Ueber die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.

Von

Dr. Zuckschwerdt und Dr. West.

Am 1. Mai 1880 schickte R. R. Tatlock ein Circular an die Kalisalzfabrikanten Deutschlands ab, in welchem die von ihm angewandte und empfohlene Methode zur Bestimmung des Kaligehaltes der Kalisalze mitgetheilt ist. Dieselbe ist folgende:

»Löse 35 g der Probe in Wasser, filtrire wenn nöthig und verdünne auf 500 cc. — Bringe 10 cc dieser Lösung in eine kleine Porzellanschale, füge 20 cc Wasser zu, rühre um und füge dann 30 cc einer Platinchloridlösung zu, welche in 100 cc 7 g Platin enthält. Verdampfe im Wasserbade, aber nicht zur völligen Trockne, füge einige Tropfen Wasser zu, verdampfe wiederum, behandle den Niederschlag unter gutem Umrühren mit 2 cc der Platinchloridlösung, bringe ihn auf ein Filter, wasche ihn auf demselben mit noch 1 cc der Platinchloridlösung und wasche nun Schale, Filterinhalt und Filter mit so wenig als möglich Alkohol von 95 Procent. Trockne nunmehr das Filter auf dem Wasserbade, bringe den Niederschlag möglichst vollständig in eine kleine Platinschale, trockne ihn bei 100° C. und wäge, — das Filter aber, dem noch Spuren des Niederschlages anhaften, äschere ein, wäge den Rückstand ($\text{Pt} + 2\text{K Cl}$), berechne ihn auf Kaliumplatinchlorid und addire das so erhaltene Gewicht zu der bereits gefundenen Menge des letzteren.«

Im Auftrage der Chlorkaliumfabriken zu Leopoldshall und Stassfurt haben wir das Tatlock'sche Verfahren eingehend geprüft und mit der Methode verglichen, welche in den genannten Fabriken allgemein gebräuchlich ist. Die Resultate unserer Arbeit theilen wir im Folgenden mit.

Das zu sämmtlichen Analysen verwandte Chlorkalium wurde durch den Nachweis des Nichtvorhandenseins fremder Substanzen, namentlich des Kochsalzes, als vollkommen rein befunden. Zum Ueberfluss wurden einige Controianalysen — welche mit einem Sternchen (*) bezeichnet sind — mit einem Chlorkalium angestellt, welches folgendermaassen bereitet war:

Das als rein befundene Chlorkalium wurde gelöst und mit Platinchlorid versetzt; die Flüssigkeit, die noch überschüssiges Platinchlorid enthielt, abgegossen und aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid durch

Glühen, Ausziehen mit Wasser, Verdampfen und öftere Wiederholung dieser Operationen chemisch reines Chlorkalium dargestellt. Die mit diesem erhaltenen Resultate wichen nicht ab von denen, die das Chlorkalium vor diesem Reinigungsprocesse ergeben hatte.

Seine Reinheit wurde auch noch dadurch nachgewiesen, dass das Chlorkalium nach der Methode von R. Fresenius (dessen Anl. zur quantit. Anal. 6. Aufl. §. 225. III) in Kaliumplatinchlorid übergeführt und dieses gewogen wurde. Die hierbei erhaltenen Zahlen sind:

Methode Fresenius:

* 0,7070 g KCl gaben 2,3138 g 2 KCl, Pt Cl₄ = 100,013 Proc.

* 0,7132 < < < 2,3339 < < = 100,005 <

Nach der Methode Tatlock's wurden erhalten:

	Angew. Substanz in Gramm	2 KCl, Pt Cl ₄ in Gramm	Pt + 2 KCl in Gramm	Pt + 2 KCl berechn. auf 2 KCl, Pt Cl ₄	Gesamt 2 KCl, Pt Cl ₄	Gef. Procente
*1.	0,7140	2,3065	0,0170	0,0240	2,3305	99,75
*2.	0,7045	2,2800	0,0130	0,0183	2,2983	99,69
*3.	0,7013	2,2720	0,0130	0,0183	2,2903	99,80
*4.	0,7012	2,2485	0,0250	0,0353	2,2838	99,53
*5.	0,7135	2,3050	0,0150	0,0212	2,3262	99,63
*6.	0,6820	2,2055	0,0150	0,0212	2,2267	99,67
7.	0,6950	2,2435	0,0150	0,0212	2,2647	99,58
8.	0,6985	2,2573	0,0155	0,0219	2,2792	99,72
9.	0,6965	2,2320	0,0285	0,0402	2,2722	99,69
10.	0,7000	2,2530	0,0200	0,0282	2,2812	99,57
11.	0,7000	2,2630	0,0140	0,0197	2,2827	99,66
12.	0,7000	2,2680	0,0120	0,0169	2,2849	99,75
*13.	0,3195	1,0230	0,0140	0,0197	1,0427	99,75
					statt 100,000 %	99,683

Die hiesige Methode (siehe unten) ergab:

	Angewandtes Chlorkalium in Gramm	Erhaltenes 2 KCl, Pt Cl ₄ in Gramm	Gefundene Procente
14.	0,6940	2,2775	100,03
15.	0,7035	2,3050	99,96
16.	0,6980	2,2820	99,90
17.	0,4000	1,3100	100,07

	Angewandtes Chlorkalium in Gramm	Erhaltenes 2 K Cl, Pt Cl ₄ in Gramm	Gefundene Procente
18.	0,4000	1,3095	100,04
19.	0,4000	1,3105	100,11
20.	0,2915	0,9545	100,06
21.	0,7002	2,2903	99,96
22.	0,7168	2,3470	100,06
23.	0,7148	2,3400	100,04
			statt 100,000 % 100,023

Die zu Grunde gelegten Zahlen sind:

$$\begin{array}{rcl}
 2 \text{ K} & = & 78,26 \\
 2 \text{ Cl} & = & 70,92 \\
 \text{Pt} & = & 197,18 \\
 4 \text{ Cl} & = & 141,84
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} 2 \text{ K} \\ 2 \text{ Cl} \\ \text{Pt} \\ 4 \text{ Cl} \end{array}} \right\} 149,18$$

$$2 \text{ K Cl, Pt Cl}_4 = 488,20$$

$$488,20 \times 0,30557 = 149,18.$$

Die Analysen 21—23 ergaben, nachdem der getrocknete Niederschlag später auch nach Tatlock behandelt — d. h. das Filter verascht wurde, folgende Zahlen:

statt 2,2903 Kaliumplatinchlorid od. 99,96 % Chlorkalium	2,2887 od. 99,89
« 2,3470 « « 100,06 « «	2,3430 « 99,89
« 2,3400 « « 100,04 « «	2,3383 « 99,97
statt 100,020 99,917	

Es wurden ferner Versuche mit Mischungen von reinem KCl und reinem NaCl angestellt, welche den gewöhnlichen Handelsproben ungefähr entsprachen. KCl und NaCl wurden in jedem einzelnen Falle getrennt abgewogen und erst im Kolben beim Lösen gemischt.

Bei 90 % KCl und 10 % NaCl wurde erhalten:

Methode Tatlock:

	Gesamt-Substanz	2 K Cl, Pt Cl ₄	Procent
24.	0,7000 g	2,0540 g	89,66
25.	0,7000 «	2,0570 «	89,80
26.	0,7000 «	2,0530 «	89,62
statt 90,000 %			89,693

Hiesige Methode:

	Gesamt-Substanz	2 K Cl, Pt Cl ₄	Procent
27.	0,4000 <i>g</i>	1,1780 <i>g</i>	89,99
28.	0,4000 «	1,1800 «	90,14
29.	0,4000 «	1,1790 «	90,07
			statt 90,000 % 90,066

Bei 85 % K Cl; 15 % Na Cl ergab sich:

Methode Tatlock:

30.	0,7000 <i>g</i>	1,9381 <i>g</i>	84,61
31.	0,7000 «	1,9398 «	84,68
32.	0,7000 «	1,9373 «	84,58
33.	0,7000 «	1,9394 «	84,67
			statt 85,000 % 84,635

Hiesige Methode:

34.	0,7000 <i>g</i>	1,9480 <i>g</i>	85,04
35.	0,7000 «	1,9430 «	84,82
36.	0,7000 «	1,9445 «	84,89
37.	0,7000 «	1,9490 «	85,09
38.	0,7000 «	1,9440 «	84,87
			statt 85,000 % 84,94

Die Resultate nach der Tatlock'schen Methode sind also durchschnittlich um etwa 0,35 % zu niedrig, während die nach hiesiger Methode erhaltenen der Wahrheit hinlänglich nahe kommen. Die Erklärung hierfür liegt im Folgenden:

1. Platinchlorid löst Kaliumplatinchlorid in ziemlichen Mengen. 100 *cc* einer Lösung von 7 *g* Platin in 100 *cc* lösten bei etwa 30 stündigem Schütteln am Schwungrad einer Dampfmaschine 0,3250 *g* 2 K Cl, Pt Cl₄. Concentrirteres Platinchlorid löst allerdings weniger; immerhin bleibt der Fehler so bedeutend, dass sich die ersten Tropfen des Filtrats nach Tatlock durch Zusatz von absolutem Alkohol trüben und mikroskopische Krystalle von Kaliumplatinchlorid ausfallen; aus dem Filtrate einer Analyse nach Tatlock wurde die Menge des in Lösung gegangenen Kaliumplatinchlorids bestimmt: 2,1 *g* K Cl gaben 6,8553 *g* 2 K Cl, Pt Cl₄ = 2,0950 *g* K Cl = 99,76 %. Aus dem alkoholischen Waschwasser wurden noch 0,0195 *g* 2 K Cl, Pt Cl₄, entsprechend 0,005959 *g* oder 0,284 % K Cl abgeschieden.

2. Bei dem Verbrennen des Filters entsteht ein merklicher Verlust durch Verdampfen von KCl , der von der Menge des am Filter haften gebliebenen Niederschlages abhängig ist.

Die obigen Analysen No. 21—23 zeigen, dass dieser Verlust durchschnittlich 0,1 % KCl beträgt.

Ausser diesen beiden offenbaren Fehlerquellen — deren Grösse Tatlock übrigens einzusehen scheint, denn sonst könnte er nicht so überaus nachsichtig sein, einen Fehler bis allenfalls zu 99,5 herunter bei chemisch reinem Chlorkalium für zulässig zu halten*) — hat die Tatlock'sche Methode noch verschiedene kleinere Nachtheile, die wir hier kurz anführen wollen:

1. Das Abmessen von 10 cc einer Lösung von 35 g in 500 cc ist eine sehr heikle Arbeit. Ein Tropfen ($= \frac{1}{20}$ cc gerechnet) Verlust gibt bereits einen Fehler von 0,5 % KCl bei 100 procentigem Salz; vielleicht dürfte es sich daher empfehlen, um diese Fehlerquelle abzuschwächen, weniger Salz in 500 cc aufzulösen, oder aber 35 g in einem grösseren Gefässe, wenn man überhaupt mit solchen grossen Mengen arbeiten will.

Die verdünntere Lösung führt Tatlock ja nachher durch Zusatz von Wasser herbei.

2. Tatlock bringt den Inhalt des zum Abdampfen benutzten Porzellanschälchens mit Hülfe von zuerst 2, nachher noch 1 cc Platinchloridlösung auf das Filter und wäscht dann mit Alkohol aus. Nach der hier — und wohl allgemein — gemachten Erfahrung ist das Decantiren, namentlich bei grösseren Mengen Niederschlag, stets die schnellere und sicherer zum Ziele führende Methode des Auswaschens.

3. Tatlock verwendet einen kolossalen Ueberschuss von Platinchlorid; während zu 0,7 g Chlorkalium nur 0,925 g Platin gehören, verwendet Tatlock, wenn nicht etwa ein Druck- oder Rechenfehler vorliegt, 2,100. Den Grund hierfür gibt er nicht an; jedenfalls dürfte er in der geringen Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid in Platinchlorid liegen; denn ein Gehalt einer Handelsprobe z. B. an NaCl oder dergl. kann einen so grossen Mehraufwand nicht erfordern. Selbst 0,7 g Chlornatrium würden nur 1,180 g Platin gebrauchen, also wenig mehr als die Hälfte der von Tatlock vorgeschriebenen Menge! Wozu nun diese Verschwendung an Platinchlorid, wenn man dasselbe mit dem billigeren

*) Siehe Tatlock's Circular, sechster Absatz von oben.

Alkohol — in dem sämtliche bei gewöhnlichen Analysen vorkommenden Platin-Doppelsalze vollkommen löslich sind — erreichen kann?! Und man spart noch nicht einmal den Alkohol!

Nach unserer Ansicht liefert daher, wie aus Obigem erhellt, die Tatlock'sche Methode in Folge der angegebenen Fehler und Mängel keine richtigen Resultate und ist deshalb vollkommen zu verwerfen.

Die Fresenius'sche Methode ist offenbar eine solche, welche vollkommen genaue Resultate liefert, nur ist sie für die Praxis etwas zu umständlich und glauben wir daher für den Gebrauch in Fabriken der in Leopoldshall-Stassfurt allgemein üblichen Methode, deren Resultate wir oben bereits mitgetheilt haben, den Vorzug geben zu müssen.

Dieselbe wird ausgeführt wie folgt:

10 g der gut gemischten Probe werden in einem 500 cc-Kolben gelöst, derselbe bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, ein aliquoter Theil abfiltrirt und davon 20 cc ($= 0,4$ g) abgemessen. Dieselben werden in einer Porzellanschale mit 7 cc einer Lösung von Pt Cl_4 versetzt, welche 10 g Platin in 100 cc enthält.

Da Handelsanalysen selten mehr als 20 % Na Cl haben, obige Menge Pt Cl_4 aber für 0,4 g 100procentiges Na Cl ausreichen würde, um es in das in Alkohol leicht lösliche Doppelsalz zu verwandeln, so ist stets ein bedeutender Ueberschuss an Pt Cl_4 vorhanden.

Der Inhalt der Schale wird dann auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln oder Umrühren bis zur Syrupconsistenz verdampft, so dass nach dem Erkalten die Masse trocken erscheint. Die freie Salzsäure ist dabei zum grössten Theil verjagt. Nach dem Erkalten übergiesst man die Masse mit etwa 10 cc Alkohol von 95 % (absoluter Alkohol gibt dieselben Resultate), zerreibt mit einem Glasstäbchen die Masse gründlich und giesst das Waschwasser durch ein gewogenes Filter (Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl. p. 50), spritzt wieder Alkohol auf (diesmal genügt eine etwas kleinere Quantität), reibt die Masse wiederum durch, giesst das Waschwasser ab und wiederholt diese Operation nochmals. In der Regel wird bei dem zweiten Decantiren die Farbe der Auswaschflüssigkeit — und somit der Gehalt an Platin-Doppelsalzen — nur noch sehr gering sein; beim dritten Male verschwindet sie sicher ganz, andernfalls die Operation nochmals wiederholt werden müsste. Der Niederschlag, der nun aus vollkommen reinem Kaliumplatinchlorid besteht, wird dann mit Hülfe der Alkoholspritzflasche auf das Filter gebracht und dasselbe nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen bei

110—115° C. unter denselben Bedingungen wie das leere Filter gewogen.

Die Gesamtmenge des verbrauchten Alkohols beträgt in der Regel 50 cc. Nach unsern Beobachtungen gibt diese Methode bei dem Vorzuge grösster Einfachheit ausserordentlich genaue Resultate.

Etwaige Fehler bleiben stets in den engsten Grenzen der sogenannten »erlaubten« Versuchsfehler und würden durch grössere Complicirtheit der Methode sich kaum beseitigen resp. vermeiden lassen.

Leopoldshall, den 19. Juni 1880.

Die Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.

Von

A. Herzfeld und G. Feuerlein.

Die Wichtigkeit der Frage der Bestimmung der sogenannten assimilirbaren Phosphorsäure hat in letzter Zeit in erhöhtem Grade die Augen der Chemiker auf die dabei gebräuchliche Methode der Extraction mittelst citronensauren Ammoniaks gelenkt und zur Prüfung derselben Veranlassung gegeben. Während aber in der einen Hälfte der über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten die Genauigkeit dieser Methode bestätigt und dieselbe zur Anwendung empfohlen wird, treten andere Beobachter mit Resultaten hervor, die ihre gänzliche Unbrauchbarkeit beweisen sollen.

Seit längerer Zeit war der Eine von uns in der Lage im hiesigen Laboratorium mit der Ausführung der vorkommenden Bestimmungen der assimilirbaren Phosphorsäure betraut zu werden und hatte dabei Gelegenheit das Verhalten von präcipitirtem phosphorsaurem Kalk und von Superphosphaten zu einer Lösung von citronensaurem Ammoniak zu beobachten. Mit der Zeit bildete sich eine eigene Methode aus, nach welcher sämtliche Bestimmungen der assimilirbaren Phosphorsäure im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden. Wir veröffentlichen dieselbe hiermit, weil wir meinen, dass dieselbe, wenn auch im Princip von bereits bekannten nicht abweichend, doch wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und verhältnissmässig grösseren Genauigkeit mit der üblichen Petermann'schen zu concurriren vermag. Wir stehen um so weniger von dieser Publication ab, als ja Petermann selbst erklärt, dass die belgischen Versuchsstationen sein bei ihnen eingeführtes Verfahren gern