsäure (1 : 1) gelöst. Die beiden Chloridlösungen wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit Kühleraufsatz vereinigt und das Aluminium in salzsaurer ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gefällt, wie auf Seite 34 geschildert wurde. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	1. Analyse gr	2. Analyse gr
Angewandte Substanzmenge	0,4964	0,6095
Gewicht der Rohkieselsäure	0,3279	0,4019
Gewicht der Oxyde nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0010	0,0013
Gewicht der reinen Kieselsäure nach dem Abrauchen mit HF	0,3269	0,4006
Gewicht des Al_2O_3	0,0905	0,1115
Gewicht des Fe_2O_3	0,0168	0,0197
Gewicht des BeO	0,0628	0,0785

Aus diesen Zahlen erhält man folgende prozentuale Zusammensetzung des Minerals:

	1. Analyse %	2. Analyse %	Mittel %
SiO_2	65,85	65,73	65,79
Al_2O_3	18,23	18,31	18,27
Fe_2O_3	3,38	3,22	3,30
BeO	12,64	12,71	12,67
	100,10	99,98	100,03

Es können in Parallelanalysen gut übereinstimmende Resultate erhalten werden. Für die Richtigkeit der Analyse spricht, daß die Summe der Bestandteile recht genau 100 % ergeben. Eine Kontrollanalyse auf anderem Wege auszuführen, schien mir zur Zeit nicht möglich, da nach meinen Erfahrungen keine zuverlässige Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium, als die eingeschlagene, existiert. Die gute Uebereinstimmung der Resultate spricht, daß eine Verflüchtigung des Berylliumfluorids in Gegenwart von Schwefelsäure ebensowenig wie die des Aluminiumfluorids befürchtet werden muß. Die Analysen sprechen für ein Aluminiumberylliumsilikat, in welchen ein Teil des Aluminiums durch Ferrieisen ersetzt ist. Aus der prozentualen Zusammensetzung des Minerals berechnet sich dessen chemische Zusammensetzung. Aus der im Mittel erhaltenen prozentualen Zusammensetzung des Berylls, nämlich: $SiO_2 = 65{,}79$, $Al_2O_3 = 80{,}27$, $Fe_2O_3 = 3{,}30$, $BeO = 12{,}67$ erhält man bei der Division durch die respektiven Molekulargewichte der einzelnen Oxyde die Verhältniszahlen, nach welchen diese im Beryll vertreten sind.

$$SiO_2 : \frac{65{,}79}{60{,}3} = 1{,}091,\ Al_2O_3 : \frac{80{,}27}{102{,}2} = 0{,}1790,\ Fe_2O_3 : \frac{3{,}30}{159{,}7} = 0{,}020$$

$$BeO : \frac{12{,}67}{25{,}1} = 0{,}504.$$

Bezogen auf 6 Moleküle SiO_2 erhält man:

$$SiO_2 : \frac{1,091}{1,091} \cdot 6 = 6,00; \; Al_2O_3 : \frac{0,1790}{1,091} \cdot 6 = 0,96$$

$$Fe_2O_3 : \frac{0,020}{1,091} \cdot 6 = 0,108; \; BeO : \frac{0,504}{1,091} \cdot 6 = 2,70$$

sodaß sich für die chemische Zusammensetzung des Berylls ergibt:

$$6,00 \; SiO_2 \left| \begin{array}{l} 0,96 \; Al_2O_3 \\ 0,10 \; Fe_2O_3 \end{array} \right| 2,70 \; . \; BeO$$

und in runden Zahlen:

$$(6 \; SiO_2 \; , \; Al_2O_3) \; 3 \; BeO.$$

Aehnlich wie die Beryllanalyse würde sich die des Chrysoberylls $BeO \; Al_2O_3$ gestalten. Dieser würde statt mit Soda mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Nach Aufschluß des Minerals mit Kaliumbisulfat und Entfernung der Kieselsäure würde man die Metalle Beryllium und Aluminium nebst kleinen Mengen Eisen und Chrom mit Ammoniak fällen. In schwach saurer Lösung wäre dann das Chromisalz zu oxydieren und durch erneute Fällung mit Ammoniak die Hydroxyde des Aluminiums, Eisens und Berylliums vom Chrom zu trennen. Die Trennung dieser letztern hätte dann nach den oben beschriebenen Methoden zu geschehen. Würde ein fluorhaltiges Mineral vorliegen, wie z. B. ein Gadolinit von der Zusammensetzung $SiO_4 \; Be \; Fe \; (F, Ce, La, Di, Th, Er, O)_2$, so würde man in einer Probe durch Aufschliessen mit Soda die Kieselsäure und die Metalle, in einer andern Probe das Fluor bestimmen.

IV. Spektroskopischer Nachweis der Aluminium- und Berylliumsalze mittelst Alkanna.[1])

Da die Tonerdesalze, wie die Beryllerdesalze in reinem Zustand keine Absorptionsspektren liefern, so besitzen sie doch die Eigenschaft mit organischen Farbstoffen recht charakteristische Lacke zu bilden, durch welche sie leicht spektralanalytisch nachgewiesen werden können. Ein solcher Farbstoff ist das Alkanin, der sich durch Extraktion mit 95 %igem Alkohol aus der Alkannawurzel leicht erhalten läßt. Der Nachweis der Metallsalze wird derart eingerichtet, daß die durch Lösen von käuflichem Alkanin in 96 %igem Aethylalkohol gewonnene Tinktur soweit verdünnt wird, bis dieselbe im Spektroskop ein scharfes Absorptionsspektrum gibt. Von dieser Lösung wurden 5 ccm in ein Reagensglas von 10—12 mm Durchmesser gebracht und die neutrale Metallsalzlösung zugegeben. Um die Empfindlichkeit des Reagens zu ermitteln, wurden in einem Maßkolben von 200 ccm Inhalt 50 ccm einer Berylliumchloridlösung (= 0,0928 gr BeO) abpipettiert und mit 20-%igem Aethylalkohol bis zur Marke verdünnt. 1 ccm dieser Lösung enthielt:

0,00046 gr BeO

1. Qualitativer Nachweis.

5 ccm	Alkannalösg.	+ 9,2	mgr	BeO	gaben	starke	Fluoreszenz nach orange
5 „	„	+ 6,9	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 4,6	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 3,68	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 2,76	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 1,84	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 0,92	„	„	„	schwache	„

[1]) Siehe Formanek, Die qualitative Spektralanalyse.

5 ccm	Alkannalösg.	+ 0,46 mgr	bei	dieser	Verdünnung	trat	Violettfärbg.	auf
5 „	„	+ 0,36 „	„	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 0,276 „	„	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 0,184 „	„	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 0,092 „	„	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 0,046 „	„	„	„	„	„	„
5 „	„	+ 0,023 „	„	„	„	„	„	„

2. Spektroskopischer Nachweis des Berylliums.

					Lage d. Absorptionsstreifen Hauptstreifen	Nebenstreifen
5 ccm	Alkannalsg.	+ 9,2	mgr	BeO	582	532
„ „	„	+ 6,9	„	„	„	„
„ „	„	+ 4,6	„	„	„	„
„ „	„	+ 3,68	„	„	„	„
„ „	„	+ 2,76	„	„	„	„
„ „	„	+ 1,84	„	„	„	„
„ „	„	+ 0,92	„	„	„	„
„ „	„	+ 0,46	„	„	„	„
„ „	„	+ 0,36	„	„	Hauptstreifen tritt eben noch auf	Nebenstreifen verschwunden
„ „	„	+ 0,27	„	„	„	„
„ „	„	+ 0,18	„	„	„	„
„ „	„	+ 0,092	„	„	„	„
„ „	„	+ 0,046	„	„	Hauptstreifen verschwunden	„

3. Spektroskopischer Nachweis des Aluminiums.

					Lage d. Absorptiensstreifen Hauptstreifen	Nebenstreifen
5 ccm	Alkannalsg.	+ 7,43 mgr	Al_2O_3		585,5—586	520
„ „	„	+ 5,56 „	„		„	„
„ „	„	+ 3,71 „	„		„	„
„ „	„	+ 2,96 „	„		„	„
„ „	„	+ 2,23 „	„		„	„
„ „	„	+ 1,48 „	„		„	„
„ „	„	+ 0,74 „	„		„	„
„ „	„	+ 0,37 „	„		„	„

			Lage d. Absorptionsstreifen	
			Hauptstreifen	Nebenstreifen
5 ccm Alkannalsg.	+ 0,29 mgr Al_2O_3		Hauptstreifen eben noch sichtbar	Nebenstreifen verschwunden
„ „ „	+ 0,22 „ „		„	„	„
„ „ „	+ 0,14 „ „		„	„	„
„ „ „	+ 0,074 „ „		„	„	„
„ „ „	+ 0,037 „ „		Hauptstreifen verschwunden		„
„ „ „	+ 0,0018 „ „		„	„	„

Die Bildung des Spektrums ist von der Konzentration der Berylliumchloridlösung abhängig. Der Hauptstreifen verschob sich je nach der Konzentration der Lösung von 582—578, wie Formanek schon beobachtet hatte. Die Nebenstreifen bewegten sich in entgegengesetzter Richtung. Am besten beobachtet man die Hauptstreifen.

Enthält die Lösung noch Spuren von Beryllium, so bildet sich das Absorptionsspektrum erst nach einigem Stehen und die Hauptstreifen nehmen dann ihre stabile Lage ein: Hauptstreifen 582—578,2; Nebenstreifen 540 und 505. Enthält die Lösung neben Beryllium noch Aluminium und Eisen, und sind die letzteren in geringerer Menge vorhanden, was leicht erreicht werden kann durch vorheriges Ausfällen nach den oben beschriebenen Methoden oder qualitativ mit Ammoncarbonat, so liefert das Beryllium dennoch einen Absorptionsstreifen, weil im Zwischenraum von 582—578,2 es kein Metall gibt, das mit Alkanna ein Absorptionsspektrum liefert. Ist die Menge des Berylliums und Aluminiums annähernd gleich, so tritt bei der Reaktion mit Alkanna das Absorptionsspektrum des Berylliums zuerst auf, weil letzteres eine größere Bindungskraft zur Lackbildung besitzt als das Aluminium. Aehnlich verhält es sich in Gegenwart von Eisen, nur dauert hier die Lackbildung bedeutend länger. Sind aber Aluminium und Eisen gegenüber Beryllium im Ueberschuß vorhanden, so treten nur die Absorptionsstreifen der erstgenannten Metalle auf und der Absorptionsstreifen des

Berylliums wird dann durch die Streifen des Aluminiums und Eisens verdeckt.

Qualitativer Nachweis von Beryllium im Beryll.

5 mgr Beryll wurden mit einem Gemisch von Soda und Pottasche aufgeschlossen, die Kieselsäure mit Salzsäure abgeschieden und filtriert. Das kieselsäurefreie Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Ammoniak neutralisiert und die Lösung in eine ammoniakalische Ammoncarbonatlösung eingegossen. Der Aluminium- und Eisenhydroxydniederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur völligen Zersetzung des Ammoncarbonats gekocht. Das basische Berylliumcarbonat wurde abfiltriert, ausgewaschen, in wenig Salzsäure gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Diese Lösung wurde mit Alkanna versetzt und mit Aethylalkohol verdünnt. Eine Fluoreszenz nach Orangerot sprach für die Anwesenheit von Beryllium; ich überzeugte mich noch im Spektroskop von der Gegenwart desselben, der Absorptionsstreifen trat bei 582 auf.

Nachweis des Berylliums neben viel Aluminium.

2 gr käufliche Aluminiumspäne wurden in Salzsäure gelöst, auf ein Volumen von ca. 5 ccm eingedampft, von Kohlenstoff abfiltriert und 1 ccm Berylliumchlorid (= 0,0016 gr BeO) zugesetzt. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Salzsäure-Aether versetzt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der ausgeschiedene Aluminiumchloridniederschlag wurde abfiltriert, mit Salzsäure-Aether ausgewaschen und das Filtrat auf einem schwach siedenden Wasserbade auf ein kleines Volumen konzentriert. Die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, in ein Reagensglas gebracht, mit einigen Tropfen Alkannalösung versetzt und mit Aethylalkohol verdünnt. Nach ca. 10 Minuten trat eine schwache Fluo-

eszenz nach Orangerot auf, welche im Spektroskop bei 581 einen Absorptionsstreifen zeigte.

Nachweis des Berylliums neben viel Eisen.

Schwieriger gestaltet sich der Nachweis von geringen Mengen Beryllium neben viel Eisen. Die Arbeitsweise, die ich in diesem Fall einschlug, war folgende:

10 gr Ferrosulfat (= 2 gr Eisen) wurden mit 1 gr Kaliumbisulfat versetzt. Das Bisulfat hatte den Zweck, die Bildung von Ferrisulfat zu verhüten. Zu dieser Lösung wurden 1,5 ccm Berylliumchloridlösung (=0,002 gr BeO) zugesetzt. Diese berylliumhaltige Ferrosulfatlösung wurde in eine alkalische Cyankalilösung (15 gr KCN + 3 gr Aetzkali) unter beständigem Umrühren bei Luftabschluß zufließen gelassen. In die Lösung, welche neben Ferrocyankali noch überschüssiges Cyankali enthielt, wurde Kohlensäure eingeleitet, um das Cyanid in Carbonat zu verwandeln, Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt und der geringe Niederschlag vom Berylliumhydroxyd und Spuren Eisenhydroxyd abfiltriert. Der Niederschlag wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, mit etwas Alkannalösung versetzt und mit Aethylalkohol verdünnt. Auf diese Weise konnte ich die geringen Mengen mittels der Alkannalösung wieder nachweisen.

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

1. Es wurden die genauen gravimetrischen Bestimmungsmethoden des Aluminiums, Eisens und Berylliums nachgeprüft.

2. Es wurde festgestellt, daß zur Zeit nur eine einzige genaue Trennungsmethode für Aluminium und Beryllium besteht, nämlich die Fällung der beiden mit einem Salzsäure-Aethergemisch. Die Brauchbarkeit der Salzsäure-Aethermethode wurde an zahlreichen Beispielen gezeigt.

3. Es wurde die Empfindlichkeit der Berylliumreaktion mit Alkanna geprüft.

0,92 mgr Berylliumoxyd in 20 ccm 20 %igem Alkohol gaben noch ein deutliches Absorptionsspektrum. Mit Hülfe des Spektroskops gelang es leicht Mengen von 1,6 mgr Berylliumoxyd neben 2 gr Aluminium und 2 mgr BeO neben 2 gr Eisen festzustellen.

Curriculum vitæ.

Ich wurde am 16. Dez. 1891 als ältester Sohn des Dr. med. H. Brunner in Diessenhofen, wo ich heimatberechtigt bin, geboren. Besuchte dort die Primar- und Sekundarschule und in Schaffhausen einige Klassen des Gymnasiums. Durch Privatunterricht wurde ich auf die Eidgen. Technische Hochschule vorbereitet und bestand im Herbst 1912 die Aufnahmsprüfung. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich meine Studien an der chem. Abteilung der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich und habe mir im Frühjahr 1917 das Diplom als Ing.-Chemiker erworben. War 3 Semester Vorlesungsassistent bei Herrn F. P. Treadwell und 2 Semester Privat- und Unterrichtsassistent bei Herrn Prof. W. D. Treadwell.