aber die Substanz beim Befeuchten mit wenig Wasser beständig ist, lässt den Schluss zu, dass diese Verbindung in Wasser schwer löslich ist. Beide Eigenschaften stimmen auf Silberoxyd, das etwa 1 : 15000 löslich ist. Auch Pfaundler, der seine gelben Kristalle allerdings als eine Verbindung und nicht als Gemisch auffasst, hat diese qualitativ näher untersucht und gefunden, »dass sich die gelben Kristalle unter Abscheidung von Silberoxyd lösen. Von letzterem scheint jedoch ebenfalls ein Teil in Lösung zu gehen. Eine solche Lösung gibt dann mit Kohlensäuregas einen Niederschlag von Silberkarbonat, während eine reine Silberfluoridlösung unverändert bleibt. Das Gewicht des abgeschiedenen Silberoxyds ist wechselnd.« Dieses Experiment haben wir auch an unserer Substanz nachgeprüft und haben die gleichen Resultate erhalten.

Somit ist nach unserer Ansicht und nach den vorliegenden Versuchen das vermeintliche Silbersubfluorid von Guntz ein Gemisch von Silber — da dieses von vornherein bei der Darstellung zugesetzt wird und unverändert bleibt — ferner Silberfluorid und Silberoxyd.

Schliesslich zeigen auch die neueren Untersuchungen über die übrigen Silbersubhalogenide ähnliche Resultate. Ihre Nichtexistenz ist mit ziemlicher Sicherheit erwiesen, und sie müssen in neuerer Zeit als Mischungen angesehen werden.

Über eine praktische Methode zur Reduktion des Kaliumplatinchlorids bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.

Von

A. Fiechter, Basel.

Die Bestimmung des Kalis in kalihaltigen Düngemitteln ist namentlich an agrikulturchemischen Stationen eine sehr häufig vorzunehmende Arbeit, und es ist deshalb klar, dass möglichst schnell zum Ziele führende Kalibestimmungsmethoden, die zugleich die nötige Genauigkeit in sich vereinigen, von grosser Wichtigkeit sind. Allgemeiner Anwendung erfreut sich die Kaliumplatinchloridmethode. Dieselbe hat bereits verschiedene Modifikationen erfahren, welche meist den Kern der Methode nicht treffen, sondern sich wesentlich auf die verschiedenartige Reduktion des Kaliumplatinchlorids zu Platin beziehen. So wird zum Beispiel bei der Neubauer'schen Methode (die sich bei den

deutschen landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen einer grossen Verbreitung erfreut), das Kaliumplatinchlorid in einem Neubauer'schen Tiegel im Leuchtgasstrome erhitzt, wobei es zu Platin reduziert wird; das bei der Reduktion entstehende Chlorkalium, beziehungsweise Kali, wird mit heisser, verdünnter Salzsäure und mit heissem Wasser ausgewaschen und dann das zurückbleibende Platin gewogen.

Eine weitere Art der Reduktion hatte Verfasser Gelegenheit auf der agrikulturchemischen Station Zürich kennen zu lernen. Hierbei wird das Kaliumplatinchlorid, nachdem es zur Entfernung des überschüssigen Platinchlorids und des Natriumplatinchlorids gründlich mit Alkohol gewaschen worden ist, in heissem Wasser gelöst (es genügt schon ein kleineres Wasserquantum, da sich Kaliumplatinchlorid in heissem Wasser leicht löst). Zu dieser Lösung werden verdünnte Salzsäure und Magnesiumspäne gegeben, wodurch sich das Platin in schwammiger Form ausscheidet. Diese Reduktion ist, wenn dabei die Lösung auf einem Drahtnetz erwärmt wird, in einigen Minuten vollendet. Das Platin wird durch einen gewogenen Gooch tiegel abfiltriert, mit heissem Wasser mehrmals nachgewaschen, dann gegläht und gewogen. Verfasser hatte Gelegenheit, die Ergebnisse dieser Modifikation mit denjenigen der Neubauer'schen zu vergleichen, und fand eine gute Übereinstimmung (die Resultate stimmten auf 0,1—0,2 % überein.) Was die praktische Ausführung anbelangt, so kommen dabei verschiedene Ausführungsformen in Betracht. Man kann zum Beispiel das Kaliumplatinchlorid auf ein Filter spülen, dort gut mit Alkohol nachwaschen, dann ein frisches Becherglas unter den Trichter stellen und durch Aufspritzen von heissem Wasser auf das Filter das Kaliumplatinchlorid zur Lösung bringen. Das Auswaschen auf einem gewöhnlichen Filter dauert aber ziemlich lange und es ist deshalb besser, man filtriert und wäscht unter Mitwirkung einer Saugpumpe. So gelangte nach mehreren Versuchen der Verfasser zu einer Filtrationsart, die sehr billig ist und genau zu arbeiten gestattet. Dieselbe sei im folgenden beschrieben.

Der gut schliessende Deckel einer Vakuumglocke besitzt einen Tubus, durch welchen ein oben kelchartig erweitertes Glasrohr hindurchgeht. In diesen Kelch ist oben mittels Gummis ein Porzellan-Gooch tiegel eingedichtet, der im Innern ein gutes Asbestfilter trägt. Dieses wird am besten hergestellt, indem man wenig mit Salzsäure ausgekochten Asbest in heissem Wasser aufschlämmt und in dem Gooch tiegel so lange absaugt, bis das Wasser unten klar abläuft. Die Be-

nutzung der Vorrichtung ist nun folgende: Man reibt das Kaliumplatinchlorid in der Porzellanschale mit Alkohol an und spült es mit Alkohol in den Porzellan-Gooch tiegel, nachdem man natürlich vorher ein Becherglas zum Auffangen des alkoholischen Filtrats in die Glocke gestellt hat. Man setzt die Saugpumpe in Tätigkeit und spritzt mittels einer Alkoholspritzflasche so lange Alkohol in den Porzellan-Gooch tiegel nach, bis das Filtrat unten vollständig klar und farblos abläuft. Nun ist das Kaliumplatinchlorid ausgewaschen. Man unterbricht das Absaugen einen Augenblick, nimmt das Becherglas heraus und bewahrt die in ihm befindliche Lösung zwecks Wiedergewinnung von Platinlösung auf. Nun stellt man ein frisches Becherglas in die Glocke, lässt die Pumpe langsam anziehen und spritzt heisses Wasser so lange in den Gooch tiegel, bis der Asbest vollkommen weiss und das unten ablaufende Wasser vollkommen klar und farblos ist (40—50 *ccm* heisses Wasser genügen dazu). Das Becherglas wird dann herausgenommen und der Inhalt zwecks Reduktion mit Magnesiumspänen versetzt. Verfasser hat gefunden, dass man auch mit gewöhnlichem, käuflichem Magnesiumband die Reduktion bequem durchführen kann. Zu bemerken ist noch, dass der Apparat ohne weiteres für eine folgende Analyse wieder vollständig gebrauchsfertig ist. Man hat nur das Asbestfilter mit ein wenig Alkohol durch die Alkoholspritzflasche anzufeuchten, und dann kann die nächste Analyse genau in der gleichen Art vorgenommen werden. Das Asbestfilter hält dabei etwa acht Tage, es filtriert schliesslich etwas langsamer, doch kann man dem abhelfen, indem man es mit einem Glasstab lockert, mit heisser, verdünnter Salzsäure und dann mit heissem Wasser gut wäscht, worauf es von neuem wieder gut filtriert. Nach längerem Gebrauch wird dasselbe durch ein frisches ersetzt.

Zum Schlusse seien noch einige Angaben über die Reduktion mit Magnesiumband gemacht. Am besten verfährt man so, dass man das Band in Form einer Spiralfeder aufwickelt und dann mittels eines Glasstabs auf den Boden des Becherglases drückt, in dem sich die zu reduzierende Kaliumplatinchloridlösung befindet. Auf diese Weise kann der sich entwickelnde Wasserstoff energisch reduzierend wirken, was nicht der Fall ist, wenn das Magnesium oben auf der Lösung schwimmt. Es empfiehlt sich, je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Kali ein kürzeres oder längeres Magnesiumbandstück zur Reduktion in die Lösung zu bringen. So dürften nach angestellten Versuchen ungefähr die folgenden Gewichte an Magnesium zur vollständigen Reduktion genügen.

Bei Einwage von 1 g Analysensubstanz:

bei	garantiertem	Gehalt	an	Kali	bis	zu	5	$\frac{0}{10}$	0,2 g	Magnesiumband
<	<	<	<	<	<	<	20	<	0,5	<
<	<	<	<	<	<	<	50	<	0,8—1 g	<

Das Magnesiumband braucht nicht abgewogen zu werden, da man durch Übung bald in der Lage ist, das für die einzelnen Reduktionen genügende Stück richtig abzuschätzen. Nachdem man das Magnesiumband hineingebracht hat, stellt man das Becherglas auf ein Drahtnetz und erwärmt bis zum gelinden Sieden, man fügt nun zuerst ein paar Tropfen verdünnte Salzsäure zu, lässt weitere zwei Minuten kochen und fügt dann konzentrierte Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung des Magnesiums hinzu, die sich sehr rasch vollzieht.

Das Platin scheidet sich am Boden des Becherglases in feinen Flocken ab, und die überstehende Flüssigkeit muss, wenn die Reduktion vollständig war, vollkommen weiss und klar sein. Um sich vom Ende der Reduktion zu überzeugen, lässt man die ausgeschiedenen Platinflocken sich absetzen und fügt ein weiteres Stückchen Magnesiumband zu. Erfolgt hierauf in der Lösung noch eine Trübung von sich ausscheidenden, äusserst fein verteilten Platinflocken, so ist die Reduktion nicht beendet und kann durch Hinzufügen von weiterem Magnesiumband zu Ende geführt werden. Dies ist eine ausserordentlich scharfe Probe auf das Ende der Reaktion. Sie leistet auch in den Fällen gute Dienste, wo man mit dem Auge den schwach gelblichen Stich nicht wahrzunehmen vermag, den die Flüssigkeit besitzt, falls nicht alles Kaliumplatinchlorid reduziert ist. Das mittels der Reduktion abgeschiedene Platin wird in einen gewogenen Platin-Goochtiiegel filtriert, gewogen und dann auf Kali umgerechnet.