

telnden Flasche, während der andere Arm eine Schaufel *s* aus Zinkblech trägt. Die Flasche wird durch einen festsitzenden, halbdurchbohrten Kautschukstopfen geschlossen, mit einer Schraube gegen ein Holzbrettchen *b* gedrückt und so festgehalten. Die Schraube hat vorn eine etwa 1 cm lange Spitze, welche in die Bohrung des Stopfens eindringt und so die Flasche vor seitlichem Ausweichen schützt. Ist die Maassflasche zu

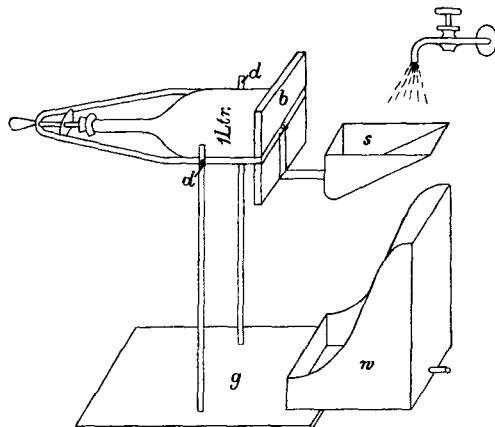


Fig. 42.

etwa $\frac{4}{5}$ gefüllt, so sinkt sie durch ihr eigenes Gewicht zu Boden. Lässt man Wasser in die Schaufel *s* fliessen, dann bekommt diese das Übergewicht, sie senkt sich und die Flasche wird entsprechend gehoben. Letztere fällt jedoch gleich wieder zurück, weil das Wasser inzwischen aus der Schaufel ausgeflossen ist. Je nachdem man das Wasser laufen lässt, kann man den Apparat in beständigem Schwingen erhalten oder ihn nur alle paar Minuten eine Bewegung machen lassen.

Um das Herumspritzen von Wasser zu verhüten, befestigt man zweckmässig einen dünnen Gummischlauch in der Schaufel, welche dann auch oben verschlossen sein kann, und führt durch diesen das Wasser zu. Natürlich muss der Schlauch genügend lang sein und so aufgehängt werden, dass er die Bewegungen des Schwengels nicht hindert. Das ablaufende Wasser kann man entweder in einem Becken auffangen oder falls ein solches nicht vorhanden ist, durch ein besonderes Gefäss *w* und von diesem durch einen Gummischlauch weiterleiten. Der Wasserverbrauch ist ein recht geringer. Mit etwa 20 l Wasser lässt sich eine Literflasche $\frac{1}{2}$ Stunde lang kräftig durchschütteln. Um mit einem Minimum an Wasser auszukommen, kann man den Schwengel durch Anhängen eines Bleistreifens so abbalanciren, dass bei richtig gefüllter Maassflasche diese

gerade das Übergewicht hat und etwa 45° oder etwas mehr nach unten geneigt ist.

Nach demselben Princip lassen sich auch Apparate herstellen für eine beliebige Anzahl von Flaschen. Je grösser die Maschine, desto günstiger der Wasserverbrauch. Beispielsweise braucht ein Apparat für vier Flaschen eine Schaufel von nur 200 cc Inhalt.

Der beschriebene Apparat (für eine bis zu 10 Flaschen) ist vom Mechaniker Georg Anton in Darmstadt zu beziehen.

Über Darstellung der Überchlorsäure und Kalibestimmung mittels Überchlorsäure bei Gegenwart von schwer- und nichtflüchtigen Säuren.

Von

R. Caspari.

In dieser Zeitschrift, Jahrgang 1891, Heft 23 und 1892, Heft 8 hat W. Wense eine Methode der Bestimmung des Kaliums als Perchlorat beschrieben. Durch tägliche Anwendung dieses Verfahrens seit Jahresfrist habe ich mich von seiner Genauigkeit und den Vortheilen überzeugt, welche daselbe namentlich bei der Untersuchung schwefelsäurehaltiger Producte der Kaliindustrie gegenüber dem bis dahin allgemein üblichen Platinchloridverfahren bietet. Es erschien mir deswegen als lohnende Aufgabe, einerseits eine leichte Darstellungsweise der Perchlorsäure aufzusuchen, andererseits festzustellen, ob der Methode auch für den häufig vorkommenden Fall der Untersuchung von Düngemitteln, überhaupt solcher Stoffe der Vorzug zu geben ist, deren Bestandtheile neben Kalium die verschiedensten Metalloxyde, sowie schwer- und nichtflüchtige, aber in Alkohol lösliche Säuren sind.

Meine diesbezüglichen Arbeiten, zu denen mich Herr Dr. Wense anregte, sind in Nachfolgendem mitgetheilt.

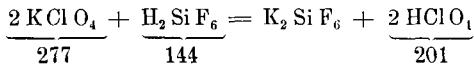
I. Darstellung der Überchlorsäure.

Die üblichen Verfahren der Herstellung der Überchlorsäure kranken mehr oder weniger an Umständlichkeit, Kostspieligkeit und theilweise geradezu an Gefährlichkeit. Nach eingehender Prüfung fand ich nun den folgenden Weg für den geeignetsten, die Überchlorsäure in einer für Analysenzwecke passenden Beschaffenheit auf einfache, ungefährliche und billige Weise zu gewinnen. Ich ging von der in Graham-

Otto, Aufl. IV. Bd. II. S. 239 nach Hütte beschriebenen Methode der Umsetzung von chlorsaurem Kali zu überchlorsaurem Kalium aus und wählte als Zersetzungsmaterial für das letztere die in dem gleichen Werke Bd. I. S. 712 angegebene Kieselflusssäure. Das ganze Verfahren gestaltet sich nun folgendermaßen:

Man füllt hessische Tiegel von 15 cm Höhe mit mässig festgedrücktem, reinem chlorsaurem Kalium und gibt in einem aus einigen Ziegelsteinen zusammengesetzten Ofen seitlich mittels Holzkohlen zunächst schwache, nach und nach stärkere Hitze, bis die Masse in Fluss geräth, auf welchen Punkt wegen der Möglichkeit des Überschäumens besonders zu achten ist. Die Gasentbindung geht bei mässiger Wärmezufuhr ruhig von Statten, bis zunächst das Ansetzen von Krusten über der wallenden Masse und endlich das Verdicken zu einem unbeweglichen Brei das Ende der Zersetzung zu überchlorsaurem Kali bezeichnen. Die darüber hinaus fortgesetzte Erhitzung bewirkt Weiterzersetzung zu Chlorkalium. Die Schmelzung ist meist nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden beendet. Eiserne Tiegel haben sich nicht bewährt, da nach öfterem Gebrauche derselben das charakteristische Merkmal des Processendes nicht bemerkt werden konnte und ein grosser Theil der Masse in Chlorkalium verwandelt wurde. Die gepulverte Schmelze, die, falls die Zersetzung gut geleitet war, mit conc. Salzsäure nur spurenweise Chlorentwicklung geben wird, erhitzt man unter kräftigem Umrühren mit etwa der $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichtsmenge an Wasser zum Kochen. Die Chlorkaliumlösung wird nach dem Erkalten abgegossen, das rückständige Salz durch Decken mit kaltem Wasser weiter gereinigt und endlich getrocknet. Ist dasselbe durch Tiegelbestandtheile verunreinigt, so wird man diese vortheilhaft bei der nachfolgenden Lösung durch Absetzenlassen entfernen.

Die für die Zersetzung des Kaliumperchlorats anzuwendenden Gewichtsverhältnisse bestimmt man nach der Formel:



(Die Kieselflusssäure wurde von der chemischen Fabrik Fluor, Siptenfelde a. Harz bezogen und ihr bequem nach Fresenius, Quant. An. I. S. 219 festzustellender Gehalt zu 31 Proc. H_2SiF_6 bei 1,35 spec. Gew. gefunden).

Das Kaliumperchlorat wird in etwa der 7 fachen Gewichtsmenge heissen Wassers gelöst und unter Umrühren ein wenig mehr Kieselflusssäure als nothwendig zur kochen-

den Lösung gegeben. Man erhält etwa eine Stunde unter Ersatz des verdampften Wassers in brodelndem Kochen, bis sich in einer Schöpfprobe keine harten Theilchen von überchlorsaurem Kalium mehr erkennen lassen. Die gegebenen Falls von mehreren derartigen Zersetzungsprocessen zusammengegossene Masse lässt man völlig abkühlen und klären, um den gallertartigen Brei von Kieselfluorkalium möglichst nach dem Decantiren der Lösung zurückzubehalten. Das weitere Absaugen desselben geht auf einer mit Filterpapier belegten porzellanenen Filterplatte von 15 cm Durchmesser bei schwacher Saugkraft flott und vollständig von Statten. Den rückständigen festen Kuchen kocht man vortheilhafter Weise nochmals mit einer geringen Menge Kieselflusssäure und etwas Wasser aus und vereinigt die nach erfolgter Abkühlung erhaltene Flüssigkeit mit der Hauptmenge. Die klare Säurelösung dampft man auf dem Wasserbad bis zur grösstmöglichen Concentration ein und lässt sie dann in einem kalten Raum 24 Stunden stehen, worauf sich alles vorhandene Kali als Kieselfluorkalium und zu geringem Theil als überchlorsaures Kalium ausgeschieden haben wird. Das Filtriren über ein mit dünner Asbestschicht belegtes Filtrirscheibchen muss ein völlig klares Filtrat liefern, welches beaufs Auffällung der darin noch enthaltenen Kieselflusssäure und Schwefelsäure (aus der Kieselflusssäure stammend) mit der gleichen Raummenge Wasser zu verdünnen und kalt so lange mit kleinen Mengen von Chlorbaryumlösung zu mischen ist, bis sich mit Hilfe von Schwefelsäure ein kleiner Überschuss an Chlorbaryum erkennen lässt. Bei Verwendung jener Kieselflusssäure wurden auf 1 k derselben etwa 20 g kryst. Chlorbaryum gebraucht. Die nach einigen Stunden klar abgesetzte Flüssigkeit wird bis zum Verschwinden allen Salzsäuregruchs und bis zur beginnenden Entwicklung weisser Perchlorsäurenebel eingedampft, wonach man nochmals Gelegenheit hat, Reste von überchlorsaurem Kalium abzuscheiden, die durch irgend welches Versehen nicht schon vorher entfernt worden wären. Auch krystallisieren in der Kälte leicht spitze Nadeln von Natriumperchlorat aus. Die dann jedenfalls klar zu filtrirende concentrirte Säure befreit man von den letzten noch in Lösung befindlichen Mengen Baryum-Fluorsilicat und -Sulfat durch Verdünnen mit wenigstens der gleichen Raummenge Wasser und beseitigt zugleich einen kleinen vorhandenen Überschuss an überchlorsaurem Baryt durch Schwefelsäure. Man lässt der Ausscheidung 1 oder 2 Tage Zeit, wonach man

durch Papier filtrirt und das Reagens zum Gebrauch fertig hat.

Die Reinheit der erhaltenen Überchlorsäure ist von der Reinheit der verwendeten Kieselflusssäure abhängig, denn in ihr verbleiben die Salze des Eisens, Natrons, sowie geringe Mengen Thonerde und Kalk, während Kali und Baryt nur in grösseren Mengen des Glührückstandes in Spuren nachzuweisen waren. In den durchgeföhrten Fällen betrug der bei 130° getrocknete Rückstand von 1 cc Säure von 1,35 spec. Gewicht einmal 0,023 g, das andere Mal 0,047 g. Die Unschädlichkeit, das heisst die Leichtlöslichkeit dieser Salze in Alkohol beweist folgender Versuch:

0,024 g Al_2O_3 , 0,024 g Fe_2O_3 und 0,012 g Ca O in Lösung als Chloride wurden mit reiner Überchlorsäure in etwas Überschuss bis zur Verjagung aller Salzsäure eingedampft.

Der Rückstand löste sich, sowie auch in einem mit denselben Mengen wiederholten Falle, leicht und klar in wenigen cc von Überchlorsäurealkohol auf.

Sollte aber für besondere Fälle eine chemisch reine Überchlorsäure nöthig sein, so destillirt man die erhaltene Säure nach erfolgter Concentration einmal im Vacuum um; man hat hierbei keine grossen Verluste zu befürchten, wenn man die Hitze beim Auftreten weisser Nebel in der Retorte stets mildert.

aufwand von 1,5 Pf. verursacht werden, die Wiedergewinnbarkeit eines grossen Theils der Überchlorsäure ganz ungerechnet.

11. Kalibestimmung mittels Überchlorsäure bei Gegenwart von schwer- und nichtflüchtigen Säuren.

Bevor ich auf die Untersuchungen näher eingeho, bemerke ich Folgendes:

Bei allen weiter unten angeführten Analysen wurde mit chemisch reiner Überchlorsäure, Alkohol von 97 Vol. Proc., dem 0,2 Proc. seines Gewichts an Überchlorsäure zugesetzt war, und reinen Substanzen gearbeitet. Das Abfiltriren und Wägen der Niederschläge geschah mittels Asbestfilter, da die wegen ihrer bequemen Anwendung für ein Fabrikslaboratorium der Kalisalzindustrie fast unentbehrlichen Papierfilter beim Trocknen mehr oder weniger bemerkbaren Veränderungen unterliegen, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist:

Drei verschiedene Papierarten wurden $2\frac{1}{4}$ Stunden lang bei 120 bis 130° getrocknet, erfahrungsgemäss lange genug, um constantes Gewicht zu erhalten.

Darauf wurden sie alle gleich lange und in gleicher Weise mit 97 proc. Alkohol behandelt und abgesaugt, wie das bei Kalianalysen gethan zu werden pflegt. Schliesslich, nach Abpressen zwischen Fliesspapier, wurden sie verschieden lange, aber länger als die allgemein üblichen 25 Minuten bei 120 bis 130° getrocknet.

| Filtersorte | Gewicht des trocknen Filters g | | Gewicht des getrockneten Filters nach der Behandlung mit Alkohol | |
|-------------------------|--------------------------------|--------|--|-----------------|
| | 1. | 2. | 1. | 2. |
| schwedische: | 1. | 0,2786 | 45 Min. 0,2809 | 140 Min. 0,2796 |
| aschefreie | 2. | 0,2813 | - 0,2827 | - 0,2827 |
| schwedische: | 1. | 0,2999 | 30 Min. 0,3028 | 110 Min. 0,3030 |
| Munktell 1 F | 2. | 0,3670 | - 0,3706 | - |
| härttere, von | 1. | 0,4315 | - 0,4342 | - 0,4329 |
| Schleicher u. Schüll | 2. | 0,4262 | - 0,4298 | - 0,4285 |

Nach praktischen Erfahrungen in zwei nach der beschriebenen Methode ohne Destillation durchgeföhrten Fällen wurden an überchlorsaurem Kalium aus Kaliumchlorat etwa 91 Proc. der theoretischen Ausbeute, an Überchlorsäure aus Kaliumperchlorat an 80 Proc. der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten. Und zwar bekam ich eine Säure von 1,35 spec. Gew. mit einem Gehalte von 0,582 g $HClO_4$ in 1 cc. Die Kosten für 1 k 100 proc. Überchlorsäure stellten sich einschliesslich Tiegelbruch und Brennmaterial bei einem Preise von 1,50 M. für 1 k reines, chlorsaures Kali und 1 M. für 1 k der Kieselflusssäure auf 11,50 bis 12 M. Für eine Kainitanalyse würde demnach durch Anwendung von 2 cc des Reagens ein Kosten-

Die Anwendung von Asbeströhrchen zum Filtriren und Wägen von Niederschlägen ist nichts Neues. Ich wählte für diesen Zweck jedoch eine besonders bequeme Form, die man sich nach folgenden Angaben herstellen kann:

Eine 25 cc-Pipette wird etwa in $\frac{2}{3}$ der Höhe ihres Bauches rundherum abgesprengt, das längere Bauchstück am Rande rund geschmolzen und nach zwei gegenüberliegenden Seiten kelchförmig erweitert, so dass eine zum unmittelbaren Einspülen des Schaleninhalts geeignete Weite von 4,5 bis 5 cm erhalten wird.

Man steckt das Ansatzrohr durch einen Kork und drückt über der Flamme den gewölbten Boden des Pipettentheils ein, wo-

durch ein mehrfach durchlöchertes, dann glatt gewalztes Platinblech festen Sitz erhält. Auf dieses drückt man mässig fest kreuz und quer liegende Schichten von langfaserigem, von löslichen Bestandtheilen befreitem Asbest in etwa 0,6 cm Höhe. Das Ansatzrohr wird soweit wie nöthig verkürzt.

Dieses Asbestfilter ist recht handlich und filtrirt bei geringer Saugkraft schnell tropfend und klar. Man trocknet das beispielsweise mit 1 g Kaliumperchlorat beladene Röhrchen 20 Minuten lang bei 130 bis 150° und lässt eben so lange im Exsiccator erkalten. Man kann übrigens auch an der Luft abkühlen lassen, da überchlorsaures Kalium selbst bei tagelangem Stehen an der Luft sein Gewicht nicht verändert. Der Gewichtsunterschied gegen das Erkalten im Exsiccator betrug stets unter 1 mg.

Es sei nun über den Gegenstand der Untersuchung selbst berichtet:

Dass die Überchlorsäure die Salze flüchtiger Säuren, wie die Nitrate und Chloride, beim Eindampfen einer Lösung der letzteren mit einem Überschuss an Perchlorsäure quantitativ in Perchlorate verwandelt, ist bekannt. Für die Gestaltung der Kalibestimmung nach der Wense'schen Methode in Aschen, Düngemitteln u. dgl. war es nun nöthig zu wissen, wie sich die Phosphate der Überchlorsäure gegenüber verhalten. Zeigte es sich, dass letztere im Stande ist, die Phosphate so vollständig wie die Chloride zu zersetzen, so war damit die Möglichkeit des Aufbaues einer die Kalibestimmung sehr einfach gestaltenden Methode gegeben.

Bei der Anwendung des Verfahrens mit Chlorplatinchlorwasserstoffsäure ist die Abscheidung der Phosphorsäure und einer Reihe von Basen Vorschrift und hat dieselbe, wie ich mich durch Folgendes überzeugte, in den meisten Fällen ihre volle Berechtigung.

Die Alkaliphosphate (der Orthophosphorsäure) für sich werden zwar sowohl durch Überchlorsäure, wie auch durch Chlorplatinchlorwasserstoffsäure unter Freiwerden der

phosphat mit 1,1 g Überchlorsäure ($HClO_4$) eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nochmals eingedampft. Der Schaleninhalt wurde sodann zweimal mit Überchlorsäurealkohol angerührt und lieferte: 0,7447 g Gewicht, bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen: 0,7433 g Gewicht statt 0,7432 g Kaliumperchlorat. Beide Male enthielt das gewogene Salz nur Spuren von Phosphorsäure.

Bei Gegenwart anderer Basen aber verhält sich Chlorplatinchlorwasserstoffsäure anders als Überchlorsäure, indem beim Anrühren der mit einem Überschuss des ersten Reagens eingedampften Salzmasse mit Alkohol sich z. B. Phosphate von Kalk, Eisenoxyd massenhaft ausschieden, während bei Anwendung eines Überschusses von Perchlorsäure die Phosphorsäure gehindert wurde, sich jener Metalloxyde zu bemächtigen. Es wurde zunächst, in Verfolgung der letzteren Thatsache, dieselbe Arbeitsweise innegehalten, wie sie beim Analysiren der Chloride vorgeschrieben ist, doch zeigten bald mehrere Versuche, bei denen ich 3 bis 15 mg Übergewicht erhielt (welches als phosphorsaures Salz erkannt wurde), dass erstens ein gewisser Überschuss von Perchlorsäure in der mit Alkohol auszuwaschenden Salzmasse notwendig ist, um eine Ausscheidung von Phosphaten unmöglich zu machen, und ferner, dass bei Gegenwart grösserer Mengen anderer Basen als der des Kalis ein einmaliges Eindampfen nicht genügt, um die letzten Reste von Phosphaten zu zersetzen. Es müssen vielmehr aus dem Rückstand der Abdampfung mit Perchlorsäure die löslich gemachten Salze durch Alkohol ausgewaschen werden, worauf das zurückbleibende, noch etwas verunreinigte Kaliumperchlorat nochmals mit etwas Überchlorsäure einzudampfen ist. Das Filtrat vom ersten Auswaschen darf nur schwach opalisiren.

Folgende Zusammenstellung giebt die den betreffenden Substanzen äquivalenten Mengen Perchlorsäure an:

| 1 Theil | K Cl | K ₂ O | Na Cl | Na ₂ O | Ca O | Mg Cl ₂ | Ba Cl ₂ | Fe O | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Mn O | Mn ₃ O ₄ |
|-------------------------------|------|------------------|-------|-------------------|------|--------------------|--------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Theile H Cl O ₄ | 1,35 | 2,15 | 1,7 | 3,25 | 3,6 | 2,1 | 1,0 | 2,8 | 3,8 | 5,85 | 2,8 | 3,5 |

Phosphorsäure zerlegt, und letztere übt beim Auswaschen der eingedampften Salzmasse mit Alkohol keinen bemerkbar störenden Einfluss aus.

Phosphorsaures Natron, mit Überchlorsäure und in einem anderen Falle mit Platinchlorid eingedampft, gab einen Rückstand, der sich klar und leicht in Alkohol löste. Weiter wurden 0,400 g Chlorkalium, 0,53 g Phosphorsäure und 0,4 g kryst. Natrium-

Es wurde nun folgende Arbeitsweise eingehalten, welche, wie die unten angeführten Belege darthun, richtige Ergebnisse lieferte:

Man dampft die salzaure Lösung der betreffenden Substanzen bis zur Verjagung der freien Salzsäure ab, röhrt den Rückstand mit etwa 20 cc heißen Wassers an, worauf man nicht weniger als die 1½fache Menge der zur Zersetzung aller vorhandenen Basen nöthigen Menge Überchlorsäure zufügt.

Die unter öfterem Umschwenken auf dem Wasserbade bis zur Syrupdickflüssigkeit eingedampfte Salzmasse löst man nochmals mit heissem Wasser auf, um dann, durch zeitweiliges Umrühren die Zersetzung befördernd, bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs und bis zur beginnenden Entwicklung weisser Nebel von Überchlorsäure einzudampfen. Ein Abrauchen grösserer Mengen des letzteren Reagens ist zu vermeiden; geschehenenfalls sind sie durch erneute Zugabe desselben zu ersetzen. Der erkaltete, mehr oder weniger dickflüssige Schaleninhalt wird sanft zu einer gleichmässigen Masse zusammengeschabt und diese mit etwa 20 cc Waschalkohol gut verrührt, ohne die Kaliumperchloratkristalle zu feinem Mehl zu zerreiben. Nachdem sich nach einigen Minuten die alkoholische Lösung klar abgesetzt hat, decantirt man auf das Asbeströhrchen, wiederholt das Auswaschen mit einer gleichen Menge Alkohol, lässt absetzen und decantirt

wieder. Den in der Schale verbliebenen Salzrückstand befreit man durch schwaches Erwärmen vom Alkohol, dampft unter mehrmaligem Umschwenken mit etwa 0,3 g Überchlorsäure und wenig Wasser ein und wäscht mit einigen cc Alkohol die erkaltete Masse aus. Beim Einspülen des Kaliumperchlorats in das Röhrchen leistet eifriges Nachwischen der letzten Reste mit einer sauberen Fingerkuppe bessere Dienste als viel Alkohol, da sich die schweren Kräställchen nicht leicht wegspülen lassen. Zuletzt deckt man mit ein wenig reinem Alkohol nach. Der ganze Waschprocess erfordert etwa 35 bis 70 g Alkohol.

In Nachstehendem sind alle die nach dieser Vorschrift ausgeführten Analysen ohne Ausschluss weniger gut stimmender Resultate wiedergegeben. In den Fällen, in welchen kein fertig gebildetes Phosphat angewendet wurde, ist die salzaure Lösung behufs Bildung von Phosphaten zweimal mit Phosphorsäure eingedampft worden.

| | Angewendet: | Gebraucht: | Gewichtszunahme des Asbeströhrchens: |
|-------|---|--|---|
| I. | $\begin{cases} 0,126 \text{ g } \text{Ca CO}_3 \\ 0,040 \text{ g } \text{Mn}_3 \text{ O}_4 \\ 0,040 \text{ g } \text{Fe}_2 \text{ O}_3 \\ 0,060 \text{ g } \text{Al}_2 \text{ O}_3 \\ 0,460 \text{ g } \text{Na}_2 \text{ H PO}_4 + 12 \text{ aq} \\ 0,090 \text{ g } \text{Mg Cl}_2 \\ 0,310 \text{ g } \text{H}_3 \text{ PO}_4 \end{cases}$ | 50 g Waschalkohol | $\begin{cases} 0,0011 \text{ g} \\ (\text{Geringe Menge Phosphorsäure nachweisbar}) \end{cases}$ |
| II. | $\begin{cases} 0,1 \text{ g } \text{Fe}_2 \text{ O}_3 \\ 0,107 \text{ g } \text{Ca CO}_3 \\ 0,115 \text{ g } \text{Na}_2 \text{ H PO}_4 + 12 \text{ aq} \\ 0,21 \text{ g } \text{H}_3 \text{ PO}_4 \end{cases}$ | 35 g Waschalkohol | $\begin{cases} 0,0015 \text{ g} \\ (\text{Geringe Menge Phosphorsäure nachweisbar}) \end{cases}$ |
| | b) Dieselben Substanzmengen wie bei II a. | | $\begin{cases} 0,0016 \text{ g} \\ (\text{Geringe Menge Phosphorsäure nachweisbar}) \end{cases}$ |
| III. | $\begin{cases} 0,9787 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \\ 0,95 \text{ g } \text{H}_3 \text{ PO}_4 \\ 0,6 \text{ g } \text{H Cl O}_4 \end{cases}$ | | $\begin{cases} \text{gelöst, eingedampft, Schaleninhalt zweimal längere Zeit mit Waschalkohol, insgesammt 70 g, verröhrt.} \\ \text{Gefunden:} \\ 0,9762 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \\ (\text{Phosphorsäure frei}) \end{cases}$ |
| IV. | $\begin{cases} 0,2000 \text{ g } \text{K Cl} \\ 0,31 \text{ g } \text{H}_3 \text{ PO}_4 \\ \text{Gleiche Substanzmengen wie bei I.} \end{cases}$ | 63 g Waschalkohol | $\begin{cases} 0,3691 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \\ (\text{Phosphorsäure frei}) \\ \text{statt } 0,3716 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \end{cases}$ |
| V. | $\begin{cases} 0,4000 \text{ g } \text{K Cl} \\ 0,52 \text{ g } \text{H}_3 \text{ PO}_4 \\ \text{Gleiche Substanzmengen wie bei II a.} \end{cases}$ | 60 g Waschalkohol | $\begin{cases} 0,7453 \text{ g} \\ (\text{Geringe Menge Phosphorsäure nachweisbar}) \\ \text{statt } 0,7432 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \end{cases}$ |
| VI. | $\begin{cases} 0,2000 \text{ g } \text{K Cl} \\ 0,31 \text{ g } \text{H}_3 \text{ PO}_4 \\ \text{Doppeltgrosse Substanzmengen wie bei II a.} \end{cases}$ | 62 g Waschalkohol | $\begin{cases} 0,3708 \text{ g} \\ (\text{Spur Phosphorsäure nachweisbar}) \\ \text{statt } 0,3716 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \end{cases}$ |
| VII. | $\begin{cases} 0,0500 \text{ g } \text{K Cl} \\ \text{Gleiche Substanzmengen wie bei II a.} \end{cases}$ | 53 g Waschalkohol | $\begin{cases} 0,0917 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \\ (\text{Phosphorsäure frei}) \\ \text{statt } 0,0929 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \end{cases}$ |
| VIII. | $\begin{cases} 0,1000 \text{ g } \text{K Cl} \\ \text{Gleiche Substanzmengen wie bei II a.} \end{cases}$ | wurden erst behufs Bildung von Nitrat zweimal mit Salpetersäure abgedampft | $\begin{cases} 0,1847 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \\ (\text{Phosphorsäure frei}) \\ \text{statt } 0,1858 \text{ g } \text{K Cl O}_4 \end{cases}$ |

| | Angewendet: | Gebraucht: | Gewichtszunahme des Asbeströhrchens: |
|-----|--|-------------------|--|
| IX. | 0,4000 g K H ₂ PO ₄ (in Form des krystallisirten Salzes) | 57 g Waschalkohol | 0,4071 g K Cl O ₄ (Phosphorsäure frei) statt 0,4074 g K Cl O ₄ |
| X. | 0,8000 g K H ₂ PO ₄ | 60 g Waschalkohol | 0,8155 g (Phosphorsäure frei) statt 0,8149 g K Cl O ₄ |

Da bei Untersuchungen ähnlicher Art meist ein Schwefelsäuregehalt zu berücksichtigen ist, hielt ich es für nützlich, die Bedingungen festzustellen, unter denen beim Ausfällen der Schwefelsäure keine oder möglichst geringe Verluste an Kali stattfinden.

5,000 g K H₂ PO₄ und 2,5 g MgSO₄ + 7 aq wurden in einem 250 cc-Kolben mit etwa 150 bis 200 cc Wasser und 10 cc conc. Salzsäure erhitzt und in die kochende Lösung wurde die in 20 cc Wasser gelöste, nötige Chlorbaryummenge schnell eingeröpfelt. 20 cc des zur Marke aufgefüllten Kolbeninhalts wurden vorschriftsmässig weiter behandelt.

a) Erhalten: 0,4043 g statt 0,4074 g K Cl O₄
(Spur Phosphorsäure nachweisbar)
b) von 20cc derselben Lösung: 0,4049 g
(Spur Phosphorsäure nachweisbar) statt
Gebraucht: 63 g Waschalkohol 0,4074 g K Cl O₄

Unter Beobachtung gleicher Maassregeln wurde mit:

5,000 g K H₂ PO₄ und 2,514 g MgSO₄ + 7 aq eine zweite Fällung gemacht.

Erhalten von 40cc der Lösung: 0,8101 g
(Geringe Menge Phosphorsäure nachweisbar) statt
Gebraucht: 58 g Waschalkohol 0,8149 g K Cl O₄

Unter solchen Verhältnissen wurde also eine Menge Kali, die etwa 30 bis 35 mg K H₂ PO₄ für 250 cc entsprach, mit niedergesessen. Diesen Übelstand konnte ich beseitigen durch Vornahme der Fällung in folgender Weise, ähnlich, wie es bei Kaliumsulfat- und Kalimagnesiananalysen in der Kaliindustrie seit einiger Zeit üblich ist.

Die Chlorbaryumlösung bereitete ich durch Lösung von 127 g kryst. Chlorbaryum unter Zugabe von 125 cc 35 proc. Salzsäure und Auffüllen auf 1000 cc. Man kocht etwa 5 g Substanz mit 150 bis 180 cc Wasser und 20 cc conc. Salzsäure in einem 250 cc-Kolben und versetzt die in ununterbrochenem Sieden zu erhaltende Flüssigkeit tropfenweise mit der Chlorbaryumlösung. Ein Überschuss der letzteren schadet nichts. Nach beendigter Fällung kocht man noch einige Minuten weiter, kühlt ab und füllt auf 250 cc auf. Das Verbleiben des Barytsulfates in dem Kolben verursacht einen kleinen Fehler (1 g Ba SO₄ nimmt den Raum von 0,2236 cc ein), der deswegen nicht berücksichtigt wurde, weil in dem Falle, in welchem wesentliche Mengen von Baryumsulfat entstehen, doch

noch Spuren von Kalisalz mit niedergesessen werden.

XI. 5,000 g K H₂ PO₄ und 2,51 g MgSO₄ + 7 aq wurden nach dieser Vorschrift behandelt.

a) 40cc des zur Marke aufgefüllten, filtrirten Kolbeninhalts gaben: . . . 0,8139 g K Cl O₄
(Phosphorsäure frei) statt

Gebraucht: 70 g Waschalkohol 0,8149 g K Cl O₄

b) 40 cc derselben Lösung: . 0,8131 g
(Spur Phosphorsäure nachweisbar) statt
63 g Waschalkohol 0,8149 g K Cl O₄

Um nun noch festzustellen, dass die bei einigen der angeführten Analysen mitgewogenen Spuren von Phosphaten keinen wesentlichen Fehler ausmachen, wurden die mit Ammoniummolybdatlösung erhaltenen Fällungen gesammelt und aus dem Gewichte des erhaltenen Magnesiumpyrophosphats durchschnittlich für jede Analyse, welche Phosphorsäuregehalt gezeigt hatte, ein Gehalt von 0,00057 g H₃ PO₄ berechnet.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass es bei Gegenwart von sehr grossen Mengen anderer Basen neben wenig Kali unbenommen bleibt, einen Theil der Phosphate durch scharfes Eindampfen der salzsäuren Lösung zur Trockne unlöslich zu machen, so dass man sie bei der weiteren Analyse nicht mitzuschleppen braucht.

Durch vorstehende Angaben ist der Beweis geliefert, dass bei Beobachtung der gegebenen Vorschriften eine Abscheidung der Phosphorsäure vor der Kalibestimmung durchaus unnötig ist. Die dadurch geschaffene Vereinfachung der Kalianalyse in phosphorsäurehaltigen Düngemitteln u. dgl. dürfte besonders wegen des häufigen Vorkommens solcher Untersuchungen willkommen sein. Von weit geringerer Bedeutung ist die Anwendbarkeit derselben Methode bei Gegenwart anderer, im Wasserbad nichtflüchtiger Säuren, so z. B. der Chromsäure, die vorher durch Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid zu reduciren ist, weiter der Borsäure, der Weinsäure, der Oxalsäure und anderer alkohollöslicher Säuren. Das Verhalten einiger der erwähnten Säuren sei durch folgende Versuche gezeigt: 0,4 g kryst. Borax wurden unter Zusatz einiger Tropfen Chlorbaryumlösung mit einem Überchlorsäureüberschuss mehrmals eingedampft. Die erhaltene Masse löste sich nach einigem Rühren völlig klar in Alkohol (etwa 13 cc).

Da ich über die Löslichkeit des über-

chlorsauren Chromoxyds keinen Vermerk fand, prüfte ich dieselbe, indem ich 0,5 g Chromchlorid auf die gewöhnliche Weise mit Perchlorsäure zersetzte. Der Abdampfrückstand, welcher keine Chlorreaction mehr gab, löste sich leicht in wenigen Cubikzentimetern Alkohol.

Als letzter analytischer Beleg sei die Analyse von Seignettesalz ($C_4H_4O_6KNa + 4aq$) angeführt.

XII. 0,800 g Seignettesalz in chemisch reiner Form wurden nach der bei Besprechung der Analyse phosphorsäurehaltiger Substanzen gegebenen Vorschrift analysirt.

Erhalten: 0,3908 g $KClO_4$ statt 0,3930 g $KClO_4$
Gebraucht: 52 g Waschalkohol.

Das gewogene Kaliumperchlorat erwies sich als völlig frei von Weinsäure.

Bei einer Überschau der ein Gewicht von Kaliumperchlorat ergebenden analytischen Belege ergibt es sich, dass zwei davon einen Unterschied von durchschnittlich $+ 0,0013$ g, neun dagegen einen solchen von $- 0,0015$ g im Durchschnitt aufweisen. Es ist also die Wahrscheinlichkeit vorhanden, ein um 1 bis 2 mg zu niedriges Resultat zu erhalten, welcher Umstand durch die von Wense zu 1/20000 festgestellte Löslichkeit des Kaliumperchlorats in dem Waschalkohol genügend erklärt ist.

Für die Analyse von Düngemitteln erschien es auch noch wichtig zu wissen, welchen Einfluss die Gegenwart von Ammoniumsalzen auf die Kalibestimmung hat.

0,22 g NH_4ClO_4 liessen in Gegenwart von 0,1858 g $KClO_4$ und etwas Überchlorsäure nach 10 Minuten langem, dreimal mit je 23 g Überchlorsäurealkohol vorgenommenem Durchröhren noch 0,020 g NH_4ClO_4 ungelöst zurück. Bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes ist dasselbe also durch Kochen der Substanz mit der nötigen Menge kali-freier Natronlauge oder Kalkmilch oder durch Glühen zu entfernen.

Bei der Analyse eines Bleiglases kann es vorkommen, dass Kali neben Blei zu bestimmen ist. Ich fand, dass das durch Abdampfen von Bleinitrat mit Überchlorsäure erhaltene Bleiperchlorat sich zwar in Alkohol leicht löst, jedoch nicht, ohne dabei eine schwache, sich nach und nach absetzende Trübung zu bilden. Das Verhalten der letzteren gegen gewisse Reagentien leitete zu dem Schlusse, dass die Neigung des Bleioxyds, basische Salze zu bilden, die Ursache jener Erscheinung sein könne.

Die Hauptergebnisse vorstehender Arbeiten sind also folgende:

Zu I. Die Überchlorsäure lässt sich auf einfache und billige Art in grösseren Mengen herstellen.

Zu II. Die Kalibestimmung mittels Überchlorsäure gibt selbst bei Gegenwart grösserer Mengen der am häufigsten vorkommenden Basen, sowie schwer- und nicht-flüchtiger, aber alkohollöslicher Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, genaue Resultate. Sie bietet in solchen Fällen gegenüber den bisher angewendeten, umständlichen Methoden bedeutende Zeit- und Arbeitsersparniss.

Westeregeln, Januar 1893.

Über die Untersuchung von Knochenmehl, Fleischmehl und ähnlichen phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngemitteln.

Von

Dr. W. Hess.

Die nachfolgende Untersuchung wurde einerseits unternommen, um eine Erklärung für die speciell bei der Untersuchung von Knochenmehl sich häufig wiederholenden Analyseunterschieden zwischen den Versuchsstationen und der Fabrik zu finden. Andererseits sollte geprüft werden, ob die jetzige Methode der Knochenmehlanalyse nicht durch eine einfachere, weniger Zeit raubende und vielleicht auch exactere ersetzt werden könne.

Um zunächst der ersteren Frage näher zu treten, insbesondere um zu ermitteln, ob in einem auf das Sorgfältigste gemischten Materiale stets der gleiche Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff gefunden würde, bereiteten wir uns aus grösseren Partien zwei möglichst gleichmässige Durchschnittsproben. Die eine derselben, ein sogenanntes „Schrotmehl“, dem als zweiten Stampfproduct durch das Abstampfen die den rohen Knochen anhaftenden Verunreinigungen wenigstens zum grösssten Theil entzogen waren, stellte ein Material dar, das man von vornherein als ein sehr homogenes ansehen musste. Die zweite Probe dagegen, ein kurzweg als „Knochenmehl“ bezeichnetes erstes Stampfproduct, enthielt noch alle Verunreinigungen der rohen Knochen, von denen vor Allem der Sand in Folge seines grösseren specificischen Gewichts die Homogenität der Probe beeinflusst haben konnte.

Um eine Controle für die Richtigkeit unserer Analysen zu haben, wurden die beiden Proben in je drei Partien getheilt, von denen je eine hier blieb und je eine zur Untersuchung nach den Versuchsstationen X und Y gesandt wurde. Es braucht wohl kaum noch besonders erwähnt zu werden,