Gefunden: **0,2774 g Cr_2O_3** , an Stelle der angewandten 0,2772 g Cr_2O_3 .

Nach meinem Erachten ist von den bisher bekannten Methoden zur Trennung von Mangan und Chrom die soeben beschriebene die bequemste und genaueste.

Charlottenburg, im September 1903.

Die Bestimmung der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen.

Von

H. Neubauer.

(Mitteilung aus der agrikulturchemischen Versuchsstation Breslau.)

Die Absonderung und Bestimmung der Alkalien gehört zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie, besonders wenn die Ermittlung des Natriums neben der des Kaliums verlangt wird. An agrikulturchemischen Versuchsstationen handelt es sich häufig um die Bestimmung des Natriums und Kaliums in Pflanzensubstanzen (Ernteprodukten), und deshalb soll in der folgenden Abhandlung namentlich auf diesen besonderen Fall Bezug genommen werden. Bei der Analyse anderer Substanzen sind meist nur einfache, naheliegende Änderungen nötig.

Die bisher fast allgemein übliche Bestimmungsweise der Alkalien in Pflanzensubstanzen ist ausführlich beschrieben in Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse ¹⁾. Der Gang ist, kurz skizziert, folgender: Aus der schwach salzsauren Lösung der Asche wird die Schwefelsäure durch Baryumchlorid ausgefällt, etwas Eisenchlorid zur Bindung der Phosphorsäure, sodann Calciumhydroxyd im Überschuss zugesetzt und filtriert. Im Filtrat werden Calcium und Baryum durch Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt. Das Filtrat wird eingedampft und weiter vorsichtig zur völligen Verjagung der Ammonsalze erhitzt. Die wässrige Lösung des Rückstands wird nach Zusatz von etwas Salzsäure nochmals eingedampft, der Rückstand bis fast zum Glühen erhitzt und gewogen. Man erhält so die Summe von Natriumchlorid und Kaliumchlorid und findet den auf jeden der beiden Posten entfallenden Anteil durch Bestimmung des Kaliums mittels Platinchlorids.

¹⁾ 6. Aufl., II. Bd., S. 647.

Die Schwächen dieses Verfahrens sind Jedem bekannt, der häufig Alkalienbestimmungen mit einigermaßen hohen Anforderungen an Genauigkeit auszuführen hat, und der Wunsch, für die zahlreichen Alkalienbestimmungen in Ernteprodukten ein möglichst einfaches und doch zuverlässiges Verfahren zu finden, hat mich zu den im Folgenden beschriebenen Beobachtungen und Versuchen veranlasst, die zwar zu keiner neuen Methode führten, aber eine Anzahl von Fehlerquellen erkennen und die umständliche Alkalienbestimmung zu einem verhältnismässig einfachen Arbeitsgang zusammenziehen lehrten.

Dass die Veraschung viele Nachteile hat, ist allgemein bekannt. Namentlich möchte ich daran erinnern, dass bei der Veraschung in offenen Schalen nicht selten Verluste an Alkalien kaum zu vermeiden sind. Besonders bei Stroh lieferte mir auch die vorsichtigst geleitete Veraschung merklich zu niedrige Ergebnisse, wahrscheinlich weil bei dem lebhaften Erglühen des Strohes kleine Anteile der Alkalien zu Metallen reduziert und in diesem Zustand verflüchtigt werden. Durch Verwendung eines der neuerdings empfohlenen Veraschungsapparate liesse sich diese Fehlerquelle allerdings verstopfen, aber welches Laboratorium kann sich die Anschaffung der erforderlichen grösseren Anzahl dieser teureren Platinapparate für Serienanalysen leisten, ganz abgesehen von der Umständlichkeit ihrer Handhabung! Ich möchte hier auf die Veraschung nicht näher eingehen, da ich, sobald es meine Zeit erlaubt, ausführliche Untersuchungen darüber anstellen will, ob nicht die Zerstörung der organischen Substanz auf dem nassen Wege durch Salpetersäure und Schwefelsäure, die schon von verschiedenen Chemikern¹⁾ zur Bestimmung einzelner Bestandteile empfohlen worden ist, für die Analyse fast aller anorganischen Elemente in Pflanzensubstanzen so grosse Vorteile bietet, dass sie geeignet ist, die Veraschungsmethode zu verdrängen. Zur Alkalienbestimmung kann ich jetzt schon den Aufschluss mit Salpetersäure und Schwefelsäure in der unten näher beschriebenen Ausführung auf das beste empfehlen.

Die oben angegebene Alkalienbestimmungsmethode fordert die Umwandlung der Sulfate in Chloride, die meist mit Baryumchlorid ausgeführt wird. Die Verwendung des Baryumchlorids hat aber wieder mehrere Unannehmlichkeiten zur Folge. Das ausfallende Baryumsulfat hat die Neigung, beachtenswerthe Mengen von Alkalisalzen, namentlich

1) Siehe namentlich Neumann, Zeitschrift f. physiol. Chemie 37, 115.

von Kalium mit nieder zu reissen. Man hat deshalb schon wiederholt vorgeschlagen, die Entfernung der Schwefelsäureionen durch Fällung mit einem Bleisalz zu bewirken und den Überschuss desselben dann mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Dieses Verfahren findet aber wegen seiner Umständlichkeit wenig Anklang. Eine sehr unangenehme Eigenschaft des Baryums ist nun auch, dass seine Fällung durch Ammonkarbonat bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkalien und Ammonsalzen nur unvollkommen gelingt. Man ist deshalb gezwungen, die Operationen des Fällens, Filtrierens, Eindampfens und Erhitzens wiederholt vorzunehmen, bis das Gewicht des Rückstands sich nicht mehr ändert. Das Ziel, die letzten Reste des Baryums und auch des Magnesiums zu entfernen, wird aber überhaupt nicht vollständig erreicht, und, da sich das Magnesiumchlorid beim Erhitzen teilweise in basische Verbindungen umwandelt, bliebe man selbst nach einer Bestimmung von Baryum und Magnesium in den gewogenen unreinen Alkalichloriden immer noch im Zweifel, welches Gewicht auf die Magnesiumverbindung zu rechnen ist.

Da Flüssigkeiten, namentlich alkalisch reagierende, bei längerem Stehen in Glasgefässen leicht Alkalien aus diesen aufnehmen, ist es eine unabweisbare Forderung bei der Alkalienbestimmung, die Reagenslösungen immer erst kurz vor ihrer Verwendung aus reinem, in fester Form aufbewahrttem Material herzustellen. Es macht sich deshalb die schwere Löslichkeit des Ammoniumkarbonats unangenehm geltend, dessen Benutzung im Gang der Alkalienbestimmung zur Entfernung des Baryums sich nicht umgehen lässt. Das Ammoniumkarbonat hat ferner die Eigenschaft, sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen, und der zur Fällung des Calciums und Baryums notwendige Überschuss verursacht deshalb beim Eindampfen der Alkalienlösung eine Kohlensäureentwicklung und damit die Gefahr von Verlusten durch Verspritzen.

Alle die geschilderten Übelstände und Fehlerquellen sind dadurch im letzten Grunde verursacht, dass man die Alkalien in Form ihrer Chloride isolieren muss, weil sie sich nur in diesem Zustand unmittelbar zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid nach der bekannten, von R. Fresenius beschriebenen Methode¹⁾ eignen. Im Gegensatz zu dieser ist die von Finkener angegebene Methode der Bestimmung

1) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I. Bd., S 217.

des Kaliums durch Wägung des als Kaliumplatinchlorid abgeschiedenen Platins nicht auf die Chloride beschränkt, sondern ebenso an den Sulfaten ausführbar. Die guten Erfahrungen, die ich im Laufe mehrerer Jahre mit der von mir modifizierten Finkenerschen Methode¹⁾ gemacht habe, veranlassten mich nun, auch bei der Bestimmung der Gesamtalkalien zu versuchen, ob nicht die Isolierung und Wägung derselben als Sulfate mit der üblichen Methode in Wettbewerb treten kann. Seit der allgemeinen Einführung der herrlichen Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung findet die Zerstörung organischer Substanzen mit Schwefelsäure immer mehr Verbreitung in der analytischen Praxis, und schon deshalb schien es mir wünschenswert, Untersuchungen darüber anzustellen, ob man in der schwefelsauren Lösung auch die Alkalien bestimmen kann, ohne zum Baryum mit seinem Gefolge von Unannehmlichkeiten greifen zu müssen.

Die Bestimmung der Alkalien als Sulfate würde noch zwei weitere Vorteile bieten: erstens sind die Sulfate weit schwerer flüchtig als die Chloride, und die sorgsame Regulierung der Erhitzung würde nicht mehr nötig sein, und zweitens können bei der üblichen Chloridmethode durch das oftmals wiederholte Abdampfen und Erhitzen aus dem schwefelhaltigen Leuchtgas, auf das der Analytiker ja meist angewiesen ist, doch schliesslich merkliche Mengen von Schwefelsäure in die Salzmasse gelangen und die Zuverlässigkeit des Ergebnisses trüben. Ich habe namentlich bei Benutzung des Hamburger, aber auch des Breslauer Leuchtgases mit Sulfat verunreinigte Alkalichloride erhalten, trotz wiederholtem Erhitzen bei Gegenwart von Ammoniumchlorid.

In einem Punkte steht die Sulfatmethode der Chloridmethode nach: die bequeme Chlorreaktion versagt als Kontrolle über das Auswaschen, und es muss das Verdampfen von ein paar Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech (Tiegeldeckel) herangezogen werden. Aber auch daran gewöhnt man sich sehr bald, zumal einerseits die Waschlösungen, also namentlich das Wasser, in der Tat ohne jede Spur von Rückstand verdampfen müssen, wenn sie überhaupt brauchbar sein sollen, und andererseits die auszuwaschenden Niederschläge, Calciumoxalat und Kieselsäure, einen so hohen Grad von Unlöslichkeit besitzen, dass die Rückstandsprobe hier ein durchaus eindeutiges Ergebnis liefert, und die kleinen auch nach lange fortgesetztem Waschen sich beharrlich immer

¹⁾ Diese Zeitschrift 39, 481.

wieder zeigenden Rändchen, die häufig das Verfahren unsicher und unbeliebt machen, nicht auftreten können.

Es ist nun im einzelnen zu prüfen, welche Fehlerquellen sich bei der Bestimmung der Alkalien als Sulfate etwa vorfinden. Um dieselben näher ins Auge fassen zu können, ist es nötig, den später noch ausführlich zu beschreibenden Analysengang in den wesentlichen Umrissen kurz zu skizzieren:

Es liegt vor das Produkt des Aufschlusses einer Pflanzensubstanz mit Schwefelsäure. Die Hauptmenge des Schwefelsäureüberschusses und etwa vorhandene Ammonsalze werden durch Erhitzen und schwaches Glühen entfernt. Die dabei gesinterte Substanz wird durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure wieder in Lösung gebracht und nun Kalkmilch im Überschuss zugesetzt. Von dem Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Ammonoxalat behandelt. Das Filtrat vom Calciumoxalat wird eingedampft und geglüht, wenn nötig, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure. Die Bisulfate der Alkalien werden durch Glühen mit etwas festem Ammonkarbonat in normale Sulfate übergeführt und nun die Summe von Kalium- und Natriumsulfat gewogen. In dem Gemisch wird schliesslich noch das Kalium mittels Platinchlorids bestimmt und das Natrium aus der Differenz berechnet.

Die nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure zurückbleibende Salzmasse muss mit etwas Salzsäure in Lösung gebracht werden, da beim Digerieren mit Wasser allein wesentliche Mengen von Alkalien ungelöst bleiben, namentlich bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Sehr wichtig erschien es mir, durch Versuche festzustellen, ob bei der Fällung mit Kalkmilch nicht Anteile der Alkalien und namentlich des nicht besonders leicht löslichen Kaliumsulfats mit niedergerissen werden. Mit dieser Möglichkeit muss deshalb gerechnet werden, weil die Sulfate mehr Neigung zur Bildung schwer löslicher Doppelverbindungen haben als die Chloride.

Da neben Calciumhydroxyd auch einige andere Fällungsmittel unter besonderen Verhältnissen angewandt werden können und auch angewandt werden, und zwar namentlich Ammoniumkarbonat, Calciumkarbonat und, wenn es sich nur um Kaliumbestimmungen handelt, auch Natriumkarbonat, so dehnte ich meine Untersuchungen auch auf diese Reagentien aus.

Je 25 cc einer Kaliumsulfatlösung lieferten bei der Analyse 0,2287 g Pt, entsprechend 0,1100 g K_2O . Diese Menge wurde in ein 125 cc-Kölbchen gebracht und mit einer 0,2 g Eisenoxyd entsprechenden

Menge Eisenchlorid, einer 0,1 g Phosphorsäureanhydrid entsprechenden Menge Natriumphosphat und 0,2 g Calciumchlorid versetzt. Die Lösung wurde so weit verdünnt, bis das Kölbchen zu circa $\frac{3}{4}$ gefüllt war, nun zu der erhitzten Flüssigkeit je eines der oben genannten Reagentien im Überschuss zugefügt, nach beendeter Fällung abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und filtriert. In 100 cc Filtrat wurde das Kalium bestimmt und durch Multiplikation mit $\frac{10}{8}$ auf das Ganze umgerechnet.

Statt 0,2287 g Pt, entsprechend 0,1100 g K_2O wurde erhalten:

Fällungsmittel	Pt entspr. K_2O		Verlust bei der Analyse Pt entspr. K_2O	
	g	g	g	g
Ammonkarbonat	0,2239	0,1075	0,0051	0,0025
Natriumkarbonat	0,2209	0,1061	0,0081	0,0039
Calciumkarbonat	0,2215	0,1064	0,0075	0,0036
Calciumkarbonat u. Calciumhydroxyd	0,2283	0,1097	0,0007	0,0003
Calciumhydroxyd	0,2290	0,1101	(0,0003 zu viel)	(0,0001 zu viel)

Dieselben Versuche wurden mit Kaliumchlorid und mit einer Superphosphatlösung unter Zusatz von Kaliumchlorid und Eisenchlorid mit demselben Ergebnis wiederholt, und es ist deshalb unnötig, alle Resultate zahlenmäßig aufzuführen. Die Ziffern schwanken zwar etwas, aber immer ist bei der Fällung von Eisenphosphat, mag dieselbe nun durch Ammon-, Natrium- oder Calciumkarbonat bewirkt worden sein, ein sehr merklicher Anteil des Kaliums mit in den Niederschlag übergegangen. Ich habe die Versuche sehr oft wiederholt, habe auch namentlich bei Verwendung von Calciumkarbonat, von dem ich immer noch hoffte, dass es sich bei Kaliumbestimmungen brauchbar erweisen würde, alle nur erdenklichen Abänderungen in der Fällungsart geprüft und immer zu wenig gefunden. Nur das Calciumhydroxyd hat sich als einwandsfreies Fällungsmittel bewährt. Bei seiner Anwendung ist selbst unter den hier absichtlich gewählten extremen Verhältnissen, bei gleichzeitiger Gegenwart grosser Mengen von Eisenphosphat und von Kaliumsalz, kein Niederreißen des letzteren eingetreten.

Auch sonst besitzt das Calciumhydroxyd eine Reihe hier besonders wertvoller Eigenschaften: Die für jede Analyse nötigen geringen Mengen

lassen sich leicht aus dem in fester Form unverändert aufzubewahrenden Calciumkarbonat herstellen. Von Alkalien völlig freies Calciumkarbonat kann man ohne Schwierigkeit aus dem an sich schon sehr reinen Handelspräparat durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser erhalten. Das Calciumhydroxyd fällt Eisen, Chrom, abweichend von Baryumhydroxyd auch Aluminium, vollständig und unter den bei der Alkalienbestimmung gegebenen Verhältnissen, also namentlich bei Abwesenheit von Ammonsalzen, auch alle Phosphorsäure, wie ich mich oft überzeugt habe. Der zum letzteren Zwecke bisher geforderte Zusatz von Eisensalz ist also unnötig. Darüber, wie weit auch das Magnesium ausgefällt wird, soll sogleich noch ausführlich berichtet werden. Die ausser Calciumhydroxyd geprüften Fällungsmittel lieferten sämtlich aber auch nur dann richtige Ergebnisse, wenn entweder Eisen oder Phosphorsäure fehlte. Das vielfach übliche Verfahren, Bodenauszüge und Lösungen von Kalisuperphosphaten zur Kaliumbestimmung unter Umgehung der Calciumhydroxydfällung direkt mit Ammonkarbonat zu behandeln, kann nur deshalb keine grossen Fehler bedingen, weil im einen Falle nur wenig Phosphorsäure, im anderen nur wenig Eisen vorhanden ist. Es kann bei Gegenwart grosser Mengen von Eisen und Phosphorsäure sehr wohl zweckmässig sein, zunächst die Hauptmenge dieser Stoffe mit einer flüchtigen Base, also mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu entfernen, dann ist es aber für genaue Bestimmungen grösserer Kaliummengen erforderlich, den ausgewaschenen Niederschlag wieder zu lösen und die Fällung in der nun kaliumarmen Lösung zu wiederholen.

Der grösste Stein des Anstosses auf dem Wege zur Alkalienbestimmung sind von jeher die Schwierigkeiten bei der Entfernung des Magnesiums gewesen, und es existieren die verschiedensten Vorschläge zur Erreichung dieses Zieles. Die Fällung mittels Ammonphosphats bedeutet wegen des Zubringens von Phosphorsäure und Ammonsalz einen solchen Umweg, dass meist nur die Abscheidung als Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumoxyd in Betracht gezogen wird. Bekanntlich gelingt dieselbe nicht vollständig, da sich Magnesiumoxyd in wässerigen Flüssigkeiten etwas löst. Um trotzdem genaue Resultate zu erhalten, müsste man entweder eine bequeme Methode ausfindig machen, das Magnesiumsalz in den gewogenen Alkalien zu bestimmen, oder es müsste die kleine, nicht abzuschheidende Menge konstant, wenigstens eine bekannte Funktion leicht innezuhaltender Bedingungen, sein, damit sie sich in einfacher Weise berechnen liesse. Wie schon oben erwähnt, fehlt bei

der Chloridmethode die allererste Grundlage für eine exakte Bestimmung des Gewichtes der bei den gewogenen Alkalichloriden verbliebenen Magnesiumverbindung, weil im Magnesiumchlorid beim Erhitzen ein fortschreitender Austausch des Chlors gegen Sauerstoff stattfindet. Da sich MgCl_2 zu MgO wie 95 zu 40 verhält, kann die dadurch hervorgerufene Unsicherheit immerhin störend werden. Dieselbe fällt aber bei der Sulfatmethode wegen der Beständigkeit des Magnesiumsulfats weg.

Am einfachsten würde es sein, wenn sich die bei den Alkalien verbliebene Magnesiumsalzmenge berechnen liesse, allerdings brauchte man als Grundlage eine genaue Kenntnis der Löslichkeit des Magnesiums, unter den bei der Alkalienbestimmung obwaltenden Verhältnissen. Leider existieren über diesen höchst wichtigen Punkt die widersprechendsten Angaben. Nach R. Fresenius lösen 84,82 g kalten wie heissen Wassers 0,00155 g MgO ¹⁾. Es würden also in 100 cc reinem Wasser 0,00183 g MgO , entsprechend 0,0055 g MgSO_4 gelöst bleiben, eine gewiss nicht zu vernachlässigende Menge. Nach Bineau²⁾ sollen 100 cc Wasser nur 0,0005 bis 0,0010 g und nach neuen Versuchen von Dupré jun. und Bialas³⁾ nur 0,00058 g MgO lösen. Die Unsicherheit wird aber besonders dadurch gross, dass durch die Gegenwart von Alkalichloriden und Sulfaten die Löslichkeit beträchtlich erhöht werden soll. Diese letzteren Angaben gründen sich meines Wissens nur auf die höchst dürftigen, gar nicht quantitativ durchgeführten Versuche Waringtons⁴⁾.

Es blieb mir also nichts anderes übrig, als selbst Versuche anzustellen. Da ich das Calciumhydroxyd als vorzügliches Fällungsmittel im Gange der Alkalienbestimmung kennen gelernt hatte, musste ich namentlich dessen Verhalten zu Magnesiumsalz interessieren, und zwar lag es nahe, die Fällbarkeit des Magnesiums durch Calciumhydroxydlösungen verschiedener Konzentration zu prüfen. Die Lösung dieser Aufgabe bot ganz besondere Schwierigkeiten. Der am nächsten liegende Weg ist wohl der, die Fällung mit Kalk wie bei der Alkalienbestimmung auszuführen und das Magnesium im Filtrat gewichtsanalytisch zu ermitteln. Dieses Verfahren verwarf ich zunächst, weil es mir zu umständlich und wenig zuverlässig erschien. Denn vor der Magnesium-

1) Anleitung zur quantit. chem. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd., S. 806.

2) Comptes rendus **41**, 509.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 54 (1903).

4) Journal f. prakt. Chemie **94**, 501.

fällung muss erst das Calcium entfernt werden, und man hat schliesslich nur ein paar Milligramme, oder gar bloss Dezimilligramme Magnesium abzuscheiden und zur Wägung zu bringen. Die Ausfällung sehr geringer Mengen von Magnesiumammoniumphosphat erfolgt bekanntlich sehr langsam, und kleine Verunreinigungen der Lösung, namentlich mit Eisen und Silicium, können verhältnismässig grosse Fehler verursachen.

Ein zweiter Weg ist der, zu einer klaren Calciumhydroxydlösung gemessene Mengen von Magnesiumsalz bis zur beginnenden Trübung zuzusetzen. Die praktische Ausführung ist aber auch hier keineswegs einfach und sicher zum Ziele führend. Es ist schwer, bei Luftzutritt ein völlig klares Kalkwasser zu erhalten, und ist dies auch gelungen, so zeigt sich nach längerem Stehen, selbst in dicht verschlossenen Gefässen, eine wenn auch geringe Ausscheidung von Calciumkarbonat. Bei der geringen Löslichkeit desselben stellt eben jedes Kalkwasser eine gesättigte Calciumkarbonatlösung dar, aus der bei längerem Stehen leicht noch etwas auskrystallisiert. Zur Beseitigung der eben genannten Schwierigkeiten liess ich längere Zeit vor dem Filtrieren stehen und filtrierte unter Benutzung eines besonderen Apparats bei vollkommenem Ausschluss der Luftkohlenensäure 100 cc in ein Kölbchen von nur wenig grösserem Fassungsraum, brachte ein kleines, unten verschlossenes und oben offenes Glasröhrchen mit der zu prüfenden Magnesiumsulfatlösung hinein, verschloss sofort und stellte das Kölbchen zur Vorsicht noch über Natronlauge. Das kleine Röhrchen wurde in der Kalklösung schwebend erhalten, so dass sich die Flüssigkeiten zunächst nicht mischten und ich mich überzeugen konnte, dass die Kalklösung dauernd klar blieb. Dann erst schwenkte ich um und beobachtete, ob eine andauernde Trübung eintrat. Aber auch diese umständliche Versuchsanstellung liess immer noch Raum für verschiedene Bedenken und Zweifel übrig. Beim ersten Umschütteln entstand in dem verhältnismässig engen Röhrchen zunächst immer ein kräftiger, flockiger Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, der nur durch längeres Schütteln gleichmässig verteilt und dem lösenden Einfluss der ganzen Flüssigkeitsmenge ausgesetzt werden konnte. Ferner bildet das Magnesiumhydroxyd bei Gegenwart von Alkalisalzen durchscheinende Flocken, die sich bei hinreichender Verdünnung so gleichmässig verteilen und so lange schwebend erhalten, dass es ausserordentlich schwer fällt zu entscheiden, ob die Flüssigkeit klar ist oder nicht. Ich gewann jedenfalls die Überzeugung, dass man kaum die ersten Dezimilligramme Nieder-

schlag sieht, sondern dass immer erst etwas mehr vorhanden sein muss, ehe das Urteil nach dem Augenschein bestimmt ausfallen kann.

Unter diesen Umständen entschloss ich mich doch, den Hauptwert auf die zunächst verworfene gewichtsanalytische Bestimmung des in Lösung gebliebenen Magnesiums zu legen und verfuhr dabei folgendermaßen:

Eine ausreichende Menge von Calciumkarbonat wurde durch Glühen in Calciumoxyd verwandelt, gelöscht und der Kalkbrei in ein 250 cc fassendes Kölbchen gespült, worin sich eine Lösung von wenig Magnesiumsulfat und von Alkalisalzen verschiedener Konzentration befand. Es wurde zur Marke aufgefüllt und nach halbstündigem Stehen 200 cc schnell abfiltriert. Nachdem titrierte Salzsäure bis zur Neutralität zugegeben war, wurde die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt, etwas Ammonchlorid und ein geringer Überschuss von Oxalsäure zugesetzt, mit Ammoniak wieder neutralisiert und zur Abscheidung des Calciums mehrere Stunden stehen gelassen. Das Filtrat davon wurde etwas eingeeengt, mit Ammoniak und Natriumphosphat gefällt und unter häufigem Umrühren bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Von einer zweimaligen Fällung des Kalkes wurde Abstand genommen, auch wurden die Ammonsalze vor der Magnesiumfällung nicht entfernt, da sie nach meinen Beobachtungen¹⁾ nicht störend wirken, und namentlich von Ammonoxalat nur geringe Mengen in Lösung waren. Der abfiltrierte Magnesiumniederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, die stets vorhandenen kleinen Mengen von Kieselsäure abgeschieden und die Bestimmung nun in der üblichen Weise zu Ende geführt. Der geglühte Niederschlag war meist frei von wägbaren Kieselsäuremengen, enthielt aber immer eine Spur Eisen, die sich indessen nach kolorimetrischen Bestimmungen auch stets als unwägbare klein erwies. Die verwandte Salzsäure war frisch destilliert, die Oxalsäure ohne wägbaren Rückstand flüchtig und das Ammoniak aus Ammonchlorid durch vorsichtige Destillation mit Natronlauge erhalten.

Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt. Auf die Gegenwart von Calciumchlorid und Calciumsulfat brauchte keine Rücksicht genommen zu werden, da sich die Ionen dieser Salze in den verwandten Lösungen bereits vorfanden. Bei Gegenwart von viel Alkalisulfat kristallisierte sogar sehr schnell Gyps aus.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 435.

Es blieben in 100 cc Flüssigkeit gelöst Gramme $\text{Mg O (Mg SO}_4\text{)}$:

Bei Gegenwart von	In gesättigter Calcium- hydroxydlösung		In halb gesättigter Calcium- hydroxydlösung		In stark verdünnter Calcium- hydroxydlösung		Alkalinität der gesättigten Lösung aus- gedrückt in g Ca O auf 1 0 cc Temp 20°
	MgO, entspr. MgSO ₄		MgO, entspr. MgSO ₄		MgO, entspr. MgSO ₄		
keinem Salz	0,0001	0,0003	0,0002	0,0006	0,0010	0,0030	0,122
2 g K ₂ SO ₄ + 2 g Na ₂ SO ₄	0,0002	0,0007	0,0005	0,0014	0,0027	0,0081	0,236
1,71 g KCl + 1,66 g NaCl	0,0002	0,0005	0,0005	0,0016	0,0019	0,0058	0,165

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung sehr kleiner Magnesiummengen unter den hier gegebenen Verhältnissen, wage ich nicht, die vorstehenden Versuchsergebnisse als vollkommen richtig hinzustellen.

Es lassen sich aber trotzdem eine Reihe für die Alkalienbestimmung wichtiger Schlussfolgerungen daraus ableiten. Bei einem nur geringen Überschuss von Calciumhydroxyd entziehen sich sehr merkliche Mengen von Magnesium der Abscheidung, die bei Gegenwart von viel Alkalisalz noch beträchtlich grösser werden. Die Kalkmilchfällung leistet aber ganz ausgezeichnete Dienste, wenn man einen solchen Überschuss davon anwendet, dass eine gesättigte Calciumhydroxydlösung entsteht. Dann wird das Magnesium so gut wie vollständig abgeschieden, auch bei Gegenwart von viel Alkalisalz. Zum Auswaschen des Magnesiumhydroxyds eignet sich reines Wasser nicht, sondern nur Kalkwasser. Da aber, wie oben dargelegt, ein Niederreißen von Alkalisalzen bei der Fällung nicht zu befürchten ist, halte ich es für das einfachste, den schwer zu behandelnden Niederschlag überhaupt nicht auszuwaschen, sondern lieber mit einem aliquoten Teil des Filtrats weiter zu arbeiten. Eine einfache Überlegung lehrt, dass das Volumen des Niederschlags dabei meist vernachlässigt werden darf, und sollte dies in Ausnahmefällen nicht statthaft sein, so genügt gewiss eine Schätzung der Menge der abgeschiedenen Stoffe. Nach den obigen Ergebnissen ist auch das vielfach noch beliebte Eindampfen und Glühen der Alkalien mit Oxalsäure zur Abscheidung des Magnesiums ein verfehelter Weg, da bei der darauf folgenden Behandlung mit Wasser wieder etwas von dem gebildeten Magnesiumoxyd gelöst werden muss, namentlich bei Gegenwart grosser Alkalisalz-

mengen. Das Oxyd wird zwar etwas langsamer aufgenommen als das gefällte Hydroxyd, die durch das Glühen in einen für die Analyse ungünstigen, gesinterten Zustand übergegangenen Alkalisalze bedürfen aber gleichfalls einer energischen Behandlung mit Wasser, wenn man vor Verlusten sicher sein will. Von demselben Gesichtspunkte aus muss auch die vielfach gerühmte Abscheidung mittels Quecksilberoxyds verworfen werden. Man müsste zum Digerieren und Auswaschen des Glührückstandes Kalkwasser verwenden, aber dann ist es wohl am richtigsten, gleich die Fällung mit Calciumhydroxyd auszuführen.

Der oben ausgesprochene Wunsch, das bei den Alkalien verbliebene Magnesiumsulfat berechnen zu können, lässt sich also erfüllen, wenn man das Magnesium in einer annähernd gesättigten Calciumhydroxydlösung fällt. Dann könnten die geringen, in Lösung gebliebenen Magnesiumsulfatmengen unbedenklich vernachlässigt werden, noch näher dürfte man aber der Wahrheit kommen, wenn man von den gewogenen Alkalisulfaten 0,5 mg als Magnesiumsulfat in Abzug bringt. Ob die Fällung in einer gesättigten Calciumhydroxydlösung stattgefunden hat, lässt sich, allerdings erst nachträglich, einfach dadurch feststellen, dass man zur Kalkfällung im Filtrat titrierte Oxalsäure benutzt und die zur Neutralisation nötige Menge derselben misst.

Um das Ergebnis der Alkalienbestimmung möglichst zuverlässig zu gestalten, habe ich mich noch bemüht, über einen letzten Punkt zu einer klaren Vorstellung zu kommen. Man hat darnach gestrebt, die Berechnung des Natriums aus der Differenz zu vermeiden und das Natriumsalz nach Entfernung des Kaliums direkt zur Wägung zu bringen. Die bisher zur Erreichung dieses Zieles gemachten Vorschläge krankten aber meines Erachtens an zwei Fehlern: Sie sind nicht streng logisch gedacht und in ihrer Ausführung zu umständlich und unsicher. Man soll meist so verfahren, dass man im Filtrat vom Kaliumplatinchlorid, das bei der Chloridmethode alles Natrium enthält, Alkohol und Platin entfernt, die übrig bleibende Lösung eindampft und den Rückstand nach entsprechender Behandlung als Natriumchlorid oder -sulfat wägt¹⁾. Wer sagt uns aber, dass die zur Wägung gelangende Salzmasse tatsächlich reines Natriumsalz ist?

Angenommen, man hat bei der Analyse wirklich die reinen Chloride oder Sulfate der Alkalien gewogen, also alle Verunreinigungen voll-

1) Siehe zum Beispiel Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 219.

kommen entfernt, dann hängt bei der Berechnung des Natriums aus der Differenz die Genauigkeit der Analyse einzig und allein von der Kaliumbestimmung ab. Scheidet man das Kalium nicht vollständig ab, so muss die Differenzberechnung für das Natrium zu hoch, wäscht man das Natriumsalz aus dem Kaliumplatinchlorid nicht vollkommen aus, so muss sie zu niedrig ausfallen. Diese Fehler kann aber die sogenannte direkte Natriumbestimmung nicht korrigieren, da sie das Natriumsalz nicht als solches im Kaliumfiltrat isoliert, sondern die ganze Salzmasse »unbesehen« zur Wägung bringt. In der Verkennung dieser Umstände liegt der logische Fehler dieser Vorschläge begründet. Aber auch die praktische Ausführung birgt so viele Fehlerquellen in sich, dass man als einzigen Vorzug die Umständlichkeit des Verfahrens bezeichnen könnte, weil sie fast jeden von der Benutzung desselben abschreckt. Die Salzlösung steigt mit dem verdampfenden Alkohol leicht über den Gefässrand hinaus, die Ausscheidung des Platins gelingt nicht immer in befriedigender Weise, aus Mangel an geeigneten Platingefässen muss man die Lösungen längere Zeit in Glas- oder Porzellangefässen erhitzen und kann dabei die Aufnahme von Natrium aus denselben nicht hindern, und endlich ist die verwandte Platinchloridlösung wohl kaum natriumfrei, da sie zu ihrer Herstellung längere Zeit bei Gegenwart von Salzsäure in Porzellangefässen erhitzt worden ist.

Es muss nach alledem als verlorene Mühe erkannt werden, durch Umgehung der Differenzberechnung an der Zuverlässigkeit der Natriumbestimmung etwas bessern zu wollen, und man muss sich darauf beschränken, zu prüfen, ob die gewogene Salzmasse wirklich nur aus $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ besteht. Auf diese Art der Prüfung hat schon R. Fresenius hingewiesen¹⁾. Von Verunreinigungen kommen ausser überschüssiger Schwefelsäure und Kieselsäure, die sich aber sofort nach der Auflösung der Salze erkennen und leicht entfernen lassen, nur Calcium- und Magnesiumsulfat in Betracht. Auf diese Stoffe kann man erst nach Abscheidung des Kaliums prüfen, und es ist ein Vorzug der Sulfatmethode, dass in der stark alkoholischen Lösung zugleich mit dem Kaliumplatinchlorid auch das Calciumsulfat quantitativ ausgefällt und dadurch von dem Magnesiumsulfat getrennt wird. Ich habe mich davon überzeugt, dass sich bei der von mir beschriebenen Kaliumbestimmungsmethode selbst 0,02 g $MgSO_4$ ohne Verlust im alkoholischen Filtrat

²⁾ Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl., II. Bd., S. 211.

wiederfinden. Dass bei den Alkalien noch Calciumreste vorhanden sind, ist bei aufmerksamem Arbeiten ausgeschlossen, doch ist die Prüfung darauf so überaus einfach, dass sie zur Sicherstellung des Resultats nicht unterlassen werden sollte. Man hat nur das Filtrat vom reduzierten Platin mit Ammoniak und Ammonoxalat zu versetzen.

Eine Prüfung auf Magnesium ist im Hinblick auf die obigen Darlegungen dann überflüssig, wenn die Fällung desselben in einer annähernd gesättigten Calciumhydroxydlösung erfolgt ist. Nur wenn der Kalküberschuss zu gering gewesen sein sollte, würde es erwünscht sein, die grösseren, bei den Alkalien verbliebenen Magnesiummengen einfach und sicher zu bestimmen. Ich stellte auch nach dieser Richtung einige Versuche an, über die ich im folgenden berichte.

Um das lästige Verdampfen des Alkohols zu vermeiden, versuchte ich, das Magnesiumsalz durch Zugabe von Natriumphosphat und Ammoniak gleich direkt in dem alkoholischen Filtrat vom Kaliumplatinchlorid zu fällen, nachdem ich ein gleich grosses Volumen Wasser zugefügt hatte, damit sich überhaupt etwas Natriumphosphat lösen und sich auch nicht so leicht Ammoniumplatinchlorid ausscheiden konnte. Das Magnesium fiel auf diese Weise in sehr kurzer Zeit quantitativ aus, aber nebenher vollzog sich eine mir neue Reaktion, die mir die Bestimmung des Magnesiums ausserordentlich erschweren sollte. Die goldgelbe Flüssigkeit entfärbte sich nach Zugabe eines Überschusses von Ammoniak, und es fiel ein dicker Niederschlag einer mir unbekannten Platinverbindung aus. Dieses fast weisse Platinsalz löst sich in Säuren leicht zu einer hell strohgelben Flüssigkeit, aus der dann auf erneuten Ammoniakzusatz der flockige Niederschlag sofort ausfällt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht zunächst Ammoniak, und beim schwachen Glühen schwärzt sich die ganze Masse infolge Ausscheidung von metallischem Platin, während sich Phosphorsäure verflüchtigt. Diese Zersetzung schien mir ein willkommenes Mittel zu sein, Platin und Magnesium zu trennen, aber meine dahin gehenden Versuche hatten zunächst keinen Erfolg. Wegen des Auftretens von freier Phosphorsäure war die Bildung von Phosphorplatin nicht zu vermeiden, das an den benutzten Platintiegel anschmolz, selbst wenn ich kein Papierfilter, sondern einen Gooch-Tiegel nahm. Auch ein Porzellantiegel wurde durch die entweichende Phosphorsäure stark angegriffen, und dadurch die genaue Bestimmung des Magnesiums unmöglich gemacht. Nun versuchte ich die Phosphorsäure auf dem nassen Wege abzuscheiden, kam aber damit auch nicht

zum Ziele. Es zeigte sich, dass dieser eigentümlichen Platinverbindung gegenüber alle üblichen Fällungsmittel versagen. Schwefelwasserstoff fällt selbst in schwach essigsaurer Lösung sehr unvollständig, Natriumformiat reduziert nicht, und auch naszierender Wasserstoff, durch Magnesiumband in salzsaurer Lösung erzeugt, ist wirkungslos. Nun versuchte ich nochmals die Zersetzung durch Glühen, nur dass ich dasselbe bei Gegenwart eines starken Überschusses von Natriumkarbonat zur Bindung der Phosphorsäure vornahm, und gelangte auf diese Weise endlich zu dem gewünschten Ziele. Das Verfahren werde ich später noch ausführlich beschreiben. Die von mir erhaltenen Ergebnisse lassen kaum etwas zu wünschen übrig, da die Analysenfehler selten 1 mg Magnesiumpyrophosphat überstiegen. Bei blinden Bestimmungen mit derselben Menge Platinchlorid erhielt ich nur eine unbedeutende Trübung von Eisenphosphat. Bei meinen Versuchen wandte ich 50 cc einer alkoholischen Platinchloridlösung mit etwa 0,20 g Platin an und gewann circa 0,17 g Platin wieder. Der in Lösung bleibende Anteil ist demnach so klein, dass man wohl meist von einer Aufarbeitung der Filtrate absehen kann.

Wenn auch die Magnesiumbestimmung in dieser Form sicher und verhältnismäßig einfach zum Ziele führt, so möchte ich sie doch nur als einen Notbehelf betrachtet wissen und halte es gerade für einen Vorzug der von mir beschriebenen Arbeitsweise, dass man bei richtiger Ausführung derselben über die Reinheit der gewogenen Alkalisulfate auch ohne weitere Prüfung beruhigt sein kann.

Ich gehe nun dazu über, den von mir erprobten Analysengang bei der Bestimmung der Alkalien in Ernteprodukten ausführlich zu beschreiben.

Das Analysenmaterial braucht, wenn nicht andere Rücksichten dies fordern, nicht fein zerkleinert zu werden; es können zum Beispiel ganze Körner und längeres Strohhäcksel Verwendung finden. Eine ausreichende Menge lufttrockener Substanz wird mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Für je 5 g Körner braucht man zum Beispiel 30 cc, für je 5 g aller anderen Ernteprodukte empfiehlt es sich, etwas mehr, etwa 40 cc Salpetersäure zu verwenden. Von der Schwefelsäure genügen für Substanzmengen bis zu 10 g 10 cc. Der Aufschluss erfolgt in vorher mit Schwefelsäure ausgekochten Rundkolben aus Jenaer Geräteglas von Schott und Genossen. Für 10 g Substanz genügt noch ein Fassungsraum von 500 cc. Selbstverständlich müssen blinde Ver-

suche die Reinheit der Reagenzien erwiesen haben. Man lässt das Säuregemisch zweckmässig erst 1 Stunde lang in der Kälte einwirken und erhitzt zunächst sehr vorsichtig, da die Masse namentlich bei grösseren Substanzmengen leicht überzuschäumen droht. Sobald diese Gefahr vorüber ist, braucht der Aufschluss nicht weiter überwacht zu werden. Unter heftiger Entwicklung rotbrauner Dämpfe wird die organische Substanz aufgelöst, es destilliert dann der nicht zur Oxydation verbrauchte Rest der Salpetersäure zum grössten Teil ab, und die ehemals dünnflüssige hellgelbe Masse fängt infolge der Ausscheidung kohligter Stoffe an, sich zu schwärzen und dickflüssiger zu werden. Man reguliert die Flamme so, dass eine Überhitzung der nicht von der Flüssigkeit bespülten Glaswände möglichst vermieden wird, und erhitzt weiter, bis die Farbe wieder etwas heller geworden ist. Nun lässt man etwas erkalten und fügt eine geringe Menge, circa $\frac{1}{2}$ cc konzentrierter Salpetersäure zu, die bei weiterem Erhitzen in der Regel sehr rasch Entfärbung herbeiführt. Sonst müsste man die Salpetersäurebehandlung noch einmal wiederholen, bis die gesamte organische Substanz zerstört ist. Die Lösung enthält etwas Nitrosylschwefelsäure und schäumt beim Verdünnen mit Wasser unter Entwicklung nitroser Gase auf. Um Verluste beim nachfolgenden Abdampfen zu vermeiden, gibt man deshalb in den schräg gehaltenen Kolben nach dem Abkühlen mindestens ein der Flüssigkeit gleiches Volumen Wasser und unterstützt das Entweichen der Gase durch Erwärmen. Hierbei muss man vorsichtig sein, da die Masse oft heftig stösst. Man spült nun den ganzen Kolbeninhalt in eine nicht zu flache Platinschale und dampft daraus Wasser und Schwefelsäure ab. Es ist hierbei durchaus unnötig, zunächst auf dem Wasserbade zu erwärmen, sondern man benutzt am besten direkt einen Pilzbrenner. Wenn man nur Sorge trägt, die Flamme klein zu halten, geht das Abdampfen ganz glatt von statten. Auch wenn die Schwefelsäure in schweren Dämpfen abraucht, ist es nicht ratsam, die Hitze erheblich zu steigern, weil sich sonst leicht etwas Schwefelsäure mit gelösten Salzen über den Schalenrand hinauszieht. Diese letztere Erscheinung tritt übrigens nicht so leicht auf, wenn man die Schale auf ein recht grosses Dreieck stellt, sodass der Rand durch die Flammengase noch möglichst heiss gehalten wird. Ist die freie Schwefelsäure verdampft, so erhitzt man allmählich stärker bis zur deutlichen Rotglut, fasst schliesslich die noch heisse Schale mit der Zange und bewegt sie so über einer Flamme, dass alle Teile der Substanz durchgeglüht

werden, wobei sich noch grosse Mengen von Schwefelsäuredämpfen, herrührend von der Zersetzung der Alkalibisulfate verflüchtigen. Hat man alle Stellen der Schale erhitzt, so kann man sicher sein, dass alle Ammonsalze ausgetrieben sind. Dagegen ist es unnötig und, wie später gezeigt werden soll, nicht einmal wünschenswert, dass die lose gebundene Schwefelsäure der Bisulfate vollständig entfernt wird. Man müsste, um diesen Zweck nur einigermaßen zu erreichen, auch sehr lange und hoch erhitzen, eine Massnahme, die bei der zwar geringen, aber immerhin vorhandenen Flüchtigkeit der Alkalisulfate bedenklich ist.

Nach dem Glühen bedeckt man die Schale sofort, weil sonst leicht Teilchen der gesinterten Masse beim Erkalten herausspringen könnten. Man setzt nun heisses, mit etwas Salzsäure angesäuertes Wasser zu, zerreibt die Masse, um ihre Lösung zu erleichtern, und erwärmt die bedeckte Schale auf dem Wasserbad. Sobald alle krustigen, harten Teile verschwunden und nur noch leicht bewegliche Kieselsäureflocken, vielleicht auch einige Gypsfasern übrig geblieben sind, verdampft man zur Trockne, um die Salzsäure wieder zu entfernen, nimmt mit heissem Wasser auf und spült den Schaleninhalt in einen geeigneten Masskolben, zum Beispiel einen 125 cc-Kolben, aus Jenaer Geräteglas. Man fügt nun einen Tropfen Phenolphthalein und so viel Kalkmilch zu, dass dieselbe zur Herstellung einer gesättigten Calciumhydroxydlösung auch nach dem Auffüllen ausreicht (die Flüssigkeit muss stark rot gefärbt werden). Die Kalkmilch stellt man sich jedesmal frisch dar, indem man wiederholt ausgewaschenes Calciumkarbonat zunächst kurze Zeit zur Rotglut erhitzt, dann mit einem Glaspistill fest an den Tiegelboden andrückt, 5 Minuten der Gebläsehitze aussetzt und das Glühprodukt gleich im Platintiegel nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Unter Innehaltung der angegebenen Vorschriften und Volumenverhältnisse genügen für 5 g lufttrockene Pflanzensubstanz 1,5 g Calciumkarbonat. Erwärmen bei der Kalkfällung bringt keinen Vorteil, könnte aber dadurch nachteilig wirken, dass die heisse alkalische Flüssigkeit das Glasgefäss stärker angreift. Man verdünnt bis zur Marke, mischt und filtriert nach halbstündigem Stehen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss. Ist der Kalkmilchzusatz genügend, so müssen sich die Flüssigkeit im Trichter und das Filtrat mit einer starken Calciumkarbonathaut überziehen, sonst ist eine unvollständige Magnesiumabscheidung zu befürchten. Ein aliquoter Teil des Filtrats, also zum Beispiel 100 cc von 125 cc, wird weiter verarbeitet. Eine Korrektur

für das Volumen des Niederschlags ist meist unnötig, sonst müsste man sich eine Vorstellung über die Menge der abgeschiedenen Stoffe zu machen versuchen. Im Filtrat wird das Calcium mit Ammonoxalat ausgefällt, indem man zunächst einen Überschuss von Oxalsäure und dann erst Ammoniak zufügt.

Um entscheiden zu können, ob die Lösung mit Calciumhydroxyd annähernd gesättigt ist, setzt man aus einer Bürette frisch hergestellte halbnormale Oxalsäure (31,515 g kristallisierte Oxalsäure zu 1 l gelöst) bis zum Verschwinden der Rotfärbung zu und notiert sich das verbrauchte Volumen. Nach den an anderen Stellen dieser Abhandlung angegebenen Beobachtungen lösen 100 cc Wasser von circa 20° etwa 0,12 g CaO, entsprechend 8,7 cc $\frac{n}{2}$ Oxalsäure, und die Löslichkeit steigt mit der gleichzeitig vorhandenen Menge von Alkalisulfaten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

In 100 cc gelöst $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ g	Verbrauch an $\frac{n}{2}$ Oxalsäure cc
0,0	8,7
0,25	9,6
0,5	10,8
1,0	12,3
2,0	14,6

Überwiegt das Kaliumsulfat, so wird der Oxalsäureverbrauch etwas kleiner, überwiegt das Natriumsulfat, so wird derselbe etwas grösser. Diese Angaben genügen zur Orientierung, denn kleine Abweichungen im Oxalsäureverbrauch sind natürlich ohne Einfluss auf die Vollständigkeit der Magnesiumabscheidung. Ist aber die Alkalinität wesentlich geringer, so muss man zu dem etwas eingeeengten Filtrat nochmals wenig Kalkmilch setzen, nach etwa halbstündigem Stehen filtrieren und mit Kalkwasser auswaschen. Man kann auch das gelöst gebliebene Magnesium im Filtrat vom Kaliumplatinchlorid in der weiter unten beschriebenen Weise bestimmen.

Zu dem Kalkfiltrat setzt man, nachdem der Neutralitätspunkt erreicht ist, noch circa 2 bis 3 cc Oxalsäure, erhitzt nun bis fast zum Sieden und setzt wieder vorsichtig Ammoniak zu, bis ein kleines, in die Flüssigkeit gebrachtes Streifchen Lackmuspapier eben gebläut wird. Man kommt so mit einem Minimum des leicht etwas verunreinigten Ammoniaks aus und vermeidet die Gefahr des Verspritzens beim Ver-

dampfen. Auch vor einem grösseren Oxalsäureüberschuss muss man sich hüten, weil das Ammonoxalat vor der Sublimation erst schmilzt, und deshalb reichlichere Mengen auch Verluste durch Verspritzen verursachen können. Hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt und der Zusatz eines Tropfens Oxalsäure auch nach Verlauf einiger Zeit keine Trübung mehr hervorgerufen, so filtriert man durch ein kleines Filter in eine Platinschale und wäscht mit schwach ammonoxalathaltigem kaltem Wasser aus, bis 2 Tropfen des Filtrats auf einem blanken Platintiegeldeckel über einer kleinen Flamme verdampft nach schwachem Glühen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Es ist nötig, dem Wasser etwas Ammonoxalat zuzusetzen, weil reines Wasser nach den Beobachtungen von Richards, Mc. Caffrey und Bisbee etwas Calciumoxalat löst¹⁾. Man schützt sich auch durch diese Massregel vor unvollständigem Ausfällen. Überhaupt muss auf die Abscheidung des Calciums ganz besondere Sorgfalt verwandt werden. Es empfiehlt sich deshalb, das auf ein kleines Volumen eingedampfte, dann immer schwach sauer gewordene Filtrat wieder mit ein paar Tropfen Ammoniak bis zur Rotfärbung zu versetzen. Dann zeigt sich, namentlich nach dem Erkalten, zuweilen noch eine schwache Trübung, die durch Filtration zu entfernen ist.

Man verdampft nun das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt langsam, bis die Ammonsalze verflüchtigt sind und die dann bedeckte Schale schliesslich deutlich glüht. Die völlig weisse Salzmasse lässt man bedeckt erkalten und bringt sie mit etwas heissem Wasser wieder in Lösung. Man muss dabei berücksichtigen, dass sich Kaliumsulfat nicht besonders leicht und schnell löst. Die Lösung ist fast stets völlig klar, höchstens von Kieselsäurespuren schwach getrübt.

Der Zweck des nochmaligen AuflöSENS ist ein mehrfacher. Es soll namentlich geprüft werden, ob die Alkalien nur an Schwefelsäure gebunden sind, und dann soll auch die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure erleichtert werden. Das letztere erreicht man durch Zugabe von Ammoniak und nochmaliges Abdampfen. Die nun fast reinen Alkalisulfate legen sich beim Auskristallisieren gut an den Schalenboden an und werden dadurch der Hitze leicht zugänglich.

In die Lösung bringt man ein Streifchen Lackmuspapier. Meist ist die Reaktion deutlich sauer, und nur wenn sehr geringe Mengen von

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie 28, 71; diese Zeitschrift 41, 50.

Bisulfaten und viel Phosphate vorhanden waren, kann sie neutral oder gar infolge Gegenwart von Kaliumkarbonat, gebildet durch Zersetzung des Oxalats, alkalisch geworden sein. In diesen Ausnahmefällen setzt man unter den durch die Kohlendioxydentwicklung gebotenen Vorsichtsmafsregeln tropfenweise stark verdünnte Schwefelsäure bis zum Eintritt der sauren Reaktion zu und erwärmt die bedeckte Schale bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Man setzt nun, wenn nötig nach vorausgegangener Filtration, Ammoniak bis zum ganz schwachen Vorwalten zu, wobei keine Trübung von Aluminium- oder Magnesiumhydroxyd auftreten darf, dampft wieder ein, trocknet und glüht schwach über einem Pilzbrenner. Zur Umwandlung der Bisulfate in normale wirft man unter den Deckel der glühenden Schale erbsengrosse Stücke unverwitterten Ammonkarbonats, wartet, bis sie sich aus der bedeckten Schale verflüchtigt haben, und wiederholt diese einfache Operation, bis der gesäuberte Deckel¹⁾ keinen Anflug mehr aufweist und der Schaleninhalt nicht mehr zum Sintern neigt. Man trägt die Schale dann in den Exsiccator, und zwar bedeckt, weil die blätterig ausgeschiedenen Sulfate schon durch einen kleinen Luftzug in Gefahr geraten, fortgeweht zu werden, wägt nach dem Erkalten und überzeugt sich durch Wiederholung des Glühens unter Anwendung von Ammonkarbonat von dem Eintritt völliger Gewichtskonstanz. Man darf unbedenklich bis zur deutlichen Rotglut erhitzen, muss aber in einer bedeckten Schale oder sehr rasch wägen, da Natriumsulfat stark hygroskopisch ist. Man erhält so nach Abzug des Schalengewichts die Summe von Natrium- und Kaliumsulfat, vermehrt um die sehr geringe Menge von Magnesiumsulfat, die der Fällung mit Calciumhydroxyd entgangen ist. Man überzeugt sich nun von der klaren Löslichkeit des Rückstands und seiner neutralen Reaktion, spült die Lösung in eine Porzellanschale, setzt einen Tropfen Salzsäure zu und bestimmt das Kalium genau nach meinen früheren Angaben²⁾.

Ist die Fällung des Magnesiums in einer annähernd gesättigten Calciumhydroxydlösung erfolgt, so zieht man von dem Gewicht der Alkalisulfate 0,5 mg als Magnesiumsulfat ab. Ferner prüft man die ersten Anteile des Filtrats vom reduzierten Platin durch Zusatz von Ammoniak und Ammonoxalat auf Calcium. Sollten sich davon noch

¹⁾ Als Notbehelf für Platindeckel kann auch passend zurecht geschnittenes Nickelblech dienen.

²⁾ Diese Zeitschrift 39, 485.

kleine Mengen vorfinden, so müssten sie bestimmt und das entsprechende Gewicht Calciumsulfat von dem der Alkalisulfate abgezogen werden.

Zur Berechnung der Ergebnisse dienen folgende Faktoren. Dieselben sind aus den von der internationalen Kommission angenommenen Atomgewichten abgeleitet. Nur für das Verhältnis von Platin zu Kalium sind die von mir früher ermittelten Werte zu Grunde gelegt:

$$\text{Pt. } 0,88952 = \text{K}_2\text{SO}_4,$$

$$\text{Pt. } 0,48108 = \text{K}_2\text{O} \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0,43683 = \text{Na}_2\text{O},$$

$$\text{Pt. } 0,39946 = \text{K}_2, \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0,32428 = \text{Na}_2.$$

Hat man Grund zu der Annahme, dass grössere Mengen von Magnesiumsulfat als Verunreinigung der Alkalisulfate mitgewogen worden sind, so verfährt man zur Bestimmung desselben folgendermassen: Man bringt das alkoholische Filtrat vom Kaliumplatinchlorid nebst den ersten Waschflüssigkeiten in ein Becherglas, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt etwas Natriumphosphat zu. Ich verwandte immer 5 cc einer Lösung, die 90 g krystallisiertes Salz in 1 l enthält, von der also 10 cc 0,1 g MgO fällen. Man erhitzt nun bis zum Sieden, gibt in die heisse Flüssigkeit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens 10prozentige Ammoniaklösung und lässt nun erkalten. Es fällt sofort ein dichter, flockiger, fast weisser Niederschlag aus, und die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht dabei in knapp 2 Minuten in ein ganz helles Strohgelb über. Man lässt ein paar Stunden stehen und filtriert dann ab. Das Filtrat zeigt nach einiger Zeit wieder eine Trübung, die aber für die Magnesiumbestimmung ohne Bedeutung ist. Nachdem die alkoholische Flüssigkeit gut abgetropft ist, stellt man, ohne vorher ausgewaschen zu haben, das Becherglas mit den Resten des Niederschlags unter den Trichter, löst den Niederschlag mit heisser, stark verdünnter Salzsäure und wäscht das Filter mit heissem Wasser nach. Die blassgelbe Lösung verdampft man in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, um die freie Salzsäure zu entfernen, fügt dann etwas Wasser zu und verreibt den Rückstand, bis derselbe gleichmässig zerteilt ist, und nichts mehr an den Schalenwänden haftet. Dieses Aufschlännen ist sorgsam auszuführen, da sonst die Einwirkung der nachfolgenden Sodabehandlung mangelhaft werden kann. Man setzt nun eine Lösung von circa 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat zu, die starke Ammoniakentwicklung hervorruft, dampft die gut gemischte Flüssigkeit wieder ein, erhitzt zunächst schwach und vorsichtig zur Austreibung des Wassers und steigert die Erhitzung der bedeckten Schale langsam, bis sie schliesslich ins Glühen kommt, und der Inhalt sich immer mehr schwärzt.

Schliesslich vollendet man die Zersetzung durch Zusammenschmelzen der Salzmasse in der bedeckten Schale über einem starken Brenner. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, setzt Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung zu, digeriert noch etwas auf dem heissen Wasserbad, filtriert vom Platin ab und führt die Bestimmung des Magnesiums im Filtrat in der bekannten Weise zu Ende. War die über dem Platin stehende Lösung nicht vollkommen farblos, so filtriert man nicht, sondern dampft ohne Zusatz nochmals ein und erhitzt bis zum Glühen. Man erhält dann grauen Platinschwamm und eine in Salzsäure farblos lösliche Salzmasse.

Bei der vorstehenden Beschreibung der Alkalienbestimmungsmethode bin ich ausgegangen von einer chloridfreien Lösung. Sind aber die Salze zum Teil als Chloride zugegen, so muss man die Lösung mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure bis zum Abrauchen des Überschusses erhitzen. Die Vorsicht gebietet dabei, die auf dem Wasserbad eingedampfte Masse mit etwas Wasser gut zu verrühren und nochmals einzudampfen, da sonst infolge mangelhafter Mischung trotz eines Überschusses von Schwefelsäure nicht alles Chlorid umgesetzt werden kann.

Nach der beschriebenen Methode habe ich mehrere Gemische von Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Eisenchlorid, Magnesiumsulfat und Tricalciumphosphat, die in überschüssige Schwefelsäure eingetragen waren, untersucht. Dieselben enthielten:

	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1.	0,10	0,01	0,12	0,07	0,4428	0,1370
2.	0,10	0,01	0,12	0,07	0,1301	0,4327
3.	0,20	0,05	0,24	0,15	0,0994	0,0695
4.	0,25	0,15	0,30	0,10	0,3611	0,1530

Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Gefunden		Differenz			Statt 100,0 wurde gefunden		
	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1.	0,4406	0,1425	+0,0032	−0,0022	+0,0054	100,3	99,3	102,6
2.	0,1314	0,4372	+0,0058	+0,0013	+0,0045	101,0	101,0	101,4
3.	0,0980	0,0702	−0,0006	−0,0013	+0,0007	99,7	98,8	101,0
4.	0,3670	0,1530	+0,0058	+0,0058	±0,0000	101,1	101,6	100,0

Ich habe mich durch die im vorstehenden beschriebenen Versuche bemüht, das Verfahren der Alkalienbestimmung möglichst einfach zu gestalten. Namentlich bin ich dabei auch darauf bedacht gewesen, mit recht geringen Mengen von Reagenzien auszukommen, nach Möglichkeit mit solchen, die sich leicht alkalienfrei herstellen und in fester Form in Bereitschaft halten lassen. Ich hoffe, dass ich mit meinen Ausführungen der Bestimmung der Alkalien als Sulfate einige Freunde gewinnen werde.

Die Löslichkeit von Bleisulfat in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür.

Von

A. van Raalte.

In dieser Zeitschrift¹⁾ hat Herr M. de Jong berichtet über verschiedene Eigenschaften des Zinnchlorürs. Die Löslichkeit des Bleisulfats in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür erregte meine besondere Aufmerksamkeit.

Weil eine bloße Umsetzung nach der Gleichung

mir sehr unwahrscheinlich vorkam — wie wäre das ionen-theoretisch möglich? — kam es mir interessant vor, zu wissen, welche Reaktion hier stattfindet. Herr de Jong erlaubte mir gütigst, diese Frage auszuarbeiten.

Zuerst ermittelte ich die molekularen Mengen, welche zur Umsetzung nötig sind.

3,25 g Bleiacetat wurden mittels Schwefelsäure in Bleisulfat umgewandelt und gut ausgewaschen. Hierzu fügte ich 1,9 g Zinnchlorür, in 19 cc konzentrierter Salzsäure gelöst, und kochte einige Zeit. Das Bleisulfat löste sich nun teilweise. Als ich noch einmal 1,9 g SnCl_2 , in 19 cc Salzsäure gelöst, und 40 cc Wasser zufügte, ergab sich nach einigem Kochen dieser Mischung eine völlig klare Lösung.

Zur Lösung von einem Molekül Bleisulfat waren also zwei Moleküle Zinnchlorür erforderlich.

(Nachher zeigte es sich, dass unter Wasser oder Salzsäure fein geriebenes Bleisulfat sich auch sehr gut in salzsaurem Zinnchlorür löst.)

¹⁾ 41, 596.