nicht ganz unlöslich ist. Zur Ermittlung sehr geringer Mengen muss man daher das Kupfer nach Hampe *) im Chlorstrome behandeln. Ich erinnere daran, dass man bei Herstellung des Apparates die Verwendung vulkanisirten Kautschuks ganz und gar ausschliessen muss.

11. 400 cc der in 1 erhaltenen Lösung, entsprechend 20 g Kupfer, verdampft man wiederholt mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit etwa 1200 cc Wasser, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, bringt das Ganze in eine gewogene, etwa 2 l fassende Flasche, spült nach, mischt und wägt. Man lässt absitzen, zieht so viel als möglich von der überstehenden Flüssigkeit ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so, welcher Kupfermenge die abgehobene Flüssigkeit entspricht (vergl. 7). Man filtrirt diese, dampft dieselbe unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure auf einen kleinen Rest ein und bestimmt etwa darin enthaltene, aus einem Phosphorgehalt des Kupfers stammende Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung wie üblich.

12. In Betreff der Bestimmung des im Werkkupfer enthaltenen Sauerstoffs, sowie der Ermittlung der Verbindungsformen, in welchen die fremden Elemente im Werkkupfer enthalten sind, verweise ich auf die von Hampe (a. a. O.) angegebenen Methoden.

Zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.

Von

R. Fresenius.

Die nachfolgende Mittheilung ist kein Beitrag zu der in den letzten Jahren viel erörterten Frage, in welcher Weise man das Kali am genauesten als Kaliumplatinchlorid bestimmt, sondern sie bezieht sich darauf, welches Verhältniss zwischen Kaliumplatinchlorid und Chlorkalium man nach der neuen Bestimmung des Platinäquivalentes durch Seubert **) bei Analysen zu Grunde zu legen hat. Ich bin zu der Mittheilung durch eine directe Anfrage von Seiten einer der grossen Chlorkalium-Fabriken in Leopoldshall-Stassfurt veranlasst, und man erkennt auf den ersten Blick, dass die Entscheidung der Frage von der allergrössten Bedeutung für die Kalisalz-Fabriken ist.

*) Diese Zeitschrift **13**, 223.

) Annal. d. Chem. **207, 1. — Diese Zeitschr. **21**, 155.

Selbstverständlich lässt sich die wichtige Frage nicht kurzer Hand entscheiden, welches Aequivalent des Platins das richtige sei, ob das von Berzelius, von Andrews oder von Seubert ermittelte, aber darum handelt es sich auch im vorliegenden Falle nicht; es gilt vielmehr zu entscheiden, welchen Gehalt an Chlorkalium das Kaliumplatinchlorid hat, welches man bei Ausführung der Kalibestimmungen, beziehungsweise bei Trennung des Kalis vom Natron, factisch erhält und das nach den übereinstimmenden Angaben von Andrews, von Stas und von Seubert Verknisterungswasser enthält, welches sich selbst durch Trocknen bei einer 100° weit übersteigenden Temperatur nicht entfernen lässt. Man kann diese Thatsache missfällig betrachten, auch danach streben, eine bessere Abscheidungs- und Bestimmungsform des Kalis zu finden; so lange wir aber dasselbe noch als Kaliumplatinchlorid abscheiden und wägen, muss man es nehmen, wie es eben ist und mit dem geringe Mengen von Verknisterungswasser enthaltenden Doppelsalze rechnen.

Nach Berzelius*), der das zur Aequivalentbestimmung verwandte Kaliumplatinchlorid im Strome von Chlorgas stark trocknete, enthalten
100 Kaliumplatinchlorid 30,58 Chlorkalium.

Nach dem Platinäquivalent von Andrews**), der das von ihm verwandte Kaliumplatinchlorid bei 105° C. im Vacuum trocknete und der jedenfalls von dem Wassergehalte des Kaliumplatinchlorids genaue Kenntniss hatte, denn er gab an, dass dasselbe — bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet — noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser einschliesse, enthalten

100 Kaliumplatinchlorid 30,51 Chlorkalium.

Dieses Verhältniss hatte ich in die fünfte Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse aufgenommen.

In der sechsten findet sich das jetzt meist bei den Berechnungen benutzte: 100 Kaliumplatinchlorid: 30,56 Chlorkalium.

Es ist abgeleitet aus dem Berzelius'schen Platinäquivalent 98,59 (nach der Berechnung von Watts***). — Seubert†) fand in 100 Theilen wasserfreien Kaliumplatinchlorids im Minimum 30,621, im Maximum 30,728, im Mittel 30,685 Chlorkalium.

*) Dessen Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler 5, 118.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 85, 255.

***) Diese Zeitschrift 9, 156.

†) Annal. d. Chem. 207, 31.

Aus dem von ihm ermittelten Atomgewicht 194,46 ($H = 1$, — $O = 15,96$, — $K = 39,032$, — $Cl = 35,365$) berechnet sich dagegen im Kaliumplatinchlorid ein Gehalt an Chlorkalium von 30,697 *) (a. a. O. S. 44).

Prüfen wir nun, welches von diesen Verhältnissen für Kalibestimmungen das richtigere ist, unter Zugrundelegung der sehr zahlreichen Bestimmungen, welche aus neuerer Zeit vorliegen.

1. Kretschy **) fand bei 10 Versuchen, bei denen er meist kleinere Mengen von Chlorkalium von grösseren Quantitäten Chlornatrium trennte, und die deshalb für die hier zu entscheidende Frage weniger maassgebend sind, durch Wägung des Kaliumplatinchlorids 8mal etwas zu viel und nur 2mal etwas zu wenig Chlorkalium. Seine Berechnung stützte sich auf das dem Andrews'schen Platinäquivalent entsprechende Verhältniss 100:30,51. Hätte er 100:30,56 angenommen, so wären die Differenzen grösser und bei den Verhältnissen, welche sich nach Seubert berechnen, 100:30,685, beziehungsweise 100:30,697, noch grösser geworden.

2. In dem »Report on the methods employed in the estimation of potash and phosphoric acid in commercial products and on the mode of stating the results***)« finden sich sehr viele mittelst Platinchlorids ausgeführte Bestimmungen des Kalis und Trennungen des Kalis von Natron. Dieselben sind theils nach dem in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Auflage, angegebenen Verfahren, theils nach modificirter Methode ausgeführt. Ich greife von den vielen Versuchen die Bd. 35 auf S. 269 (Tafel II) angeführten heraus. Dieselben, unter Anwendung reinen Chlorkaliums und unter Verwendung eines geringen Ueberschusses von Platinchlorid erhalten, gaben — nach meiner Methode ausgeführt — bei 7 Versuchen im Maximum 100,30, im Minimum 99,85, im Mittel 100,06 % Chlorkalium, — und — nach Frank und Ber-

*) Der von David Lindo (Chem. News Vol. 44 No. 1137, S. 131) unter Annahme des Seubert'schen Atomgewichts für Platin 194,46 berechnete Factor 0,3073 ist etwas zu hoch, weil bei seiner Berechnung übersehen wurde, dass sich die Seubert'sche Atomgewichtszahl 194,46 nicht auf Sauerstoff = 16, sondern auf Sauerstoff = 15,96, Kalium = 39,032 und Chlor = 35,365 bezieht.

**) Diese Zeitschrift 15, 50.

***) Report of a committee of Section B, British association, consisting of E. C. C. Stanford, James Dewar, Alfr. E. Fletcher, E. W. Parnell, T. R. Ogilvie and Alfr. H. Allen (Secretary). Drawn up by Alfr. H. Allen. Chem. News 1877, Bd. 35 No. 917 u. 918 u. Bd. 36 No. 920, 922 u. 923.

rand's Methode (unter Benutzung von 98procentigem Alkohol) ausgeführt — bei 6 Versuchen im Maximum 100,25, im Minimum 99,90, im Mittel 100,09 % Chlorkalium.

Bei den Berechnungen ist das Verhältniss

100 Kaliumplatinchlorid:30,56 Chlorkalium benutzt.

3. Zuckschwerdt und West*) erhielten bei Ausführung der Kalibestimmung in reinem Chlorkalium nach meiner Methode wie nach der in Stassfurt üblichen und bei der gleichen Annahme (100:30,56) ebenfalls fast absolut genaue Resultate und zwar bei Anwendung meiner Methode in 2 Versuchen 100,013 und 100,005 und bei Anwendung der Stassfurter Methode in 10 Versuchen im Maximum 100,11, im Minimum 99,90, im Mittel 100,023.

4. David Lindo**) erhielt bei 27 Bestimmungen des Kaligehaltes in Chlorkalium (a. a. O. No. 1133 S. 87) unter derselben Annahme (100:30,56) im Mittel 100,00 (Minimum 99,75, Maximum 100,26) und bei 19 Trennungen von Chlorkalium und Chlornatrium (a. a. O. S. 97) im Mittel 100,05 (Maximum 100,13, Minimum 99,98). Er wandte bei der Ueberführung des Chlorkaliums in Kaliumplatinchlorid auf 1 Gewichtstheil Chlorkalium etwa 2 Gewichtstheile Platin in Form von Platinchlorid und 80procentigen Weingeist an. Bei den Trennungen wurden verschiedene Modificationen in der Ausführung angewandt. Die oben erwähnten Resultate sind nach der (später im Berichte zu besprechenden) von Lindo schliesslich als beste angenommenen Methode bestimmt.

5. Um aber meine Schlussfolgerung nicht bloß auf von Anderen erhaltene Resultate zu gründen, habe ich unter meiner steten Mitwirkung zwei Bestimmungen des Chlorkaliumgehaltes in chemisch reinem Chlorkalium und zwei Trennungen des Chlorkaliums von Chlornatrium mittelst Platinchlorids mit grösster Sorgfalt nach der von mir in dieser Zeitschrift 16, 63—65 angegebenen Methode ausführen lassen und dabei namentlich auch den Einfluss längeren Trocknens des Kaliumplatinchlorids bei 130° C. genauer studirt. Ich bemerke, dass das Chlorkalium aus kohlen-saurem Kali dargestellt war, welches man durch Glühen chemisch reinen Weinsteins erhalten hatte, und dass vollkommen reines Platinchlorid zur Verwendung kam. Da letzteres zu der concentrirten Chlorkaliumlösung gesetzt wurde, erhielt man das Kaliumplatinchlorid als ein

*) Diese Zeitschrift 20, 186.

**) Chem. News 1881, No. 1133, 1134, 1135 u. 1137.

feinkrystallinisches, schön gelbes Pulver. Das Trocknen geschah im Luftbade in einer kleinen Platinschale. Dieselbe wurde nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Zur Berechnung diene das Verhältniss 100 Kaliumplatinchlorid = 30,56 Chlorkalium.

Versuch I.

1,0378 g Chlorkalium lieferten Kaliumplatinchlorid:

	Proc. Chlorkalium
Nach zweistündigem Trocknen bei 130° C.	3,4186 g = 100,67
« siebenstündigem « « «	3,4096 « = 100,40
« zwölfstündigem « « «	3,4037 « = 100,23
« einundzwanzigstündigem « «	3,4022 « = 100,19
« dreissigstündigem « «	3,3993 « = 100,10

Versuch II.

0,9563 g Chlorkalium lieferten Kaliumplatinchlorid:

	Proc. Chlorkalium
Nach zweistündigem Trocknen bei 130° C.	3,1426 g = 100,42
« siebenstündigem « « «	3,1344 « = 100,16
« zwölfstündigem « « «	3,1306 « = 100,04
« einundzwanzigstündigem « «	3,1291 « = 100,00
« dreissigstündigem « «	3,1271 « = 99,93

Versuch III.

0,9490 g Chlorkalium unter Zusatz von 0,1189 g Chlornatrium lieferten Kaliumplatinchlorid:

	Proc. Chlorkalium
Nach fünfständigem Trocknen bei 130° C.	3,1114 g = 100,19
« achtständigem « « «	3,1088 « = 100,11
« elfständigem « « «	3,1066 « = 100,04
« vierzehnständigem « « «	3,1061 « = 100,02
« zwanzigständigem « « «	3,1053 « = 100,00

Versuch IV.

0,6812 g Chlorkalium unter Zusatz von 0,4524 g Chlornatrium lieferten Kaliumplatinchlorid:

	Proc. Chlorkalium
Nach fünfständigem Trocknen bei 130° C.	2,2320 g = 100,13
« achtständigem « « «	2,2304 « = 100,06
« elfständigem « « «	2,2286 « = 99,98
« vierzehnständigem « « «	2,2284 « = 99,97
« zwanzigständigem « « «	2,2277 « = 99,94

Es liegt somit nach allen diesen Resultaten nicht der geringste Grund vor, bei der Berechnung des Chlorkaliums aus dem bei 130° C. bis zu constantem Gewichte getrockneten Kaliumplatinchlorid ein anderes Verhältniss als das 100:30,56 zu Grunde zu legen, und wer das Verhältniss 100:30,685, wie es sich aus den von Seubert ausgeführten Analysen des wasserfreien Kaliumplatinchlorids ergibt, oder das 100:30,697, wie es sich aus dem von Seubert ermittelten Atomgewicht des Platins berechnet, anwenden wollte, der müsste sich bewusst sein, dass er die Chlorkaliumgehalte zu hoch findet. In welchem Maasse dies der Fall, lehren die folgenden Berechnungen:

Gramm Kaliumplatinchlorid		Gramm Chlorkalium
3,2723	× 0,30560	= 1,0000
3,2723	× 0,30685	= 1,0041
3,2723	× 0,30697	= 1,0045

Der aus dem Andrews'schen Platinäquivalent sich ableitende Factor gibt

$$3,2723 \quad \times \quad 0,3051 \quad = \quad 0,9984.$$

In einer späteren Mittheilung werde ich die Resultate eben im Gange befindlicher Versuche mittheilen, welche darauf gerichtet sind zu entscheiden, ob sich nicht durch Trocknen des Kaliumplatinchlorids bei höherer Temperatur die Dauer des Trocknens bis zu constantem Gewichte unbeschadet der Genauigkeit der Bestimmungen abkürzen lässt.

Zur Glycerinbestimmung in Süssweinen.

Von

Dr. Eugen Borgmann.

Jeder, der sich mit Weinuntersuchungen häufiger zu beschäftigen hat, wird die Beobachtung gemacht haben, dass es sehr schwer ist, den Glyceringehalt eines Weines, welcher noch viel unvergohrenen Zucker enthält, richtig zu bestimmen.

Während die Reichardt'sche von Neubauer und mir*) verbesserte Methode bei zuckerfreien Weinen sehr befriedigende Resultate liefert, lässt dieselbe uns bei zuckerhaltigen Weinen im Stich. Der Zucker wird bei der Behandlung mit Kalk in Zuckerkalk umgewandelt, der sich so fest an die Wandungen der Schalen ansetzt, dass er nur

*) Diese Zeitschrift 17, 442.