

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Ein Weg zur analytischen Bestimmung geringer Mengen Alkalien in wasserunlöslichen Säuren.

Von G. HEYNE,

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.

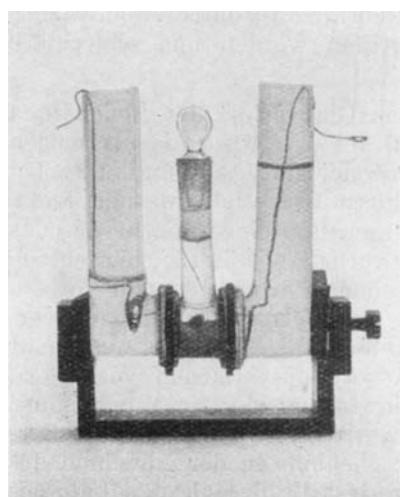
(Eingeg. 9. Februar 1931.)

Die letzten Reste von Alkalien lassen sich bekanntlich in wasserunlöslichen Säuren wie Kieselsäure, Wolframsäure, Zirkonsäure nur schwer bestimmen. In einigen Fällen gelingt die Bestimmung, indem man die Säure verflüchtigt, wobei die Alkalien zurückbleiben. So wird man Kieselsäure mit Flußsäure verflüchtigen, wobei vorausgesetzt ist, daß die Flußsäure genügend rein ist. Wolframsäure wird man im reduzierend chlorierenden Gasstrom bei genügend niedriger Temperatur verflüchtigen, etwa im Chlor-Schwefelchlorürstrom<sup>1)</sup> oder im Chlorwasserstoff-Tetrachlorkohlenstoffstrom<sup>2)</sup>. Bei ganz kleinen Alkalimengen, worunter einige tausendstel Prozent verstanden sein sollen, besteht aber die Gefahr, daß die Alkalichloride als Staub mitgerissen werden und sich so der Bestimmung entziehen. Zirkonsäure läßt sich ähnlich wie Wolframsäure verflüchtigen, jedoch schwerer, so daß die bei Wolfram geäußerten Bedenken hier in noch höherem Maße bestehen. Darum wurde der Nachweis kleinstter Alkalimengen auf ganz andere Weise versucht.

Zur präparativen Herstellung reinsten Materials wird vielfach die Elektrodialyse benutzt. Die Reinigung beruht darauf, daß in wässriger Aufschämmung unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes Elektrolyte zu den Elektroden wandern, während die zu reinigende Substanz durch Diaphragmen zurückgehalten wird. Auch das Wasser wandert zu einer Elektrode hin (Endosmose) und kann dadurch, wenn es in derselben Richtung wie das zu bestimmende Ion wandert, die Reinigung wirksam unterstützen. Es lag daher nahe, diese Arbeitsweise auch analytisch auszuwerten. Dazu mußte ein geeignetes Gerät geschaffen werden.

#### Gerät.

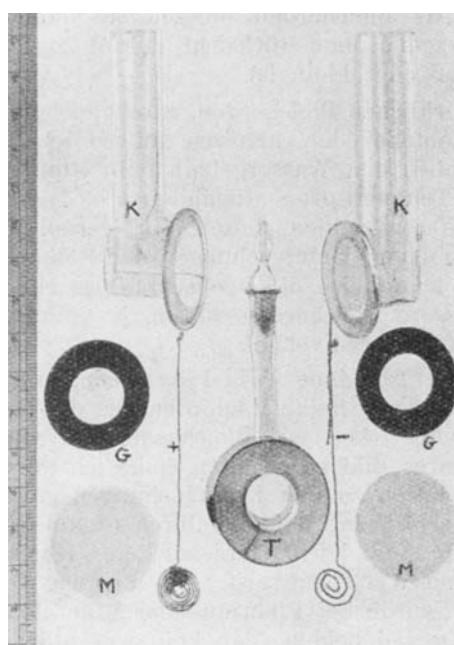
Der Dialysator ist aus Jenaer Geräteglas hergestellt. Er besteht aus drei Glasteilen (s. Abbildungen<sup>3)</sup>), die durch Flanschschliffe aneinandergesetzt werden. Eine mittlere Trommel T mit aufgesetztem, durch eingeschliffenen Stopfen verschlossenem Füllrörchen dient zur Aufnahme der Säure. Seitlich schließt sich je eine



a) Zusammengesetzt.

Kammer K an. An die Kamern ist nach oben zu einem weiten Rohr angesetzt, durch das die Elektroden (+ und -) eingeführt werden. Zwischen den Flanschen, die die Trommel mit den seitlichen Kammerköpfen verbinden, liegen mit Gummiringen G angeklebte Membranfilterscheibchen<sup>4)</sup> (M) mittlerer Durchlässigkeit. Die Gummiringe liegen der Trommel an. Das Ganze wird zusammengehalten durch die Schraubzwinge S. Die Elektroden liegen außen an den Membranfilterscheibchen an und sind mit einer Stromquelle von 220 oder 440 V Gleichstrom verbunden. Das ganze Gerät ist zum Schutze vor Staub unter einer Glasglocke aufgestellt.

#### b) Einzelteile.



verbinden sollen, liegen mit Gummiringen G angeklebte Membranfilterscheibchen<sup>4)</sup> (M) mittlerer Durchlässigkeit. Die Gummiringe liegen der Trommel an. Das Ganze wird zusammengehalten durch die Schraubzwinge S. Die Elektroden liegen außen an den Membranfilterscheibchen an und sind mit einer Stromquelle von 220 oder 440 V Gleichstrom verbunden. Das ganze Gerät ist zum Schutze vor Staub unter einer Glasglocke aufgestellt.

#### A u s w a s c h u n g .

Die mittlere Trommel wird mit der zu untersuchenden Säure, etwa 1 bis 2 g Wolframsäureanhydrid, beschickt, das Gerät zusammengesetzt und durch das Füllrörchen so viel reinstes Wasser eingefüllt, daß die Trommel selbst und der untere Teil des Füllrörchens gefüllt ist. In die seitlichen Kamern wird so viel Wasser hineingegeben, daß die Ansatzrohre bis etwa zu zwei Fünfteln ihrer Länge gefüllt sind. Dann werden die Elektroden eingesetzt. Das Gerät wird unter die Glocke gebracht und an die Elektroden Spannung angelegt. Die anzulegende Spannung richtet sich nach dem Alkaligehalt. Beträgt dieser nur einige tausendstel Prozent, so legt man gleich 440 V an, bei höheren Gehalten 220 V oder weniger. Das Wasser in dem Gerät darf sich keinesfalls stark oder gar bis zum Sieden erwärmen. Andernfalls muß man mit der Spannung heruntergehen.

<sup>1)</sup> F. Bourion, Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1102. Chem. Ztrbl. 1908, II, 79, 201.

<sup>2)</sup> G. Jander u. D. Mojert, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175, 270/76 [1928].

<sup>3)</sup> Die dunklen Linien auf einzelnen Glasteilen in den Abbildungen (besonders in T und K links) röhren von den roten Streifen her, durch die das Jenaer Geräteglas gekennzeichnet ist.

<sup>4)</sup> Nach Zsigmondy-Bachmann, geliefert von der Membranfilter Ges. m. b. H., Göttingen.

Unter dem Einfluß der Spannung wandert das Wasser, je nach dem zu behandelnden Material, zur Anode oder Kathode. Ist Wolframsäure mit nur tausendstel Prozenten Alkali in der Trommel, zieht sich das Wasser etwa im Verlaufe einer halben Stunde zur Kathode, während der Anodenraum leer wird. Bei weniger reiner Wolframsäure wandert das Wasser schneller. Ist der Raum über der einen Elektrode voll, so wird die Lösung mit einer Pipette aus Jenaer Glas in eine Platinsschale abgezogen und darin eingedampft. Der Raum über der anderen Elektrode wird wieder gefüllt und das Auswaschen wiederholt, bis das letzte Waschwasser beim Eindampfen keinen Salzrückstand mehr hinterläßt.

Das Wasser, das zu den Auswaschungen verwendet wird, muß naturgemäß möglichst rein sein. Es wurde zu den bisher angestellten Versuchen aus einem käuflichen destillierten Wasser durch nochmalige Destillation über Bariumhydroxyd und Kaliumpermanganat in einem Gerät aus gut ausgedampftem Jenaer Glase hergestellt.

Das Dialysiergerät wurde vor Inbetriebnahme einige Tage unter Strom ausgewaschen, bis das abgezogene Waschwasser rückstandslos eindampfte.

Ein kleiner Blindwert, der höchstens ein Zehntel der sonst gefundenen Werte betrug, wurde bei quantitativen Bestimmungen abgezogen.

#### Weitere Verarbeitung der Waschwässer.

In den abgezogenen Waschwässern werden die Alkalien bestimmt. Wie schon erwähnt, werden die Lösungen in einer Platinsschale eingedampft. Die Bestimmungsmethode des Alkalis in den Rückständen richtet sich nach dem jeweils erstrebten Ziele der Untersuchung. Wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, wählt man Mikromethoden, wie etwa die Kobaltinitratmethode für Kali oder die Uranyltripelacetatmethode für Natrium. Es sind verschiedene Wege vorgeschlagen, kleinste Mengen Kali über Kaliumkobaltinitrat zu bestimmen, die sich meist darauf gründen, entweder das ganze Komplexsalz zu wägen, was bei sehr kleinen Mengen immer mißlich ist, oder Kobalt, Nitrit oder Stickstoff titrimetrisch, colorimetrisch oder volumetrisch zu erfassen. Auf die verschiedenen Vorschläge<sup>4)</sup>, die sich aus der neuesten Literatur noch vermehren lassen, soll nicht eingegangen werden. Die hier benutzte Methode bestand in der Überführung des Kaliumkobaltinitratis in die neutrale Lösung der Chloride, Versetzen mit konzentrierter Ammonrhodanidlösung und Ausschütteln mit Amylalkohol-Äther-Mischung. Die Blaufärbung der Amylalkohol-Ätherschicht wird mit der von Standardproben verglichen.

<sup>4)</sup> Siehe die Zusammenstellungen von Brzeziner, Ztschr. analyt. Chem. 78, 79–84 [1929], und von Haurovitz, Mikrochemie 8, N.F., Bd. 2, 185–190 [1930].

#### Zur Frage der Entstehung von Steinkohlen.

Von Prof. Dr. E. Berl, Dipl.-Ing. A. Schmidt und  
Dipl.-Ing. H. Koch.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der  
Technischen Hochschule Darmstadt.

Fuchs und Horn<sup>1)</sup> haben unter Bezugnahme auf unsere vorläufige Veröffentlichung<sup>2)</sup> Versuche veröffentlicht, welche darin sollen, daß die Schlüssefolgerungen aus unseren Versuchsergebnissen, nach denen die Cellulose an der Kohlenbildung beteiligt ist, zu Unrecht bestehen. Um ihre Auffassung zu stützen, haben Fuchs und Horn die Angaben unserer Mitteilung, die der eine von uns (B.) gelegentlich eines Vortrages

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 180 [1931].

<sup>2)</sup> Ebenda 43, 1018 [1930].

Natrium wurde, gleichfalls in Anlehnung an bekannte Verfahren, als Natriumuranylzinkacetat gefällt, der Niederschlag durch Abschleudern in eine Capillare gesammelt und die Höhe der abgesetzten Schicht mit einem Meßmikroskop gemessen.

Kalium sowie Natrium kann man mit diesem Verfahren in Mengen von  $5 \cdot 10^{-6}$  g mit genügender Genauigkeit bestimmen.

#### Prüfung der Methode.

Ob die elektrodialytische Auswaschung die Alkalien vollständig erfaßt, wurde an Säuren von bekanntem kleinen Kaligehalt nachgeprüft. Zu dem Zwecke wurde aus einer Kaliwolframat-Lösung durch Salzsäure in der Kälte eine Wolframsäure gefällt, die offenbar Kalium in etwas größerer Menge enthielt. Eine Probe davon wurde im Chlor-Schwefelchlorürstrom verflüchtigt, im Rückstande Kalium nach dem oben geschilderten colorimetrischen Verfahren bestimmt. Sie enthielt 0,0165% K<sub>2</sub>O als Mittel aus vier gut übereinstimmenden Versuchen. Aus einer anderen Probe wurde das Kali elektrodialytisch ausgewaschen (dazu mußte die Säure geglüht werden) und in der so erhaltenen Lösung, wie oben beschrieben, bestimmt. Es wurde gefunden: 0,0175 bzw. 0,0160% K<sub>2</sub>O.

Eine andere Säure wurde hergestellt durch Zersetzen eines viermal unkristallisierten, also besonders reinen Ammoniumparawolframat. In dieser wurde durch elektrodialytisches Auswaschen 0,0002% K<sub>2</sub>O gefunden.

Beide Säuren wurden gemischt, in konzentriertem Ammoniak gelöst, eingedampft, verglüht und in dem Glühprodukt das Kali auf elektrodialytischem Wege bestimmt. Es wurde nur unbeträchtlich mehr als errechnet gefunden, wie die Tabelle zeigt:

Kalihaltige Säure	Kalfreie Säure	Substanz	
		K <sub>2</sub> O-Gehalt berechnet	K <sub>2</sub> O-Gehalt gefunden
%	%	%	%
100	0	0,0165	0,0168
10	90	0,0018	0,0020
12,5	87,5	0,0023	0,0025
0	100	—	0,0002

Ferner wurden Wolframsäuren verschiedener Herkunft auf Alkalien geprüft. Einzelne Werte seien hier wiedergegeben:

Säure A . . .	0,0055% K <sub>2</sub> O 0,0063% K <sub>2</sub> O	0,0053% Na <sub>2</sub> O 0,0064% Na <sub>2</sub> O
Säure B . . .	0,0013% K <sub>2</sub> O 0,0017% K <sub>2</sub> O	0,0020% Na <sub>2</sub> O 0,0028% Na <sub>2</sub> O
Säure C . . .	0,0010% K <sub>2</sub> O	0,0026% Na <sub>2</sub> O 0,0026% Na <sub>2</sub> O 0,0024% Na <sub>2</sub> O
Säure D . . .	0,0034% K <sub>2</sub> O 0,0030% K <sub>2</sub> O 0,0033% K <sub>2</sub> O	0,0010% Na <sub>2</sub> O 0,0015% Na <sub>2</sub> O [A. 21.]

im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim vor Veröffentlichung der eigenen Arbeit vorgetragen hat, „nachgearbeitet und ergänzt“. Wir haben allen Anlaß, die Versuche von Fuchs und Horn mit Skepsis zu betrachten, ebenso auch die Schlüssefolgerungen, welche genannte Autoren ziehen.

In unserer ersten Mitteilung<sup>3)</sup> haben wir über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung ausführlich berichtet. Wir haben selbstverständlich ähnliche Untersuchungen mit Lignin verschiedener Herkunft gemacht, über die wir demnächst im Rahmen einer anderen Experimentalarbeit ausführlich berichten werden. Bei der Cellulose sowohl wie beim Lignin haben wir erst bei 250° den Beginn einer intensiveren Inkohlung feststellen können. Fuchs und Horn arbeiten bei 250° und 300 at, wobei vollkommen unklar ist, welchen

<sup>3)</sup> LIEBIGS Ann. 461, 192 [1928].