

legierungen zwecks Feststellung der Formel des Kupfersilicids werde ich demnächst an anderer Stelle berichten.

Analyse des Natronsalpeters.

Von R. BENSEMANN, Berlin.

(Eingeg. d. 10./10. 1905.)

Über die vorliegende Methode habe ich, entsprechend der Entstehung derselben, in dieser Z. 18, 816, 939, 1225 Mitteilungen gebracht. Nachdem ich jetzt die Sache abgeschlossen habe, beschreibe ich die Methode hier noch einmal in zusammenhängender, ausführlicher Form und in der Gestaltung, die ich derselben schließlich gegeben habe. Die Bestimmungen von Natron, Kali, Kalk und Magnesia habe ich der Vollständigkeit halber hinzugefügt.

I. Man löst 40 g Salpeter in Wasser zu 500 ccm und filtriert.

II. Überführung von Chlorid, Chlorat und Nitrat in Carbonat. — Man dampft in einer geräumigen Porzellanschale 100 ccm Lösung I nach Zusatz von 16 g kristallisierter Oxalsäure, die absolut frei von Alkalien und Erdalkalien sein muß, zur Trockne ein, befeuchtet die getrocknete Masse mit Wasser und trocknet sie von neuem; dies wiederholt man fünfmal. Dann schüttet man die trockene Masse auf Papier, spült das in der Schale Hängenbleibende mit möglichst wenig Wasser in eine Platinschale mit flachgewölbtem Boden, 8 cm weit und 4 cm hoch, dampft zur Trockne ein und gibt die Hauptmenge der getrockneten Masse hinzu. Man erhitzt dann auf einem sechsfachen Bunsenbrenner zuerst bei kleiner Flamme, bis die Masse sich kaum noch aufbläht, dann bei größerer, die ganze Schale umspülender und gleichmäßig zur Rotglut bringender Flamme, im ganzen 20—30 Minuten. Man achtet darauf, daß besonders die oben an den Seitenwänden der Schale sitzenden Teilchen sich nicht mehr aufblähen, und das Ganze eine gleichförmige, sich nicht mehr verändernde, gesinterte, hellgraue Masse bildet. Man löst die geglühte Masse in 200 ccm Wasser, sättigt mit Kohlensäure, die absolut frei von anderen Säuren sein muß, um Calcium- und Magnesiumcarbonat zu lösen, verdünnt zu 250 ccm Lösung und filtriert.

III. Überführung von Chlorat und Perchlorat in Chlorid. — Man erhitzt in einem Eisentiegel, 8 cm weit und 7 cm hoch, mit gut schließendem Deckel, 40 g Salpeter zuerst im Trockenschrank offen, dann auf einem sechsfachen Bunsenbrenner zugedeckt zuerst bei kleiner Flamme, dann bei größerer, aber nur das untere Drittel des Tiegels umspülender und nur den Boden des Tiegels zu schwacher Rotglut bringender Flamme, im ganzen 60—75 Minuten. Durch die hierbei stattfindende Entwicklung von Sauerstoff, welche sich mitunter durch knisterndes Geräusch bemerkbar macht, werden Teilchen des geschmolzenen Salpeters emporgeschleudert und von dem Tiegeldeckel abgefangen; man lasse daher den letzteren während des Erhitzens vollständig unberührt. Man löst unter der Vorsicht, daß von den

am Tiegeldeckel haftenden Teilchen nichts verloren geht, die geglühte Masse in Wasser, setzt etwas Salpetersäure hinzu, um ausgeschiedenes Calcium- und Magnesiumoxyd wieder zu lösen, verdünnt zu 500 ccm Lösung und filtriert.

IV. Überführung von Chlorid, Chlorat, Perchlorat und Nitrat in Carbonat. — Man behandelt 100 ccm Lösung III genau wie bei II, verdünnt zu 250 ccm Lösung und filtriert.

V. Überführung sämtlicher Alkalisalze in reine Alkalichloride. — Man erwärmt in einer Porzellanschale 100 ccm Lösung III, setzt etwas Baryumhydrat hinzu, nur so viel, daß eben deutlich alkalische Reaktion eintritt, erwärmt noch 20 Minuten, verdünnt zu 500 ccm Lösung und filtriert. Eine etwa eintretende Trübung des anfänglich klaren Filtrats ist bedeutungslos, da dieselbe nur von Baryumcarbonat herrührt. Man dampft in einer Porzellanschale 100 ccm des Filtrats nach Zusatz von Salzsäure im Überschuß zur Trockne ein, befeuchtet die getrocknete Masse mit konz. Salzsäure und trocknet sie von neuem, dies wiederholt man fünfmal. Dann löst man die getrocknete Masse in Wasser, setzt Ammoniumcarbonat und Ammoniak in reichlichem Überschuß hinzu, verdünnt zu 200 ccm Lösung und filtriert.

a) Chlorid. — Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl gibt multipliziert mit: die Prozente:

6,185	Cl
10,192	NaCl
12,997	KCl

b) Sulfat. — Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und setzt siedend heiß Baryumchlorid hinzu. Das erhaltene BaSO_4 gibt

multipliziert mit:	die Prozente
8,583	SO_3
15,236	Na_2SO_4
18,691	K_2SO_4

c) Perchlorat. — Man verdünnt, bei Berücksichtigung von Chlorat (Absatz d), 125 ccm Lösung II mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl gibt

multipliziert mit:	die Prozente:
15,941	Cl_2O_7
21,341	NaClO_4
24,146	KClO_4

d) Chlorat oder Chlorat und Perchlorat zusammen als Perchlorat. — Man verdünnt 50 ccm Lösung III mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl gibt,

bei Berücksichtigung von Chlorat, nach Abzug des bei a) und c) erhaltenen,

multipliziert mit:	die Prozente:
13,153	Cl_2O_5
18,554	NaClO_3
21,359	KClO_3

und bei Vernachlässigung von Chlorat, nach Abzug des bei a) erhaltenen

multipliziert mit:	die Procente:
15,941	Cl_2O_7
21,341	NaClO_4
24,146	KClO_4

e) Nitrat. — Man titriert, bei Berücksichtigung von Chlorat (Absatz d), 100 ccm Lösung II mit Säure, welche in 1000 ccm = 80 g SO_3 oder 108 g N_2O_5 oder 73 g HCl enthält. Die verbrauchte Säure gibt,

nach Abzug von:	für jedes Prozent
0,4507 ccm	Cl (a)
0,2735 „	NaCl
0,2145 „	KCl
und 0,2119 „	Cl_2O_5 (d)
0,1502 „	NaClO_3
0,1305 „	KClO_3
multipliziert mit:	die Procente:
3,375	N_2O_5
5,312	NaNO_3
6,319	KNO_3

f) Nitrat. — Man titriert, bei Vernachlässigung von Chlorat (Absatz d), 100 ccm Lösung IV mit Säure, genau wie bei e. Die verbrauchte Säure ergibt

nach Abzug von:	für jedes Prozent:
0,4507 ccm	Cl (a)
0,2735 „	NaCl
0,2145 „	KCl
und 0,1749 „	Cl_2O_7 (d)
0,1306 „	NaClO_4
0,1154 „	KClO_4
multipliziert mit:	die Procente:
3,375	N_2O_5
5,312	NaNO_3
6,319	KNO_3

g) Natron. — Man dampft in einer Platinschale 25 ccm Lösung V zur Trockne ein, trocknet die Masse scharf bei 120° und glüht sie bei schwacher Rotglut, befeuchtet sie mit Wasser und Salzsäure, trocknet und glüht sie von neuem. Das erhaltene NaCl und KCl gibt, nach Abzug des mit 0,305 multiplizierten bei h) erhaltenen PtK_2Cl_6

multipliziert mit:	die Procente:
264,957	Na_2O

h) Kali. — Man löst das bei g) erhaltene NaCl und KCl in möglichst wenig Wasser, setzt 10 ccm Platinchlorid (10% PtCl_4) hinzu, dampft so weit ein, daß die Masse eben noch flüssig ist, und setzt derselben Alkohol (95%igen) hinzu. Das erhaltene PtK_2Cl_6 gibt

multipliziert mit:	die Procente:
96,280	K_2O

i) Kalk. — Man säuert 100 ccm Lösung I mit Essigsäure an und setzt siedend heiß Ammoniumoxalat hinzu. Das aus dem Calciumoxalat durch Glühen erhaltene CaO gibt

multipliziert mit:	die Procente:
12,500	CaO

k) Magnesia. — Man dampft das bei i) erhaltene Filtrat und Waschwasser nach Zusatz von etwas Salzsäure auf ungefähr 150 ccm ein, setzt 50 ccm Ammoniak, alsdann Ammoniumphosphat hinzu. Das aus dem Magnesiumammoniumphosphat durch Glühen erhaltene $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gibt

multipliziert mit:	die Procente:
4,504	MgO

Bezüglich der Berechnung der gefundenen Säuren und Basen auf Salze wird man, wie überall in solchen Fällen, verschiedener Ansicht sein können; ich halte es für richtig, daß man berechnet:

1. Kali zunächst auf Kaliumperchlorat, dann auf Kaliumchlorat und endlich auf Kaliumnitrat.

2. Bei 1. als Rest verbleibende Salpetersäure auf Natriumnitrat.

3. Kalk und Magnesia zuerst auf Calcium- und Magnesiumsulfat, dann auf Calcium- und Magnesiumchlorid.

4. Bei 3. als Rest verbleibende Schwefelsäure und Chlor auf Natriumsulfat und Natriumchlorid.

In den meisten Fällen werden die Bestimmungen a) Chlorid — d) Perchlorat — f) Nitrat — ausreichend sein, und wird die Berechnung ausschließlich auf Natriumsalze (auf Kaliumsalze bei Kalisalpeter) stattfinden können.

In vielen Fällen werden sogar die Bestimmungen d) und f) mit nachstehender Berechnung genügen:

d) Gesamtes Chlor. — Das erhaltene AgCl gibt, ohne jeden Abzug,

multipliziert mit:	die Procente:
6,185	Cl

f) Salpetersäure. — Die verbrauchte Säure gibt,

nach Abzug von	für jedes Prozent:
0,4507 ccm	Cl (d)
multipliziert mit:	die Procente:
3,375	N_2O_5

Für die Berechnung der vollständigen Analyse gibt neben den Zahlen des Textes nachfolgende Tabelle alle voraussichtlich in Betracht kommenden Faktoren:

K_2O	KNO_3		
1	entspricht 2,1465		
N_2O_5	NaNO_3		
1	„ 1,5740		
CaO	CaSO_4	CaCl_2	Cl
1	„ 2,4286	1,9821	1,2678
MgO	MgSO_4	MgCl_2	Cl
1	„ 3,0000	2,3750	1,7750
SO_3	Na_2SO_4		
1	„ 1,7750		
Cl	NaCl	Na_2O	
1	„ 1,6479	0,8732	

Die Bestimmungen c) Perchlorat und d) Chlorat — sind durchaus zuverlässig. Das bei den schon mitgeteilten Beleganalysen gefundene zu wenig an Perchlorat und zu viel an Chlorat ist, wie ich nachträglich festgestellt habe, lediglich einem Gehalt des verwendeten „garantiert reinen“ Kaliumperchlorats an Kaliumchlorat zuzuschreiben. Wirklich reines Kaliumperchlorat wird beim Abdampfen mit Salzsäure, Salpetersäure, Salpetersalzsäuren, Oxalsäure in keiner Weise verändert. Chlorat enthaltendes Perchlorat gibt, mit Salzsäure erwärmt Chlor, das mit Jodkaliumstärke leicht nachzuweisen ist; ich fand in

zwei von verschiedenen Fabriken bezogenen „garantiert reinen“ Perchloraten recht erhebliche Mengen Chlorat.

Die Sättigung der Lösungen II und IV mit Kohlensäure ist bei Anwendung eines starken Kohlensäurestromes in 30 Minuten vollendet; sie ist notwendig, damit der filtrierten Lösung die durch Kalk und Magnesia bewirkte Alkalität erhalten bleibt. Nach eigenem Versuch kann der Salpeter nebeneinander annähernd noch 0,10% CaO und 0,50% MgO enthalten, ohne daß bei der vorgeschriebenen Verdünnung für die Lösung ein Verlust an Alkalinität zu befürchten ist. In einem Durchschnitt aus zahlreichen Mustern von handelsüblichem Chilealpeter fand ich 0,004% CaO und 0,095% MgO. Das Verfahren erscheint danach für Handelssalpeter in allen Fällen zuverlässig; wo es sich um ausnahmsweise hohen Gehalt an Kalk und Magnesia handelt, würde dasselbe freilich modifiziert werden müssen. Letzteres könnte entweder dadurch geschehen, daß man die vorgeschriebene Verdünnung der Lösung vervielfacht, oder dadurch, daß man die geglühte Masse unter Zusatz eines Überschusses maßanalytischer Salpetersäure zu bestimmen, der Vorschrift entsprechendem Volumen löst und den für die Titration bestimmten Teil der Lösung in geeigneter Weise mit Natronlauge zurücktitriert. Verdoppelt man bei Anwendung von Kohlensäure die vorgeschriebene Verdünnung, so kann nach eigenem Versuch der Salpeter nebeneinander annähernd nach 0,25% CaO und 1,00% MgO enthalten.

Die bei II und IV vorgeschriebenen 16 g kristallisierte Oxalsäure werden bei Natronsalpeter voraussichtlich in allen Fällen ausreichend sein, nach meinen Versuchen zweifellos noch, wenn derselbe 12% Kaliumnitrat und je 3% Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat enthält. Bei höherem Gehalt an Kalisalzen wird man mehr Oxalsäure nehmen müssen, bei Kalisalpeter das Doppelte des obigen, und wohl noch darüber hinaus. Dies erklärt sich daraus, daß Kali mit Oxalsäure ganz andere Salze gibt, als Natron. Ich fand, daß Kaliumchlorat das Dreifache, Kaliumnitrat das Vierfache und Kaliumchlorid das Fünffache seines Gewichts an kristallisierte Oxalsäure zur vollständigen Überführung in Oxalat erfordert. Für Kalisalpeter wird sich die Methode danach weniger gut eignen, als für Natronsalpeter, für den sie zunächst auch nur berechnet ist.

Die hier zur Anwendung gebrachte

Überführung von Chlorid, Chlorat und Nitratin Carbonat

dürfte in der praktischen Analyse noch manche weitere zweckmäßige Anwendung finden können. Beispielsweise nur folgendes:

Bei Alkalibestimmungen bleibt das Glühen der noch Salmiak enthaltenden Alkalichloride immerhin eine heikle Sache, die eine gewisse Übung erfordert; glüht man zu schwach, muß man befürchten, daß der Salmiak nicht vollkommen entfernt wird; glüht man zu stark, so hat man Verluste, besonders an Kaliumchlorid, zu befürchten. Man geht daher vielleicht sicherer, wenn man die Salmiak enthaltenden Alkalichloride nach vorstehendem Verfahren in

Oxalate und demnächst in Carbonate überführt und letztere glüht. Alkalicarbonate können bekanntlich ohne Verlust eine viel stärkere Glut vertragen, als Alkalichloride. Man könnte dann entweder die Carbonate selbst wägen oder dieselben durch einfaches Abdampfen mit Salzsäure und Trocknen, ohne zu glühen, wieder in Chloride zurückführen.

Alkalichloride würde man von Erdalkalichloriden vielleicht einfacher, als nach üblichen Verfahren, trennen können, wenn man alle zusammen mit Oxalsäure eindampfte, die Oxalate glühte und unter Zusatz von Ammoniumcarbonat und Ammoniak in Wasser löste. Die filtrierte Lösung würde dann eingedampft und geglüht die reinen Alkalicarbonate geben.

Bei Salpeter hätte man nur der Lösung IV Baryumhydrat hinzuzusetzen, zu filtrieren, dem Filtrat Ammoniumcarbonat und Ammoniak hinzuzusetzen und dasselbe wieder zu filtrieren, dieses Filtrat einzudampfen und die zurückbleibende Masse zu glühen, um reine Alkalicarbonate zu erhalten. Da ich diesen Weg noch nicht praktisch durchgeführt habe, bin ich einstweilen bei dem oben beschriebenen geblieben.

Zu erwarten ist, daß diese Überführung in Carbonat zunächst bei jedem Alkalisalz und Erdalkalisalz gelingen wird, dessen Säure im freien Zustande bei der Temperatur des Dampfbades flüchtig ist.

Verfahren hierher gehörender Art sind schon von Gay-Lussac, Mitscherlich, Deville und anderen bearbeitet worden, aber unvollkommen geblieben und in Vergessenheit geraten. Mir scheint die Sache der Neubelebung sehr wert zu sein. Aus diesem Grunde bin ich in vorstehendem stellenweise vielleicht ausführlicher geworden, als gerade notwendig gewesen wäre; ich habe es jedem, der einmal versuchsweise die Sache durchzuarbeiten wünscht, möglichst bequem machen wollen.

Ich unterlasse nicht, schließlich noch das Ergebnis der vergleichenden Analyse eines Handelssalpeters mitzuteilen. Der Salpeter enthielt in Prozenten:

Wasser	—	2,28	—	—
Unlöslich	—	0,04	—	—
NaCl	—	0,62	—	—
Na ₂ SO ₄	—	0,17	—	—
	nach Hamburger (Gilbertscher) Methode		nach vorstehender Methode	
			I. III. IV.	a. d. f.
KClO ₄	0,17	—	0,17	0,15
Salpeter	96,72	—	—	—
N ₂ O ₅	—	—	61,09	61,02
NaNO ₃	—	—	96,15	96,04
außerdem:				
CaO	—	0,028	—	—
MgO	—	0,134	—	—