

Zeitschrift für angewandte Chemie

1891. Heft 23.

Zur Bestimmung des Kaliums als Perchlorat.

Von

Dr. W. Wense.

In den Laboratorien der Kalisalzindustrie wendet man zur Bestimmung des Kaliums wohl ausschliesslich die Überführung desselben in Kaliumplatinchlorid an. Bei dem andauernd hohen Preise des Platins erscheint es indessen als wünschenswerth, diese Methode dort, wo täglich viele Kaliumbestimmungen auszuführen sind, durch eine andere zu ersetzen.

Von den verschiedenen übrigen, zur Werthbestimmung der Kalisalze vorgeschlagenen Verfahren verdient dasjenige mit Perchlorsäure von vornherein das meiste Vertrauen. Dasselbe ist von Th. Schlösing angegeben und von Kraut (Z. anal. 14, 152) näher geprüft und verbessert worden. Es besteht darin, dass man die zu untersuchende Substanz, nachdem sie von Schwefelsäure und nicht flüchtigen Säuren befreit ist, durch Abdampfen mit Perchlorsäure auf dem Wasserbade in Perchlorate überführt, aus denen mit Hilfe von Alkohol das in diesem unlösliche Kalisalz abgesondert wird. Das Verfahren leidet aber an dem Übelstande, dass die Löslichkeit des Kaliumperchlorats in Alkohol noch eine ziemlich beträchtliche ist. Die Verbindung löst sich nämlich in etwa 6400 Th. 97,2 proc., etwa 6000 Th. 95,8 proc. und, nach Küsel, in 2500 bis 3000 Th. 90 proc. Alkohol. Daher wird von Kraut (a. a. O.) die Methode auch nur bedingungsweise empfohlen, „da durch zu kurzes oder zu langes Auswaschen leichter Fehler begangen werden, als bei Anwendung von Chlorplatinwasserstoffsäure“. Auch Fresenius gibt (Anal. z. quant. Anal. Bd. II) an, dass man diese nebst einigen anderen Methoden wieder verlassen hat, „weil sie zu ungenaue Resultate liefern“.

In dem Bestreben, das Verfahren dennoch für das Fabriklaboratorium brauchbar zu machen, versuchte ich zunächst, die lösende Wirkung des Alkohols auf Kaliumperchlorat durch Zusatz von Äther zu vermindern. In der That erhielt ich gut stimmende Analysen-

zahlen bei Anwendung einer Mischung von 2 Raumtheilen 97 proc. Alkohol und 1 Theil Äther, welche nur noch etwa $\frac{1}{25000}$ ihres Gewichtes von dem Salze aufzunehmen vermag. Die Anwendung dieses Lösungsmittels ist aber für Massenanalysen weder angenehm noch genügend billig. Ich sah mich demgemäss nach andern Mitteln um, welche geeignet wären, die Löslichkeit des Kaliumperchlorats in Alkohol herabzusetzen. Das nächstliegende wäre dieses Salz selber gewesen. Ehe ich aber zu Versuchen mit der Anwendung mehr oder weniger gesättigter alkoholischer Kaliumperchloratlösungen schreiten konnte, musste ich erst feststellen, welchen Einfluss auf die Löslichkeit des Kaliumperchlorats in Alkohol diejenigen Verbindungen haben, welche bei der Analyse von diesem Salze zu trennen sind. Es ergab sich nun bei darauf gerichteten Versuchen, dass sowohl die freie Perchlorsäure, als auch ihre Salze mit Natrium, Magnesium und Baryum die Löslichkeit des Kalisalzes in Alkohol bedeutend verringern. Es wurden z. B. je 10 cc einer gesättigten Lösung von Kaliumperchlorat in 96 proc. Alkohol versetzt mit

- a) 350 mg Na Cl O₄,
- b) 380 mg H Cl O₄,
- c) 12 mg H Cl O₄,
- d) 900 mg Mg Cl₂ O₆,
- e) 45 mg Mg Cl₂ O₆,
- f) 30 mg Ba Cl₂ O₆,

je in etwa 2 bis 4 cc Alkohol gelöst. In allen sechs Fällen trat schnell die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages ein, welcher sich bei mikroskopischer Betrachtung als Kaliumperchlorat erwies.

Die Verwendung einer alkoholischen Lösung von Kaliumperchlorat zum Auswaschen dieses Salzes schien also nicht angängig zu sein; dagegen legten die obigen Versuche den Gedanken nahe, für diesen Zweck einen mit geringen Mengen Perchlorsäure versetzten Alkohol zu benutzen. So gelangte ich zu folgender Arbeitsweise, welche sich möglichst an die bewährten Formen der Platinmethode anschliesst:

Das Eindampfen der Salze mit Perchlorsäure geschieht in gut glasirten Porzellanschalen mit flachem Boden und einem Durchmesser von etwa 10 cm. Man setzt das Erhitzen mindestens so lange fort, bis kein Geruch nach Salzsäure oder den sonst vor-

handenen flüchtigen Säuren mehr wahrnehmbar ist. Zum Auswaschen wird 96 proc. Alkohol benutzt, dem 0,2 Proc. seines Gewichtes an HClO_4 zugesetzt sind. Man übergiesst das Salz mit etwa 10 cc dieser Mischung, welche nur noch etwa $\frac{1}{20000}$ ihres Gewichtes an Kaliumperchlorat aufnehmen kann, und verreibt es 2 bis 3 Minuten lang kräftig mit Hülfe eines Glasstabes, der am Ende auf etwa 2 cm Länge etwas umgebogen ist. Man decantirt auf ein gewogenes Filter, welches zwei Stunden lang bei 120 bis 130° getrocknet ist, und wiederholt das Verreiben einmal. Nachdem der Niederschlag auf das Filter gebracht ist, wird dieses durch Auswaschen mit einigen Kubikcentimetern reinen Alkohols vorsichtig von der anhaftenden Perchlorsäurelösung befreit. Die Menge des Kaliumperchlorats, welches bei der letzteren Operation gelöst werden könnte, ist zu gering, um in Rechnung zu kommen. Das Filter wird mit Filtrirpapier abgedrückt, 25 Minuten bei 120 bis 130° getrocknet und dann gewogen. 1 Th. KClO_4 entspricht 0,5382 Th. KCl oder 0,6289 Th. K_2SO_4 . Das ganze Auswaschen dauert bei Anwendung einer kräftig wirkenden Saugfiltrirvorrichtung etwa 10 Minuten; es erfordert 50 bis 70 g Alkohol. Die alkoholischen Filtrate kann man nach Abstumpfung der Säure mittels Alkali durch einmalige Destillation wieder für analytische Zwecke gewinnen.

Die Bereitung der Perchlorsäure aus ihrem nächstliegenden Ausgangsmaterial, dem Kalisalze, geschieht vortheilhaft entweder nach dem Verfahren von Roscoe mittels Kieselflussssäure oder nach der Methode von Nativelle durch Destillation mit Schwefelsäure. Da die Säure leicht zum grossen Theile zerfällt, wenn man sie bei der Destillation zu stark erhitzt, so wandte ich Destillation im Vacuum an. Das zweite Verfahren gestaltet sich dann für unsern Zweck folgendermaassen: Man destillirt in einer nicht zu dünnwandigen Retorte 1 Th. Kaliumperchlorat mit 2 Th. 90 proc. Schwefelsäure über freiem, möglichst gelindem Feuer im Vacuum; das Destillat wird verdünnt, kochend von Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbaryum unter Vermeidung eines grösseren Überschusses befreit und dann wieder so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr zu bemerken ist. Die so erhaltene dicke Säure wird aus dem Luftbade wieder destillirt. War sie vorher weit genug eingengt, so geschieht das Sieden ziemlich stossfrei, doch thut man in jedem Falle gut, gewisse Vorsichtsmaassregeln gegen das Stossen

zu treffen, z. B. den Boden der Retorte durch Asbest vor Erhitzung zu schützen. Die gewonnene Säure wird quantitativ auf einen etwaigen Verdampfungsrückstand geprüft und dem Gehalte nach bestimmt.

Im Folgenden gebe ich, ohne Ausscheidung weniger gut stimmender Ergebnisse, die für das beschriebene Verfahren gemachten Beleganalysen.

1. 400 mg KCl lieferten 743,3 mg KClO_4 = 400 mg KCl .

2. 400,6 mg KCl lieferten 743,6 mg KClO_4 = 400,2 mg KCl .

3. 160 mg KCl , 100 mg krystallisirtes Chlorbaryum und 100 mg MgCl_2 lieferten 295,3 mg KClO_4 = 158,9 mg KCl . Niederschlag frei von Ba.

4. 324,2 mg KCl , 80 mg NaCl und 15 mg MgCl_2 gaben 604,3 mg KClO_4 = 325,2 mg KCl .

5. Dieselbe Mischung ergab: 603,5 mg KClO_4 = 324,2 mg KCl .

6. 287,2 mg KCl , 120 mg NaCl und 2 mg MgCl_2 ergaben 532,7 mg KClO_4 = 286,7 mg KCl .

7. Handelschlorkalium, nach übereinstimmenden Analysen verschiedener Chemiker 99,0 Proc. KCl enthaltend: 10 g wurden in 250 cc Wasser mit Zusatz einiger Tropfen Chlorbaryumlösung aufgelöst; 10 cc mit Perchlorsäure verdampft. Gefunden a) 737,3 mg KClO_4 = 99,2 Proc. KCl , b) 737,3 mg KClO_4 = 99,2 Proc. KCl .

8. Handelschlorkalium. Gehalt mit 84,0 Proc. KCl bekannt. Wie 7. behandelt. Erhalten 625,0 mg KClO_4 = 84,05 Proc. KCl . Der Niederschlag enthielt eine unwägbare Spur von Mg .

9. Carnallit. Wie erwähnt, sind schwefelsäurehaltige Salze vor der Kalibestimmung von Schwefelsäure zu befreien. Das geschieht durch Fällung der kochenden Lösung mit Chlorbaryum. Es ist bekannt, dass man bei Salzen mit geringem Kaliumgehalt die Fällung auch in neutraler Lösung vornehmen kann, ohne dadurch ein Ausfallen von Kalisalzen zu bewirken. Vor dem Verfahren mit Platinchlorid bietet die Perchloratmethode den grossen Vortheil, dass man beim Ausfällen der Schwefelsäure einen Überschuss von Baryumchlorid zusetzen darf, da das Baryumperchlorat in Alkohol löslich ist. Für die Untersuchung des Carnallitrohsalzes empfiehlt es sich, 10 g mit etwa 150 cc Wasser in einem 250 cc-Kolben kochend tropfenweise mit einer Lösung von 127 g krystallisirtem Chlorbaryum im Liter (1 cc = 50 mg SO_4) zu fällen, nach dem Abkühlen bis zur Marke aufzufüllen und von der filtrirten Flüssigkeit 25 cc einzudampfen. So wurde bei Anwendung einer Mischung von der Zusammensetzung eines Carnallits, nämlich von 1,6053 g KCl , 2,16 g NaCl , 2,2 g Bittersalz, 2,1 g MgCl_2 und etwa 150 cc Gipslösung erhalten: 296 mg KClO_4 = 159,3 mg KCl statt 160,5 mg. Niederschlag frei von Ba.

10. Kainit. Man behandelt 5 g wie beim Carnallit angegeben. a) 1,0017 g KCl , 3,17 g Bittersalz und 1,51 g NaCl lieferten 183,8 mg KClO_4 = 98,9 mg KCl statt 100,2 mg. b) 0,9949 g KCl , 3,07 g Bittersalz, 1,66 g NaCl und etwa 150 cc Gipslösung ergaben 183,7 mg KClO_4 .

= 98,9 mg KCl statt 99,5 mg. c) 1,000 g KCl, 3,3 g Bittersalz, 1,5 g Na Cl und 150 cc Gypslösung lieferten 187,3 mg KCl $O_4 = 100,8$ mg KCl statt 100,0 mg. Niederschläge frei von Ba.

11. Carnallitlöserückstand. Man fällt 25 g im 500 cc-Kolben, wie beim Carnallit angegeben und verdampft 25 cc. Es ergaben: 0,375 g KCl, 12,3 g Bittersalz, 12 g Na Cl und 120 cc Gypslösung a) 36,9 mg KCl $O_4 = 19,8$ mg KCl, b) 32,7 mg KCl $O_4 = 17,5$ mg KCl statt 18,8 mg.

Westeregeln, October 1891.

Über Mischgas.

Von

Ferd. Fischer¹⁾.

Die zunehmende Bedeutung wasserstoffreicher Generatorgase als Kraftgas macht eine kurze Bezeichnung derselben wünschenswerth, welche sie von dem, mit der ursprünglichen Temperatur verwendeten Koksgeneratorgas der Gasanstalten²⁾ und dem Wassergas unterscheidet. Da man durch Mischen von Wassergas³⁾ und dem beim sog. Heissblasen erhaltenen Generatorgas ein Gemenge gleicher Zusammensetzung erhält, welches thatsächlich für Gaskraftmaschinen verwendet wird⁴⁾, so erscheint die Bezeichnung Mischgas passender (vgl. d. Z. 1888, 462) als Dowsongas, da, wie bereits d. Z. 2 S. 156 bemerkt, das Verfahren keineswegs neu ist und der von Dowson vorgeschlagene Apparat wohl kaum noch so gebaut wird, wie die Patentschrift angibt (Fischer's Jahresb. 1887, 189).

An zwei verschiedenen Tagen zwei Apparaten einer hiesigen Fabrik entnommene Proben ergaben im Durchschnitt:

Kohlensäure	7,2 Proc.
Kohlenoxyd	26,8 -
Methan	0,6 -
Wasserstoff	18,4 -
Stickstoff	47,0 -

Der verwendete englische Anthracit hatte nur 2,1 Proc. Asche⁵⁾; 1 k desselben gibt rund 4,8 cbm Gas. 1 cbm Gas hat einen Brennwerth von 1345 W.-E., die 4,8 cbm somit 6456 W.-E. Die Gase verliessen den Generator mit 495°, entführten daher, wenn

das Dampfluftgemisch 95° hatte, 600 W.-E. Bei rund 7800 W.-E. Brennwerth des Anthracits ergibt sich somit folgende Wärmenutzung:

	W.-E.	Proc.
Gas, Brennwerth	6456	82,8
Gas, Eigenwärme	600	7,7
Verlust d. Leit. u. Strahl.	744	9,5

Das ist ein sehr günstiges Ergebnis.

Die 9,5 Proc. Verlust durch Leitung und Strahlung lassen sich wesentlich vermindern, wenn der Eisenmantel des Generators mit Wärmeschutzmittel bekleidet, besonders aber die Decke nicht, wie es jetzt geschieht, mit Wasser bedeckt wird. Ein Theil dieser Wärme wird dann zur weiteren Zersetzung von Wasserdampf bez. Kohlensäure verwendet werden, ein anderer Theil, besonders der jetzt in das Wasser übergehende, aber zur Erhöhung der Eigenwärme des Gases dienen. Diese Eigenwärme des Gases sollte aber durch einfache Vorrichtungen zur Vorwärmung des Dampfluftgemisches verwerthet werden. Durch Erhöhung der Temperatur würde besonders die Reduction der Kohlensäure befördert.

Für kleinere Anlagen ist die Reinigung eines Gases von theerigen Stoffen sehr lästig, so dass diese meist Anthracit vorziehen. Für grössere Anlagen würde die Abscheidung des Theeres verhältnissmässig einfacher sein, so dass diese in vielen Fällen Steinkohlen, selbst Gaskohlen verwenden könnten. Das Gas würde dann wesentlich mehr Methan und auch etwa 0,5 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe enthalten, somit werthvoller sein. Auch andere Rohstoffe, wie Braunkohle und Torf, könnten dann in's Auge gefasst werden, umsomehr Braunkohlenkoks viel leichter Wasserdampf und Kohlensäure reducirt als Anthracit⁶⁾. Da diese letzteren bei der Entgasung viel Kohlensäure und Wasserdampf geben, so wäre es für den Grossbetrieb u. U. vortheilhaft, mit der durch das gebildete Gas auf etwa 400° vorgewärmten Luft nach jeder Beschickung von oben nach unten zu blasen oder zwei Generatoren zu verbinden, um reiche Gase zu erzielen.

Die wichtigste Verwendung für Mischgas ist die für Gaskraftmaschinen. Kleinere Maschinen erfordern für die Stundenpferdekr. etwa 0,7 k Anthracit (vgl. d. Z. 1889, 391).

Beachtenswerth sind die bez. Versuche von Witz mit einer ein cylindrigen 100 pferd. Maschine (vgl. Z. deutsch. Ing. 1891, 1275); die Maschine gebrauchte für die Stundenpferdekr. nur 0,516 k Anthracit und 0,096 k Koks. Witz gibt folgende Berechnung:

⁵⁾ Vgl. Fischer's Jahresb. 1883, 1306.

¹⁾ Mitgetheilt auf der Hauptversammlung in Goslar (S. 596 d. Z.) und im Hannoverschen Bezirksverein (S. 619 d. Z.).

²⁾ Vgl. Fischer's Jahresb. 1885, 1266; 1887, 170.

³⁾ Z. 1887 Bd. 2 S. 160; Fischer's Jahresb. 1887, 175.

⁴⁾ Z. 1887 Bd. 2 S. 241; Fischer's Jahresb. 1887, 182.

⁵⁾ In Folge meines Umzuges nach Göttingen konnte die Untersuchung leider noch nicht zu Ende geführt werden.