

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 5.

Methode zur Bestimmung von Perchlorat im Salpeter.

Von

R. Selckmann.

Die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter aus der Differenz in der Chlorbestimmung vor und nach dem Glühen der Substanz erfordert, abgesehen von anderen dieser Methode anhaftenden Übelständen, viel Zeit, da das Glühen nach Sjollemas (Chemzg. 20, 1002) 2 Stunden lang fortgesetzt werden muss; auch hat man keinen Anhalt dafür, wann die Zersetzung der Überchlorsäure beendet ist. Man kann diese Zersetzung aber in viel kürzerer Zeit erreichen, wenn man einen Körper beimengt, der durch den freiwerdenden Sauerstoff oxydirt wird. Als vorzüglich brauchbar erweist sich für diesen Zweck das metallische Blei. Schmilzt man den zu untersuchenden Salpeter vorsichtig mit Blei zusammen, so wird dieses bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt des Bleies nur wenig übersteigt, oxydirt. Man kann, was aber nicht nothwendig ist, den Process so leiten, dass gar kein Sauerstoff gasförmig entweicht, sondern dieser vollständig zur Bildung von Bleioxyd verwendet wird. Dies Bleioxyd verhindert dann auch die Verflüchtigung von Chloriden, welche sich bei der Schmelztemperatur aus den überchlorsauren Salzen bilden. Es werden bei diesem Verfahren alle die Verlustquellen für Chlor, welche F. Winteler (Chemzg. 21, 75) in seiner Kritik des Erck'schen Vorschlages zum Nachweis und zur Bestimmung des Perchlorats aufzählt, vermieden und die ganze Operation des Schmelzens dauert nur 15 bis 20 Minuten.

Man verfähre in folgender Weise:

5 oder 10 g des zu untersuchenden Chilisalpeters, dessen Chlorgehalt durch eine vorgenommene Bestimmung bekannt ist, werden in einem Porzellantiegel von 40 bis 50 cc Inhalt mit dem 3 bis 4fachen Gewicht Blei, in Form von Spähnen, einer allmählich gesteigerten Hitze ausgesetzt. Es schmilzt zuerst das Salz, gleich darauf das Blei, und dann beginnt die Einwirkung beider Körper auf einander, was sich durch Gasentwicklung und Entstehen einer Decke von Bleioxyd

auf der geschmolzenen Salzmasse bemerklich macht. Durch Rühren mit einem hakenförmig gebogenen Kupferdraht bewirkt man, dass immer frische Oberflächen des geschmolzenen Bleies mit dem Salze in Berührung kommen und hält durch Regelung der Flamme das Entweichen von Gasen in mässigen Grenzen, ohne es gänzlich zu unterdrücken. Unter fleissigem Umrühren wird die Schmelze allmählich dickflüssig und zuletzt teigig, doch durchbrechen noch einzelne Blasen die Masse. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, was etwa 10 bis 15 Minuten nach Beginn des Schmelzens der Fall ist, kann man die Hitze etwas steigern, etwa bis zur dunklen Rothglut des Tiegelbodens, um sicher zu sein, dass alle Überchlorsäure zersetzt ist, was nach weiteren 1 bis 2 Minuten sicher geschehen ist. Ein zu starkes und zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, da sich dabei durch Zusammenschmelzen von Chlorid und Oxyd schwer zersetzbare Klumpen bilden. Hierauf wird die erkaltete Schmelze, die nun Alkalinitrit und Chlorid enthält, mit heissem Wasser aufgeweicht und in ein Becherglas gespült. Nur wenn die Schmelzung bei sehr niedriger Temperatur vor sich ging, wird der ganze Chlorgehalt in der wässrigen Lösung enthalten sein und röthliches Bleioxyd, sowie das überschüssige Blei, letzteres in feine Kügelchen zertheilt, im Rückstande bleiben. Meist wird sich eine Verbindung von Bleioxyd und Chlorblei, schon an der gelben Farbe der Schmelze erkennbar, gebildet haben, die in Wasser nicht löslich ist. Man könnte diese durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung bringen, doch ist dabei ein Verlust an Chlor durch Verflüchtigung möglich. Besser ist es, dem Wasser 2 bis 3 g doppeltkohlensaures Natron oder chlorfreie Natronlauge, etwa 10 cc einer 20 proc. Lösung, hinzuzusetzen und damit mässig zu erwärmen. Im Filtrate hiervon wird durch Zusatz von Silbernitrat und darauf folgendes Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor bestimmt. Ich halte es für nöthig, die Chlorbestimmungen gewichtsanalytisch zu machen, da die Titrirung, auch die nach Volhard, bei Gegenwart von salpetriger Säure kein genaues Resultat gibt und diese Chlorbestimmungen sehr genau gemacht werden müssen, weil

die Differenz derselben vor und nach dem Schmelzen mit einem grossen Factor multiplicirt werden, z. B. 3,9, um die Überchlorsäure als Kaliumperchlorat zu ergeben, auch die Fehler beider Chlorbestimmungen sich bei dem Befunde an Überchlorsäure addiren.

Indem ich nun eine Anzahl Beleganalysen vorlege, um die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode zu beweisen, scheint es mir zur Beurtheilung der innezuhaltenden Temperatur von Wichtigkeit, mitzutheilen, dass ich das Schmelzen über einer Berzelius'schen Spirituslampe bei 4 bis 5 cm Höhe der Flamme vorgenommen habe. Es wurden jedesmal etwa 5 g reines Natriumnitrat mit genau abgewogenen Mengen Chlornatrium und Kaliumperchlorat gemischt und mit 15 bis 16 g Blei geschmolzen. Die Mischung entsprach ungefähr der Zusammensetzung eines Chilisalpeters mit 2 Proc. Chlornatrium und 2 Proc. Perchlorat.

| Na NO ₃ etwa g | Angewendet | | Berechnet Gesamtchlor g | Gefunden g | Daraus K Cl O ₄ g |
|------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------------------|
| | Na Cl g | K Cl O ₄ g | | | |
| 5 | 0 | 0,3021 | 0,07743 | 0,0777 | 0,3033 |
| 5 | 0 | 0,2792 | 0,0716 | 0,0715 | 0,2789 |
| 5 | 0,1052 | 0,0990 | 0,08914 | 0,0894 | 0,0998 |
| 5 | 0,1136 | 0,1046 | 0,09567 | 0,0957 | 0,1048 |
| 5 | 0,0958 | 0,1268 | 0,0906 | 0,0906 | 0,1268 |
| 5 | 0,1654 | 0,1070 | 0,1278 | 0,1272 | 0,1053 |
| KNO ₃ | | | | | |
| 5 | 0 | 0,2328 | 0,0597 | 0,0595 | 0,2321 |
| 5 | 0 | 0,3714 | 0,0954 | 0,0942 | 0,3675 |

Während es beim salpetersauren Natrium leicht gelingt, das Perchlorat vollständig zu zersetzen, ist beim salpetersauren Kalium grosse Vorsicht nöthig, um zu verhindern, dass die Schmelze zu heiss wird. Bei zu starkem Erhitzen tritt hier leicht ein plötzliches Erglühen der ganzen Masse ein und unter Entwicklung eines weissen Rauches die Bildung harter, schwer zersetzlicher Klumpen. Es gehört hier auch eine etwas längere Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde dazu, um die Zersetzung richtig zu Ende zu führen.

Ich hoffe, dass die mitgetheilte Methode den Beifall der Fachgenossen finden wird, da sie bei derselben Genauigkeit leichter ausführbar ist als die bisher veröffentlichten Methoden (Z. anal. 1898, 44) der Zersetzung des Perchlorats durch Glühen mit oder ohne Zusatz von kohlsaurem Natrium oder durch rauchende Salpetersäure im Druckrohr.

Pommerensdorf im Januar 1898.

Die Ammoniaksodafabrikation und der Sodahandel der Vereinigten Staaten.

Von

J. A. Bradburn.

[Fortsetzung von S. 83.]

Wir kommen nun zu den Filteranlagen, welche dazu dienen, das niedergeschlagene Bicarbonat von der Flüssigkeit, in welcher es suspendirt ist, zu trennen. Hierzu werden eiserne Kessel mit einem falschen Boden aus einem eisernen Roste benutzt, über welchen ein starkes Flanelltuch ausgebreitet ist; über diesem befindet sich ein anderer Rost, um den Flanel zu schützen, wenn das Bicarbonat ausgepresst wird. Einige englische Ammoniaksodafabriken gebrauchen „runde“ Filter von ungefähr 10 Fuss Durchmesser und 6 Fuss Tiefe, welche nahe den Beschickungslöchern der Röstöfen aufgestellt sind, so dass, wenn das Bicarbonat herausgeworfen wird, es dahin fällt, wo es am bequemsten ist, um es in die Calciniröfen zu werfen. In den Vereinigten Staaten sind lange schmale Filter angewandt worden, 50 Fuss lang, 4 Fuss tief und 3 Fuss weit. Eine Handkarren läuft an der Seite der Filter auf einem Geleise entlang. In diesen langen Filtern ist das Filterbett so placirt, dass ein Raum von ungefähr 25 cm unter dem Bett bleibt. Das Filter ist verbunden mit einem horizontalen cylindrischen Kessel von 50 Fuss Länge und 4,5 Fuss Durchmesser, welcher mit einer Vacuumpumpe in Verbindung steht; der untere Kessel sammelt dann die filtrirte Flüssigkeit, das Bicarbonat wird heraus- und in die Handkarren hineingeworfen, welche dann überall dahin geführt werden, wo sie gebraucht werden. Ursprünglich bedienten 5 solcher „langen“ Filter einen Satz von 5 Thürmen, aber in späteren Jahren, zufolge dem vermehrten Etrarg der Thürme, wurden weitere Filter in der Nähe der Chargirungslöcher der Röstöfen aufgestellt, wie in dem Falle der „runden“ Filter. In jedem Falle werden die Filter in einer solchen Höhe aufgestellt, dass die filtrirte Flüssigkeit durch ihre eigene Schwere zu den Filterflüssigkeitsbehältern fliessen kann, welche in manchen Fabriken in den Boden eingelassen sind, während in anderen wieder die Behälter einfach auf dem Boden stehen. Die Thurmsflüssigkeit läuft in ein Filter so lange, bis eine Schicht Bicarbonat von ungefähr 0,5 m Dicke erhalten ist; die Flüssigkeit wird durch das Vacuum in den Raum unter den falschen Boden gezogen. Beim Öffnen des Vacuums kann die Flüssigkeit zu den Reservoirs hinauslaufen. Bevor man das Waschwasser zulaufen lässt, muss