

schriebenen Vorsicht mehrmals befeuchten, glühen und wägen, und wird das Gewicht constant finden.

Bei grösseren Quantitäten jedoch findet eine so bedeutende Erhitzung statt, dass die entweichenden Dämpfe leicht Kalktheilchen mit sich reissen, wodurch die Bestimmung ungenau wird.

Gegenwärtig wende ich, wie erwähnt, dieses Verfahren nicht mehr an, da man bei Benutzung eines Mantels das lästige und zeitraubende Eintrocknen ganz erspart, und auch bei grösseren Quantitäten genaue Resultate erhält.

Wohl aber lässt sich die Methode zur Darstellung mehrerer Grammen völlig reinen Aetzkalks anwenden, wenn man in angegebener Art verfährt und vor dem jedesmaligen Glühen den Tiegelinhalt durch Verreiben in einer Achatreischale gleichförmig vermengt, damit alle Theile nach und nach mit den heissesten Stellen in Berührung kommen. Das Glühen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Wasser gelöscht und in Salzsäure eingetragen, nicht mehr braust.

VII.

Ueber die Bestimmung des in einem Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun enthaltenen Kalialaunes.

Von

Franz Štolba in Prag. *)

Obleich der Kalialaun, welcher früher ausschliesslich dargestellt wurde, in den meisten Fällen durch den billigeren Ammoniakalaun ersetzt werden kann und auch ersetzt wird, so giebt es doch einige Fälle, wo der Käufer ausdrücklich möglichst reinen Kalialaun verlangt. So war z. B. vor Kurzem hier in Prag grosse Nachfrage nach Kalialaun; die hier im Handel vorkommenden Sorten wurden auf einen Ammoniakgehalt sorgfältig geprüft, und da

*) Aus Dingler's Journ. vom Verf. mitgetheilt.

alle viel Ammoniak enthielten, so wurde in einer chemischen Fabrik reiner Kalialaun bestellt.

Bei dem Umstande, dass selbst der reinste im Handel vorkommende Kalialaun Spuren von Ammoniak enthält, die er bei seiner Bereitung oder bereits fertig aus der Luft anzieht, ferner dass wir auf Ammoniak sehr empfindliche Reactionen besitzen, entscheidet eine qualitative Prüfung auf Ammoniak nichts, und eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks liefert keine sicheren Resultate, da der Ammoniakalaun nur 3,77 p.C. Ammoniak enthält und 1 Gewichtstheil Ammoniak ungefähr 26 Gewichtstheilen Ammoniakalaun entspricht, sich sonach jeder Fehler in der Bestimmung des Ammoniaks 26 Mal multiplicirt, falls man aus dem gefundenen Gehalte an Ammoniak auf die Menge des Ammoniakalauns schliessen wollte.

Bessere Resultate liefert bei der Untersuchung eines Gemengs von Kali- und Ammoniakalaun die Bestimmung des Kalis, da der Kalialaun 9,96 p.C. Kali enthält, und demnach 1 Gewichtstheil Kali sehr nahe 10 Gewichtstheilen Kalialaun entspricht.

Wollte man jedoch die Bestimmung des Kalis auf gewöhnliche Art ausführen, so wird sie nicht allein umständlich und zeitraubend, sondern leicht ungenau, da man erst die Thonerde abscheiden muss, welche sehr gern Kali zurückhält. Es lässt sich jedoch das Kali im Kalialaun sehr rasch und recht genau bestimmen, wenn man es mit Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln als *Kieselfluorkalium* fällt, sammelt und titirt.

Ehe ich das von mir hierbei befolgte Verfahren und die gewonnenen Resultate näher beschreibe, ist es jedoch erforderlich zu untersuchen, ob ein Verfahren, welches auf die Bestimmung des Kalis ausgeht, zur Analyse eines derartigen Alaungemenges auch statthaft sei.

Die Erfahrung lehrt, dass die im Handel vorkommenden Alaunsorten sehr rein sind, indem sie mit Ausnahme derjenigen Oxyde, welche sich als isomorph vertreten können, nur Spuren anderer Stoffe enthalten.

Von diesen Oxyden, welche ihre Analoga vertre-

ten können, kommen hier Natron und Eisenoxyd in Betracht.

Enthielte der käufliche Kalialaun auch Natron, so könnte man bei einer Methode, in welcher, wie bei der hier befolgten, das Natron ebenfalls gefällt und hernach als Kali verechnet würde, keine genauen Resultate erhalten. Es lehrt jedoch die Erfahrung, dass die käuflichen Kalialaune nur Spuren von Natron enthalten, was in der leichten Löslichkeit des Natronalauns seinen Grund hat, und sich schon an der reinen Flammfärbung der Gasflamme durch einen käuflichen Kalialaun zu erkennen giebt.

Was das Eisenoxyd anbelangt, so ist die Menge desselben aus guten Gründen so gering, dass sie bei den meisten Sorten gar nicht in Betracht kommt.

Da ferner die Alaune innerhalb der durch den Isomorphismus der Oxyde bedingten Grenzen eine constante Zusammensetzung besitzen, so liegt kein Grund vor, der dieses Verfahren bedenklich erscheinen liesse.

Soll nun in einem Alaun der Kaligehalt bestimmt werden und man versetzt die Kieselflusssäure enthaltende Lösung mit Weingeist, um das Kieselfluorkalium vollständig zu fällen, so ist wohl zu berücksichtigen, dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf. Versetzt man nämlich eine solche Lösung mit dem gleichen Volum eines Weingeistes, dessen Alkoholgehalt 80 p.C. übersteigt, so scheidet sich neben dem Kieselfluorkalium eine gelatinös-klebrige Masse aus, welche sich auch in mehr Weingeist nicht auflöst und die Filtration unmöglich macht. Die Masse ist wahrscheinlich schwefelsaure Thonerde, da die Bedingungen zu ihrer Ausscheidung vorhanden sind, indem sie sich bekanntlich in starkem Weingeist nicht auflöst.

Aus diesem Grunde muss man einen Weingeist von geringerem Alkoholgehalt anwenden, und zwar, wenn die Flüssigkeit hernach mit dem gleichen Volum Weingeist versetzt werden soll, einen solchen von 70—74 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt, so dass der Alkoholgehalt hernach 35—37 Gewichtsprocente beträgt. Auch zum Aussüssen

des gefällten Kieselfluorkaliums eignet sich eine Mischung gleicher Volume dieses Weingeistes mit Wasser.

Diess vorausgesetzt, ist das zu befolgende Verfahren etwa das folgende. Man löst mindestens 1 Grm. des zu prüfenden Alaunes in wässriger Kieselflussssäure, welche Auflösung durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Ich verwende hierzu meist eine Kieselflussssäure mit 4—5 p.C. (HFl , SiFl_2), wende auf je 1 Grm. Alaun 10 C.C. dieser Säure an, und nehme hierzu ein 50 C.C. fassendes Becherglas.

Nur wenn der Alaun viel erdige Theile enthalten sollte, ist es nothwendig, denselben in Wasser zu lösen und das Filtrat zu benutzen.

Die Lösung wird nun mit dem gleichen Volum Weingeist von 70—74 p.C. versetzt und das Gefäss in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingestellt, um die Abkühlung zu begünstigen.

Das Kieselfluorkalium setzt sich bald ab, und man kann 10—15 Minuten später durch ein dichtes, mit dem Auswasch-Weingeist befeuchtetes Filter filtriren. Man sammelt den Bodensatz im Filter, wäscht das Becherglas mit Weingeist aus, und süsst das Kieselfluorkalium so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt.

Mittlerweile erhitzt man in einer geräumigen Porcellanschale etwa 100—200 C.C. Wasser fast zum Kochen und setzt etwas Lakmustinctur zu.

Man spült nun das mit Weingeist ausgesüsste Becherglas innen und an den Rändern mit dem heissen Wasser aus, um nichts von dem durchscheinenden, schwer wahrnehmbaren Kieselfluorkalium zu verlieren, wäscht mit demselben Wasser die etwa benutzte Federfahne aus und fügt dem Wasser das Filter mit dem Kieselfluorkalium zu. Man breitet dasselbe mittelst eines Glasstabes aus, erwärmt noch einige Zeit und lässt nun aus der Bürette so lange Normalkalilauge einfließen, bis die Reaction *eben alkalisch* geworden ist, was man an dem Eintritte der blauen Färbung und ferner daran erkennt, dass die Einfallstelle des Normalkalis von der anderen Flüssigkeit nicht unterschieden werden kann.

Um die Menge des *Kalis* zu berechnen, multiplicirt man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalkalilauge mit dem Factor 0,02356; um den Kalialaun zu berechnen, mit dem Factor 0,23719.

Wie sich aus letzterem Factor ergibt, kann man auch zu einer sehr annähernden Berechnung des Kalialauns die gefundene Kalimenge mit 10 multipliciren.

Um das beschriebene Verfahren zu prüfen, habe ich mir reinen Kali- und Ammoniakalaun dargestellt und nach dieser Methode zunächst in dem reinen Kalialaun den Kaligehalt bestimmt; sodann wurden Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun dargestellt, und dasselbe Verfahren versucht. Die gewonnenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

Der Kürze halber bezeichne hier K. A. Kalialaun,

A. A. Ammoniakalaun;

die verwendete Kieselflussäure mit einem Gehalte von 4,5 p.C. (HFl , SiFl_2) wurde *stets* in einem Quantum von 10 C.C., und der Weingeist von 72 p.C. Alkoholgehalt ebenfalls in einem Quantum von 10 C.C. angewendet.

Versuchsreihe.

- 1) 1 Grm. K. A. forderte 4,2 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,098952 Grm. Kali anstatt 0,996 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 0,9962 Grm., d. h. 99,62 p.C. K. A.
- 2) 1 Grm. K. A. forderte 4,27 C.C. Normalkalilauge, entsprechend 0,1006 Grm. Kali anstatt 0,996 Grm. Kali.
Differenz (+) 0,0013 Grm. Kali.
Demnach gefunden Kalialaun 1,0128 Grm., d. h. 101,28 „ „
- 3) 0,95 Grm. K. A.
0,05 „ A. A.
1,00 Grm., das ist 95 p.C. K. A. forderte 4 C.C. Normalkalilauge entsprechend 0,09424 Grm. Kali anstatt 0,09462 Grm. Kali.

- Differenz (—) 0,00038 Grm. Kali.
 Demnach gefunden Kalialaun 0,9487
 Grm., d. h. 94,87 p.C. K. A.
- 4) 0,5 Grm. K. A.
 0,5 Grm. A. A.
 1,0 Grm., *das ist* 50 p.C. K. A. forderte 2,14
 C.C. Normalkalilauge, entsprechend
 0,050418 Gr. Kali anstatt 0,0498 Gr.
 Differenz (+) 0,0006 Grm. Kali.
 Demnach gefunden Kalialaun 0,5076
 Grm., d. h. 50,76 „ „
- 5) 0,25 Grm. K. A.
 0,75 Grm. A. A.
 1 Grm., *das ist* 25 p.C. K. A. forderte 1,07
 C.C. Normalkalilauge, entsprechend
 0,02521 Gr. Kali anstatt 0,0249 Gr.
 Differenz + 0,00030 Grm. Kali.
 Demnach gefunden Kalialaun 0,2538
 Grm., d. h. 25,38 „ „
- 6) 0,1 Grm. K. A.
 0,9 Grm. A. A.
 1,0 Grm., *das ist* 10 p.C. K. A. forderte 0,46
 C.C. Normalkalilauge, entsprechend
 0,01084 Kali anstatt 0,00996 Grm.
 Differenz + 0,00038 Grm. Kali.
 Demnach gefunden Kalialaun 0,1091
 Grm., d. h. 10,91 „ „
- 7) 0,050 Grm. K. A.
 0,950 Grm. A. A.
 1,0 Grm., *das heisst* 5 p.C. K. A. forderte
 0,21 C.C. Normalkalilauge, entspre-
 chend 0,004948 Grm. Kali anstatt
 0,00498 Grm.
 Differenz — 0,00032 Grm. Kali.
 Demnach gefunden Kalialaun 0,0498
 Grm., d. h. 4,98 „ „
- 8) 0,010 Grm. K. A.
 0,090 Grm. A. A.
 1,0 Grm., *das heisst* 1 p.C. K. A. forderte
 0,05 C.C. Normalkalilauge, entspre-
 chend 0,001178 Grm. Kali anstatt
 0,000996 Grm.
 Differenz (+) 0,000182 Grm. Kali.
 Demnach gefunden Kalialaun
 0,01186 Grm., d. h. 1,18 „ „

Dieser Versuchsreihe muss ich noch Folgendes hinzufügen:

Ich arbeite meist mit einer Kalilauge, welche etwas schwächer ist als normal. Den Titer dieser Kalilauge pflege ich jedes Mal vor den Versuchen entweder mittelst gewogener Quantitäten *reiner Oxalsäure* oder trocknen *reinen Kieselfluornatrium* zu bestimmen.

Die Oxalsäure reinige ich stets durch Sublimation. Sie wird vorher in einer grossen Schale ausgetrocknet und hernach in einem niedrigen Becherglas, welches in einer mit Eisenfeilspähnen gefüllten Eischale steht und oben mit einem Kegel von Filtrirpapier bedeckt ist, einer nur sehr allmählich gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Die Oxalsäure sublimirt fast ohne allen Verlust und das Sublimat wird umkrystallisirt.

Versuche, um in dieser Art im Kalichromalaun das Kali, im Natronalaun das Natron zu bestimmen, gaben sehr gute Resultate. Bezüglich des letzteren muss ich jedoch bemerken, dass selbst ein von mir dargestelltes, in zollgrossen Krystallen erhaltenes Präparat, das ich für reinen Natronalaun hielt, nur $\frac{2}{3}$ des theoretischen Natrongehalts enthielt, was auch die Gewichtsanalyse bestätigte. Ob daran der Umstand schuld ist, dass der Natronalaun *schwankende Mengen* von schwefelsaurem Natron enthalten kann, oder was sonst die Ursache ist, wird eine besondere Untersuchung lehren; man vergleiche dessfalls die Angaben von Poussier.

Bezüglich der Begründung des hier beschriebenen Verfahrens verweise ich auf meine Abhandlung: „*die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse*“ in dies. Journ. **94**, 24.
