tigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) erforderliche Anzahl von CC. Kalkwasser. (Zu diesen Zahlen muss ich bemerken, dass Pasteur sich der alten Aequivalentzahlen ($0 = 100$) bedient. N.)

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Bestimmung des Kali's bei technischen Analysen. James Chalmers und Robert R. Tatlock*) haben mit grosser Bestimmtheit die auffallende Behauptung aufgestellt, dass, nach ihren bei Analysen zu technischen Zwecken gemachten Erfahrungen, die allgemein üblichen Methoden zur Bestimmung des Kali's, und wie es scheint, schliessen sie die mit Platinchlorid nicht aus, in den meisten Fällen ganz unbrauchbare Resultate lieferten, ohne diese Behauptung übrigens in genügender Weise bewiesen oder erklärt zu haben. Sie geben zwar an, dass wenn dieselben Kaliumverbindungen von verschiedenen angesehenen und erfahrenen Chemikern analysirt würden, sich regelmässig unverzeihliche Verschiedenheiten in den Resultaten zeigten, bringen aber keine Belege dafür bei, — sie theilen zwar mit, dass sie ihre Erfahrungen durch lange Jahre an Tausenden von Kalibestimmungen gesammelt hätten, allein das möchte immer noch nicht gegen die Methode sprechen, — sie behaupten endlich, dass bei den Analysen von Salzen, welche nicht besonders reich an Kali seien, der Gehalt an letzterem in der Regel zu hoch gefunden würde, und das widerspricht den allgemeinen Erfahrungen und den Eigenthümlichkeiten des Kaliumplatinchlorids.

Die Verf. geben zwar an, dass das schon mehrfach, auch von

*) Chem. News. Bd. 17. p. 199.

anderen Analytikern angewandte Verfahren, welches darin besteht, die mit überschüssigem Platinchlorid versetzte Lösung der Chlormetalle, namentlich wenn viel Chlornatrium vorhanden ist, nicht vollständig, sondern nur fast bis zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit concentrirter wässriger Platinchloridlösung, welche die Natriumverbindungen, nicht aber die Kaliumverbindung löst, zu digeriren etc. etc., correcte Resultate liefere, jedoch nur dann, wenn — und das soll der wichtigste Punkt des ganzen Verfahrens sein — vollkommen reine Platinchloridlösung zur Anwendung komme. Aber „da solche Lösungen nicht die Regel, sondern seltene Ausnahmen seien, so müssten falsche Resultate erstaunlich häufig vorkommen“, und es rühre das zum grossen Theil daher, dass die meisten üblichen Methoden für die Wiedergewinnung des Platins aus gebrauchten Lösungen und Niederschlägen geeignet seien, schwer zu entfernende Verunreinigungen in dasselbe einzuführen. Die Verf. theilen ferner mit, dass sie das Platin durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, durch Alkohol und überschüssiges Natron, durch Zucker etc. aus durch kohlen-saures Natron stark alkalischer Lösung, und durch Glühen der Niederschläge und Abdampfungsrückstände der Lösungen reducirt und daraus, sowie aus mit kochender Salpetersäure gereinigtem, käuflichem Platinschwamm Platinchlorid bereitet hätten; sie wären jedoch niemals sicher gewesen, mit einem dieser Präparate oder auch mit käuflichem, „chemisch reinem“, nochmals durch Umkrystallisiren gereinigtem Platinchlorid aus reinem Chlorkalium zwischen 99,9 und 100,15 pCt. Chlorkalium, welche Zahlen sie als Grenzwerte für brauchbare Analysen aufstellen, zu erhalten. In den meisten Fällen ergab sich mehr, bis zu 102,05 pCt. Nur wenn sie bei der Reinigung des Platins unter Zusatz von Salpeter erhitzt hätten, seien bei einigen Versuchen bessere Resultate (100,03, 100,11, 100,16 und 100,22) erzielt worden. Ueber die Methode, welche die Verf. anwenden, um reines Platinchlorid zu erhalten, lassen sie schliesslich im Unklaren.

Wir halten uns nicht damit auf, diese Behauptungen der Verf. näher zu beleuchten, um so weniger als schon F. T. Teschemacher und J. Denham Smith*) die Angaben derselben einer — etwas scharfen — Kritik unterzogen und dabei beispielsweise angeführt haben, dass sie mit Platinschwamm, aus derselben Quelle bezogen, wie der von Chalmers und Tatlock angewandte, ohne ihn vorher zu reinigen,

*) Chem. News. Bd. 17. p. 244.

bei einer Salpeteranalyse anstatt 10 Gran 9,860 Gran und bei einer anderen 8,003 anstatt 8 Gran Salpeter fanden.

Bei dieser Gelegenheit beschreiben Teschemacher und Smith das von ihnen befolgte Verfahren der Kalibestimmung, welches sie seiner sehr raschen Ausführbarkeit, namentlich auch der beim Auswaschen zu erzielenden Zeitersparniss halber, besonders bei technischen Analysen von Salzen etc. empfehlen. Sie wenden 500 Gran Salz an, lösen und verdünnen auf 5000 gemessene Gran, nehmen davon 500 Gran, verdünnen abermals auf 5000 Gran, vermischen 1000 Gran — stets gemessene — hiervon, wenn die Metalle nicht bereits als Chlorverbindungen vorliegen, mit 50 Gran Salzsäure, erhitzen die durch Hinzufügen des Nachspülwassers etc. auf etwa 1500 Gran gebrachte Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale fast zum Kochen, fügen einen grossen Ueberschuss Platinsolution — 20 Gran Platin enthaltend — hinzu und verdampfen im Wasserbade nur soweit, dass der Rückstand nach dem Abnehmen vom Wasserbad zu einer breiigen Masse erstarren würde, wenn man ihm Zeit zum Abkühlen liesse. Bevor diess aber statt hat, vermischen sie rasch mit 500 bis 600 Gran rectificirtem Methylalkohol von 85 pCt., jedoch nur durch eine rotatorische Bewegung der Schale, und lassen letztere fünf Minuten bedeckt stehen. Das Kaliumplatinchlorid hat sich nun in Form von grösseren krystallinischen Schuppen abgesetzt, von denen sich die Flüssigkeit leicht ganz vollständig abgiessen lässt, wobei die Verf. grössere Filter, von 400 bis 500 Gran Fassungskraft, anwenden. Die Decantation mit Holzgeist wird noch zweimal wiederholt und die Krystallmasse zuletzt ohne Anwendung eines Rührstabes, um die Kryställchen nicht zu zerbrechen, mit der Spritzflasche auf das Filter gebracht und vollständig ausgewaschen.

Das noch zu wägende Kaliumplatinchlorid lässt sich dann so vollständig vom Filter bringen, dass der bei Einäscherung des letzteren eintretende Verlust verschwindend klein wird, weshalb die Verf. den an der Asche haftenden Betrag von Platin und Chlorkalium, wie es scheint als Kaliumplatinchlorid, mit in Rechnung bringen. — Bei Anwendung dieses Verfahrens fanden die Verf. 10,009 anstatt 10 Gran Salpeter und in einem anderen Falle, in welchem sie 400 Gran Salpeter, 100 Gran Kochsalz und 6 Gran Bittersalz zusammen aufgelöst und von der Lösung, wie oben angegeben, $\frac{1}{50}$ genommen hatten, bei zwei Bestimmungen 7,941 und 7,982 anstatt 8 Gran Salpeter.