Bestimmung des Kalis in Form von Weinstein und Trennung des Kalis vom Natron.

Von

Dr. E. Fleischer aus Dresden.

Die Bestimmung des Kalis als Weinstein ist an und für sich keine neue, sondern im Gegentheil eine schon oft vorgeschlagene Methode. Ueber die Löslichkeit des Weinstains liegen jetzt ebenfalls ausführliche und gediegene Beobachtungen vor, von denen ich nur die schöne Arbeit von Herrn Kissel*) erwähne. Noch ehe ich dieselbe zu Händen bekam, machte ich ähnliche Versuche über die Löslichkeit des Weinstains in alkoholischem Wasser und gelangte hierbei zu der Thatsache, dass Weinstein bei Gegenwart von freier Weinsäure oder von doppelt weinsaurem Ammon in 50-procentigem Alkohol so unlöslich ist, dass weder ein vermehrter Zusatz von absolutem Alkohol, noch (bei Abwesenheit von Ammonsalzen) Platinchlorid, noch endlich Picrinsäure im Filtrat eine sichtbare Trübung hervorbringen; diess ist selbst dann nicht der Fall, wenn noch mehr Alkohol zugefügt wird. Bringt man in eine solche mit den genannten Reagentien vergeblich auf Kali geprüfte Lösung aber nur 5 Milligramme Chlorkalium, so entsteht schon nach wenigen Minuten eine deutliche Trübung und später sogar ein bemerkenswerther Niederschlag; während sonst auch nach mehreren Stunden keine Reaction eintritt. Diese Thatsache liefert also wohl den hinlänglichen Beweis von der Unlöslichkeit des Weinstains in 50-procentigem Alkohol und zeigt, dass ein stärkerer Alkoholgehalt, wie ihn Berthelot und Fleurieu vorschreiben, zur vollständigen Fällung des Kalis als Weinstein unter den Umständen, welche ich angeben werde, nicht erforderlich ist. Meine Absicht bei diesen Untersuchungen über die Unlöslichkeit des Weinstains in starkem Alkohol war aber nicht eigentlich darauf gerichtet, die Weinsäure nur zur Abscheidung von Kali zu benutzen, sondern mit dieser Fällungsmethode die Möglichkeit zu verbinden, auch Kali von Natron zu trennen. Das saure weinsaure Natron ist aber ebenfalls in Weingeist ziemlich

*) Siehe diese Zeitschrift 8, 409.

schwer löslich, es war also eine Methode zu finden, welche umgeht, dass sich die zugesetzte Weinsäure mit Natron verbindet, wenn dieses mit Kalisalzen zugleich in Lösung ist.

Diess vermeide ich nun dadurch, dass ich den Ueberschuss der Weinsäure an Ammoniak binde und dieses gleichzeitig mit dem Weinstein als saures weinsaures Ammon niederschlage. Ehe ich aber auf meine Methode eingehe, muss ich erst einige Bemerkungen über die Löslichkeit des weinsauren Ammons und dessen Reactionen zu Natronsalzen machen.

Das saure weinsaure Ammon ist sehr schwer löslich, aber nicht so unlöslich als der Weinstein in starkem Alkohol. Platinchlorid gibt eine wenn auch schwache Reaction mit einer Lösung von weinsaurem Ammon in Weingeist von 50, ja selbst 70 Proc. Noch deutlicher erkennt man die nicht völlige Unlöslichkeit des Salzes mit ein paar Tropfen Chlorkalium-Lösung, welche binnen wenigen Secunden schon eine Trübung, später einen kleinen Niederschlag von Weinstein hervorbringen. Natronsalze dagegen geben keine Reaction. Das Kalisalz der Weinsäure ist also bedeutend unlöslicher, als das Ammonsalz derselben.

Es ist bekannt, dass das doppelt weinsaure Natron in etwa 8 Theilen, das entsprechende Ammonsalz aber in 200 Theilen kaltem Wasser löslich ist. Man sollte daher glauben, dass Weinsäure zu einem Gemisch von essigsaurem Natron und so viel essigsaurem Ammon, als zur Bildung des Ammon-Tartrats erforderlich ist, zugesetzt, keine Spur saures weinsaures Natron, sondern bloss das Ammonsalz bilden müsse; diess ist aber nur unter gewissen Umständen der Fall. Enthält das Gemisch weit mehr essigsaures Natron als Ammon, so bildet sich — auch wenn weniger Weinsäure, als zur Bildung des Ammon-Tartrats erforderlich ist, zugesetzt wird — stets ein Theil Natron-Tartrat. In der Hitze wird diese Reaction noch beschleunigt. Versetzt man eine solche Lösung dann mit dem gleichen Volumen starken Alkohol und filtrirt nach einer halben Stunde, so gibt das Filtrat mit Salmiaklösung sogleich eine Trübung, ein Beweis, dass das Natron-Tartrat darin enthalten ist.

Diese Reaction lehrt aber die Bildung von weinsaurem Natron umgehen. Man hat nämlich nur nöthig, dafür Sorge zu tragen, dass alles Natron an stärkere Säuren als Essigsäure, das Ammon aber — so weit es zur Fällung der Weinsäure dient — bloss an Essigsäure gebunden sei. In der That zeigte es sich auch, dass eine Lösung von doppelt weinsaurem Natron mit entsprechenden Mengen Salmiak und dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, stets ein Filtrat gab, welches sich mit Sal-

miak nicht trübte, was aber eintrat, wenn statt Salmiak essigsäures Ammon bei der Zersetzung des Natronsalzes angewandt wurde.

Gibt man daher zu einer Mischung eines Natronsalzes mit einer Mineralsäure und essigsäurem Ammon freie Weinsäure, so entsteht unter allen Umständen bei genügender Menge von Ammonacetat nur saures weinsäures Ammon, aber keine Spur des Natrontartrats.

Diese Verhältnisse gestatten es mittels Weinsäure alles Kali ohne Beimengung von Natron in alkoholischer Lösung abzuscheiden. Wie ersteres trotz der jedesmaligen Beimischung von saurem weinsäurem Ammon am einfachsten bestimmt werden kann, soll im Folgenden beschrieben werden.

Die Methode verlangt, dass nur die Salze der Alkalien und keine anderen Säuren als Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure zugegen seien. Durch Chlorbaryum, dessen Ueberschuss man mit kohlen-säurem Ammon beseitigt, lassen sich übrigens viele andere Säuren, namentlich aber Schwefelsäure, Chromsäure und Phosphorsäure, auf einfache Weise entfernen.

Nachdem diese Bedingungen erfüllt sind, wird die schwach salzsaure Lösung auf 20—30 CC. eingedampft und essigsäures Ammon zugefügt. Hierauf setzt man so viel reine Weinsäure hinzu, als zur Fällung des Kalis erforderlich ist; jedenfalls muss das essigsäure Ammon ausreichen, um alle Weinsäure zu binden. Unter Umrühren lässt man den Niederschlag erst in der kalten wässrigen Lösung sich ruhig bilden; dann erst fügt man ein gleiches oder $1\frac{1}{2}$ -faches Volumen Spiritus von 95 Proc. hinzu, rührt gut um und lässt so lange stehen, bis sich der Niederschlag ganz klar abgesetzt hat, was meist in einer Stunde der Fall ist.

Man filtrirt, wäscht mit Weingeist von 60 Proc. aus und löst den Niederschlag, welcher nur aus Kalibitartrat und Ammonbitartrat besteht, in 100 oder 150 CC. heissem Wasser in einer Porzellanschale auf. Die Lösung wird mit Lackmustinctur gefärbt und dann mit Normal- und 10tel Normal-Kali genau bis zur Blaufärbung titirt. Die verbrauchten CC. Kalilösung werden abgelesen und eine ebenso grosse oder grössere gemessene Menge Normal-Kali mit der Pipette zugefügt. Alsdann wird das Ganze so weit eingedampft, dass alles Ammon weggekocht ist. In der Regel genügt dazu zwei Drittel der Flüssigkeit wegzudampfen; man kann aber auch fast zur Trockne einengen. Hierauf wird mit Normal- und Zehntelnormal-Salzsäure auf roth titirt, und die verbrauchten CC. von den zugesetzten CC. Kali abgerechnet. Man findet so die CC. Kali,

welche dem Ammon entsprechen. Zieht man diese von den zuerst verbrauchten ab, so entspricht die Differenz dem Kaligehalt. Hätte man also beispielsweise zuerst 40 CC. Normal-Kali bis zur Blaufärbung verbraucht, darauf wieder 40 CC. zugesetzt, eingedampft, mit Salzsäure zurücktitirt und darauf 15 CC. verbraucht, so entspräche die Ammonmenge $40 - 15 = 25$ CC. Normal-Kali und der Niederschlag entspricht daher $40 - 25$ CC. $= 15$ CC. $= 15 \times 47,2 = 0,7080$ Grm. KO. Man kann auch statt beides zu titiren den Niederschlag von weinsaurem Kali und Ammon glühen und den Rückstand von kohlensaurem Kali, der zuweilen auch etwas Cyankalium enthält, titiren; das Glühen muss aber dann vorsichtig geschehen, weil sich die Masse stark aufbläht und durch Schäumen leicht Verluste entstehen.

Statt als Fällungsmittel reine Weinsäure anzuwenden, könnte man auch saures weinsaures Ammon nehmen, jedoch bietet dieses Salz wegen seiner grossen Neigung zu schimmeln keine besonderen Vorzüge.

Das Natron, welches in dem alkoholischen Filtrat enthalten ist, kann entweder durch Eindampfen mit Salzsäure und Glühen als Chlornatrium oder durch Fällung mit Kieselflussssäure alkalimetrisch bestimmt werden.

Dass die Methode eine vollständige Fällung des Kalis und zuverlässige Trennung vom Natron gewährt, will ich nicht durch eigene günstige Analysen, sondern durch die angeführten Thatsachen belegen.

Dresden, 18. Mai 1870.

Ueber Rosolsäure als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäure - Bestimmung.

Von

E. Schulze und M. Märcker.

Von F. Schulze in Rostock*) ist als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäure-Bestimmung, anstatt der älteren «Tupf-Methode» auf Curcuma-Papier, Curcuma-Tinctur empfohlen, welche direct dem mit-

*) Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen **12**, 1, 1869. — Diese Zeitschrift **9**, 290.