

Analytisch-technische Untersuchungen

Vereinfachte Bestimmung des Kaliums als Perchlorat.

Von Dr.-Ing. J. D'Ans.

Experimentell bearbeitet von Th. Kanakowsky.

Kali-Forschungs-Anstalt, Berlin.

(Eingeg 9. Mai 1934.)

Bei den gewichtsanalytischen Methoden bringt man zur Auswägung Verbindungen, deren Löslichkeit so gering ist, daß der hierdurch verursachte Fehler meist vernachlässigt werden kann.

Die angestrebte Vereinfachung der Bestimmung des Kaliums als Perchlorat ist nur erreichbar unter Arbeitsbedingungen, bei denen das Kaliumperchlorat noch eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit besitzt. Man muß vor allem den Wechsel des Lösungsmittels vermeiden und in wäßriger Lösung arbeiten. Eine quantitative Bestimmung läßt sich mit einem noch merklich löslichen Stoff sehr wohl durchführen. Man hat nur dafür zu sorgen, daß seine Löslichkeit in der Mutterlauge innerhalb der nicht zu vermeidenden Schwankungen der Arbeitsbedingungen gleich bleibt. Selbstverständlich ist die Einhaltung einer konstanten Temperatur. Die Grundlage, um jene Arbeitsbedingungen ausfindig zu machen, ist die Kenntnis der Löslichkeiten und deren Verschiebung durch die Stoffe, die das zu bestimmende Kalium begleiten können.

Die Korrektur für die Löslichkeit des Niederschlages geschieht dann durch Zuzählung eines Addenden zum ausgewogenen Gewicht. Dieser Addend entspricht der Menge an Niederschlag, die in Lösung bleibt. Er kann auf Grund der Kenntnis der Löslichkeiten berechnet oder besser empirisch bestimmt werden.

Das Beispiel KClO_4 eignet sich, wie die Löslichkeitsbestimmungen ergaben, besonders gut zur Anwendung dieser gravimetrischen Bestimmungsmethode mit Hilfe eines Addenden. Die erzielte Genauigkeit erreicht, ja in vielen Fällen überschreitet sie sogar die der klassischen Überchlorsäuremethode. Zudem ist die Zeit- und Arbeitsersparnis eine recht bemerkenswerte.

Die für den Fall KClO_4 skizzierten Grundlagen zur Ausarbeitung von gravimetrischen Bestimmungen mit einem Addenden dürften sicher auch noch auf andere Fälle mit Erfolg anwendbar sein.

Die Löslichkeit von Kaliumperchlorat ist so hoch (1,7 g KClO_4 in 100 g Wasser bei 20°¹⁾), daß ein Arbeiten in rein wäßriger Lösung ausgeschlossen ist. Sie kann aber durch Überchlorsäure, Natriumperchlorat oder andere leichtlösliche Perchlorate wesentlich erniedrigt werden. Wir haben einige diesbezügliche Löslichkeitsbestimmungen (s. unten) durchgeführt, um die Angaben der Literatur zu ergänzen.

Weiterhin ist aber erforderlich, daß in diesen konzentrierten Perchlorsäure-bzw. Natriumperchloratlösungen das sich durch doppelte Umsetzung bildende Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat und alle die Kaliumsalze begleitenden Salze in Lösung bleiben können. Wohl sind Calcium- oder Magnesiumperchlorat usw. sehr leicht löslich, man muß aber bedenken, daß durch Umsetzung, z. B. von Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat mit Natriumperchlorat nicht unbeträchtliche Mengen von Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat entstehen. Aus diesen Gründen ist die Kenntnis der Löslichkeit des Natriumchlorids und Natriumsulfats in konzentrierten Lösungen von Natriumperchlorat wesentlich. Auch solche Bestimmungen sind durchgeführt worden und haben ergeben, daß die Lös-

lichkeit der Natriumsalze in konzentrierten Natriumperchloratlösungen überraschend hoch ist und in sehr konzentrierten Natriumperchloratlösungen, oberhalb etwa 30% Natriumperchlorat, nur noch wenig abnimmt. Beim Natriumsulfat muß berücksichtigt werden, daß der Übergang von Glaubersalz in wasserfreies Natriumsulfat für jede Temperatur bei einer bestimmten Natriumperchloratkonzentration eintritt. Dies ist mit einer merklichen Veränderung der Löslichkeit verknüpft. Beim Kaliumperchlorat fällt die Löslichkeit, bezogen auf dieselbe Wassermenge, mit steigender Natriumperchloratkonzentration oberhalb 25% NaClO_4 nicht mehr ab. Die Löslichkeit des Kaliumperchlorats bleibt in diesen Natriumperchloratlösungen noch so hoch (größenordnungsmäßig 0,4 g KClO_4 auf 100 g Wasser), daß eine genaue Bestimmung des Kaliums so auch noch nicht durchführbar ist. Man kann den Löslichkeitsfehler weiter verkleinern, wenn man die in Frage kommenden Lösungen vorher mit Kaliumperchlorat sättigt. Eine vollständige Sättigung der Natriumperchloratlösung hat aber den Nachteil, daß jede kleine Temperaturniedrigung zu einem Auskristallisieren von Kaliumperchlorat führt. Es ist daher vorzuziehen, Lösungen herzustellen, die an Kaliumperchlorat nicht ganz gesättigt sind.

Es erscheint weiterhin untnlich, die Lösung des zu analysierenden Kaliumsalzes mit Kaliumperchlorat zu sättigen, da die verschiedenen Konzentrationen der Kaliumsalze in den Lösungen wechselnde und unbekannte Kaliumperchloratkonzentrationen bedingen. Es ist daher besser, die Kaliumsalzlösung an Perchlorat ungesättigt zu lassen und den dadurch entstehenden Fehler der Korrektur vorzubehalten.

Das Prinzip der Arbeitsweise ist also folgendes: Man nimmt eine konzentrierte Natriumperchloratlösung, die an Kaliumperchlorat nicht voll gesättigt ist und setzt dieser die Lösung des Kaliumsalzes zu. Hierdurch wird eine zusätzliche Wassermenge dem Natriumperchlorat zugeführt, die aber in Anbetracht der angewandten hohen Konzentration an Natriumperchlorat, bezogen auf dieselbe Wassermenge, keine Änderung der Kaliumperchloratlöslichkeit mehr bedingt. Die Menge an Kaliumperchlorat, die durch diese nicht volle Sättigung insgesamt in Lösung bleibt, wird auf empirischem Wege ermittelt. Man macht mit chemisch reinem Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat unter denselben Bedingungen, unter denen späterhin die Analysen auszuführen sind, eine Kaliumbestimmung. Das gefundene Mindergewicht an Kaliumperchlorat ist ein Addend, der bei gleicher Arbeitsweise allein bei den Analysen gefundenen Gewichten an Kaliumperchlorat zuzuzählen ist.

Der Addend ist bedingt einmal durch die zugesetzte Wassermenge der Kaliumsalzlösung, die die Menge des Wassers der Natriumperchloratlösung um etwa 10 cm³ vermehrt. Da aber durch die Verdünnung eine Änderung der Löslichkeit nicht eintritt, so ist die in Lösung bleibende Menge KClO_4 ungefähr gleich der gefundenen Löslichkeit des KClO_4 in den angewandten NaClO_4 -Lösungen, bezogen auf 100 H₂O (s. S. 584). Dann kommt noch hinzu die sehr kleine Menge, die durch die geringe Untersättigung der Natriumperchloratlösung selbst be-

¹⁾ Fr. Flöttmann, Ztschr. analyt. Chem. 73, 19 [1928].

dingt ist. Der Addend ist von der Anwesenheit fremder Stoffe in der Natriumperchloratlösung erfreulicherweise wenig abhängig. Dagegen hängt er naturgemäß von der Temperatur ab.

Durch diese Maßnahmen, die sich aus der Beherrschung der Löslichkeiten der in Frage kommenden Salze in den konzentrierten Natriumperchloratlösungen ergeben, läßt sich die von F. Crotogino²⁾ vorgeschlagene Schnellbestimmung des Kaliums als Perchlorat durch Verwendung von konzentrierten Natriumperchloratlösungen so verbessern und ausgestalten, daß man eine sehr genaue Kaliumbestimmung erzielen kann.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung der Natriumperchloratlösung.

In 606 g Wasser werden etwa 16 g KClO_4 bei 50° gelöst und dann 344,6 g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eingetragen. Das warme Lösen hat den Zweck, zu vermeiden, daß die Temperatur durch die stark negative Lösungswärme des Natriumperchlorats unter 20° fällt. Die Lösung wird dann auf genau 20° abgekühlt und mindestens 2 h stehen gelassen, damit alles überschüssige Kaliumperchlorat auskristallisiert. Dann filtriert man bei genau 20° und verdünnt mit 50 cm³ Wasser. Diese Methode der Herstellung der Lösung hat mehrere Vorteile. Zunächst ist sie unabhängig von einer schwankenden Verunreinigung des Natriumperchlorates an Kaliumperchlorat, da man ja über eine bei 20° gesättigte Lösung an Kaliumperchlorat geht; weiter ist durch die Zugabe einer bestimmten Wassermenge die Untersättigung sehr genau reproduzierbar und die Addenden verschiedener Ansätze der Lösung daher nahe gleich. Die Lösung darf nicht längere Zeit unter 18° aufbewahrt werden, da sonst Kaliumperchlorat auskristallisiert.

2. Ausführung der Analyse.

20 g Kalisalz — die Einwaage spielt für die Genauigkeit der Methode keine große Rolle — werden wie üblich mit 25 cm³ etwa 25%iger Salzsäure gelöst und auf 250 cm³ aufgefüllt. 50 cm³ Natriumperchloratlösung werden in einem 250 cm³ fassenden Becherglas in einem auf 20° eingestellten Wasserbad (Thermostaten) mechanisch mit einem einfachen Rührer (schräg abgebogener Glasstab) mit etwa 300—400 Touren/min gerührt. Zu dieser Lösung läßt man 10 cm³ der abfiltrierten Kalisalzlösung (20°) aus der Pipette zufließen³⁾ und setzt die Rührung mindestens 10 min fort. Man filtriert den sehr gleichmäßigen und gut kristallinen Niederschlag durch einen Filtertiegel, saugt scharf ab und wäscht mit etwa 20 bis 30 cm³ 1% Überchlorsäure enthaltendem Alkohol aus und mit wenig reinem Alkohol nach, trocknet und wägt. Zu dem gefundenen Gewicht des Niederschlags an Perchlorat wird der Addend für die Korrektur hinzugezählt. Dieser Addend ist mittels reinen, sorgfältig getrockneten Kaliumchlorids oder Sulfats für jede neue Natriumperchloratlösung gleicherart empirisch zu bestimmen. Die Genauigkeit der Analysen beträgt ungefähr $\pm 0,05\%$ KCl und ist nur abhängig von der Genauigkeit der Temperaturinstellung.

Um den Temperaturkoeffizienten des Addenden einigermaßen zu kennen, ist dieser mit derselben Lösung bestimmt worden bei

	16,8°	20°	25°
Gefunden wurden	0,0044 g	0,0347 g	0,0730 g KClO_4

Daraus ergibt sich, daß über 20° ein Anstieg der Temperatur von 0,1° ein Weniger von rund 0,0008 g KClO_4 oder etwa 0,03% K bewirkt, unter 20° ein entsprechendes Mehr.

Man kann ebensogut mit 5 oder 25 cm³ Kaliumsalzlösung arbeiten, man hat dann zweckmäßigerweise 25 bzw. 100 cm³ Natriumperchloratlösung vorzulegen. Der ebenso bestimmte Addend beträgt bei 5 cm³ etwa 0,012, bei 25 cm³ 0,082 g. Es

²⁾ Ber-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, VII. Aufl. I, 1030, 1031; VIII. Aufl. II₁, 852. Kali 8, 332/4 [1914]; 10, 262 [1916]. Die Methode von Crotogino hat sich nicht eingebürgert, weil die Fehler zu groß sind. Sie betragen nach unseren praktischen Erfahrungen und nach den nunmehr leicht durchführbaren Berechnungen etwa 5% KCl.

³⁾ Bei umgekehrtem Arbeiten ist der KClO_4 -Niederschlag bei Anwesenheit von SO_4 nicht genügend SO_4 -frei.

genügt auch, das Becherglas mit der Hand zu schütteln, die Kristallisationszeit ist etwas länger; man muß vor dem Filtrieren mindestens 20 min warten. Es ist gleichgültig, ob man Chloride oder Sulfate analysiert. Bei letzteren kann man im Perchloratniederschlag Spuren an Sulfat nachweisen. Es ist auch gleichgültig, ob man das Kalisalz in Wasser, falls es in diesem glatt löslich ist, in Salzsäure oder Schwefelsäure löst. Durch den Säurezusatz wird die Löslichkeit des Kaliumperchlorates nur wenig kleiner, der Addend wird daher ebenfalls kleiner. Ebensogut kann man statt einer 30%igen auch 40- oder 50%ige NaClO_4 -Lösungen benutzen. Die 30%ige Lösung ist gewählt worden, da ihre Konzentration bei Zusatz der Kalisalzlösung noch über 25% bleibt, andererseits, weil es für das Inlösungsbleiben des NaCl und Na_2SO_4 günstiger ist, mit einer verdünnteren Lösung zu arbeiten.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse mit denen der klassischen Überchlorsäuremethode ist zu berücksichtigen, daß mit dieser bei sulfathaltigen Salzen durch das Mitreißen von K_2SO_4 im BaSO_4 -Niederschlag zu wenig Kalium (0,15—0,25% K) gefunden wird. Bei NaCl-haltigen Salzen dagegen ergibt sich bei nicht sehr aufmerksamer Arbeit leicht ein zu hoher Wert.

Um einwandfreie, von der Überchlorsäuremethode unabhängige Vergleichsanalysen mit den verschiedensten Salzmischungen zu haben, wurden synthetische Salzmischungen mit genau eingewogenen Mengen von analysenreinem KCl bzw. K_2SO_4 hergestellt.

1. 15,0 g KCl, 5,0 g NaCl:

Gefunden	2,7883 g KClO_4	74,75% KCl
+ Addenden	2,7910 „ „	74,81 „ „
Berechnet	2,7875 g KClO_4	74,72% KCl

2. 10,0 g K_2SO_4 , 10,0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden	1,6043 g KClO_4	50,24% K_2SO_4
+ Addenden	1,6029 „ „	50,21 „ „
Berechnet	1,5944 g KClO_4	50,00% K_2SO_4

3. 6,0 g KCl, 8,0 g NaCl, 6,0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden	1,1213 g KClO_4	30,05% KCl
+ Addenden	1,1228 „ „	30,09 „ „
Berechnet	1,1150 g KClO_4	29,90% KCl

Das Prinzip dieser Analysenmethode ist nicht auf die Anwendung von NaClO_4 beschränkt. Man kann ebensogut z. B. eine Überchlorsäurelösung anwenden. So gab eine 40%ige Überchlorsäure, von der 20 cm³ mit 5 cm³ Kaliumsulfatlösung versetzt wurden, einen Addenden der Größenordnung von 0,007 g KClO_4 .

3. Löslichkeitsbestimmungen.

Die folgenden Bestimmungen der Löslichkeiten der einzelnen Salze sind nur roh in drei verschiedenen Natriumperchloratlösungen durchgeführt worden, um den Gang der Löslichkeiten ungefähr zu kennen⁴⁾.

Gehalt an NaClO_4

der Lösung	20%	30%	50%
	Gramm in 100 g H_2O		
NaClO_4	25,0	42,9	100,0
20° NaCl	29,0	24,0	13,0
Na_2SO_4	10,5	8,0	4,0
KClO_4	0,435	0,373	0,434
25° NaCl	29,0	24,2	13,0
Na_2SO_4	18,2	14,5	4,0
KClO_4	0,511	0,468	0,502

⁴⁾ Diese Zahlen ergänzen in befriedigender Übereinstimmung die Zahlen aus der Literatur:

$\text{NaClO}_4 + \text{KClO}_4$, 25°: R. M. Bozorth, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2654/55 [1923]. Die Zahlen von E. Corneu u. H. Hering,

Caliche 9, 9—17 [1927], sind durch Rechenfehler entstellt.

$\text{NaCl} + \text{NaClO}_4$: E. Corneu u. J. Dickey, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1555 [1927]; Caliche 8, 99—107 [1926]; Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1017 [1927].

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaClO}_4$: F. A. Freeth, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 480 [1924].

4. Beleganalysen.

Aus den nachfolgenden Zahlen ergibt sich die Genauigkeit der Methode, einmal aus der geringen Streuung der Einzelbestimmungen (die maximalen Streuungen vom Mittel sind mit angegeben), weiter aus der Gleichheit der mit KCl bzw. K_2SO_4 gefundenen Addenden.

KCl zur Analyse (0,38% H_2O), für 0,8 g Einwaage.

Ber.: 1,4778 g $KClO_4$.

Gef.: Mittel, 2 Best., $1,4467 \pm 0,0002$ g $KClO_4$; Addend 0,03105.

Neue $NaClO_4$ -Lösung:

Gef.: Mittel, 4 Best., $1,4431 \pm 0,0007$ g $KClO_4$; Addend 0,0347.

K_2SO_4 zur Analyse (0,11% H_2O). Ber.: 1,2679 g $KClO_4$.

Gef.: Mittel, 3 Best., $1,2332 \pm 0,0006$ g $KClO_4$; Addend 0,0347.

KCl , 25 u. 100 cm³ $NaClO_4$ -Lösung, 30%ig. Ber.: 3,7165 g $KClO_4$.

Gef.: Mittel, 6 Best., $3,6350 \pm 0,0022$ g $KClO_4$; Addend 0,0815.

K_2SO_4 , 25 u. 100 cm³ $NaClO_4$ -Lösung, 30%ig. Ber.: 3,1888 g $KClO_4$.

Gef.: Mittel, 6 Best., $3,1037 \pm 0,0016$ g $KClO_4$; Addend 0,0851.

Die folgenden Analysen sind mit verschiedenen Mengen $NaClO_4$ -Lösung, 30%ig, ausgeführt.

Kalisalzlösung	5 cm ³
$NaClO_4$ -Lösung	25 „
Kainit 302 . . .	Mittel, 2 Best., 15,07% $K_2O \pm 0,01\%$
Kalimagnesia 582 . . .	„ 4 „ 27,77 „ „ $\pm 0,05$ „
Chlorkalium 1479 . . .	„ 6 „ 80,93 „ „ $\pm 0,04$ „
Kalisalzlösung	25 cm ³
$NaClO_4$ -Lösung	100 „
Kainit 302 . . .	Mittel, 2 Best., 15,03% $K_2O \pm 0,01\%$
Kalimagnesia 582 . . .	„ 2 „ 27,71 „ „ $\pm 0,01$ „
Chlorkalium 1479 . . .	„ 2 „ 80,95 „ „ $\pm 0,01$ „
Kalisalzlösung	10 cm ³
$NaClO_4$ -Lösung	50 „
Düngesalz 5210 . . .	Mittel, 3 Best., 23,18% $K_2O \pm 0,02\%$
„ 5207 . . .	„ 3 „ 21,23 „ „ $\pm 0,04$ „
„ 5208 . . .	„ 3 „ 21,09 „ „ $\pm 0,02$ „
„ 5260 . . .	„ 2 „ 41,72 „ „ $\pm 0,01$ „

Diese Methode der Schnellbestimmung des Kaliums ermöglicht es, z. B. auch in nassen Gemischen, die nur aus Kalium- und Natriumchlorid bestehen, schnell das Verhältnis der beiden Chloride zu bestimmen. Man nimmt eine Probe des Salzes — ein Wägen ist, wenn man lediglich das Mengenverhältnis bestimmen will, nicht erforderlich —, löst sie, bestimmt in einem aliquoten Teil das Kalium, in einem anderen maßanalytisch das Chlor. Die Berechnung ist einfach: Aus dem Gewicht des $KClO_4$ -Niederschlages (+ Addend) folgt das Gewicht k des Kaliumchlorides. Der Chlorgehalt, bezogen auf dieselbe Menge Lösung, die zur K-Bestimmung genommen wurde, sei m cm³ n/10 $AgNO_3$; dann ist $g NaCl n = \left(\frac{m}{10000} \cdot \frac{k}{KClO_4} \right) NaCl$

und $\% KCl = \frac{k}{n+k} 100$ des trockenen Gemisches. Wägt man die genommene Salzprobe, so kann man auch den Wassergehalt berechnen.

Ist im Gemisch ein kleiner konstanter und bekannter $MgCl_2$ -Gehalt enthalten, so kann dieser durch eine Korrektur berücksichtigt werden, am einfachsten so, daß man von den verbrauchten Kubikzentimetern $AgNO_3$ -Lösung einen bestimmten Hunderterteil in Abzug bringt.

5. Für grobe Analysen im Bergwerk

z. B. läßt sich die beschriebene Bestimmungsmethode des Kaliums noch weiter vereinfachen. Man filtriert den Niederschlag durch eine mit einem Filter versehene Pipette und mißt das Volumen des Niederschlages im Rohr. Es fällt dann der Zeitaufwand für das Trocknen und Wägen des Niederschlages weg.

Zu diesen Versuchen kann eine Pipette, wie sie in Abb. 1 gezeichnet ist, benutzt werden.

Die Pipette hat an ihrem Auslauf ein Filter, Glaskugel mit Asbest oder besser ein mit Bakelit eingekittetes Fritteplättchen. Das kalibrierte Auslaufrohr ist mit einer Teilung versehen. Man schließt den Auslauf mit einem Stückchen Gummischlauch, pipettiert 50 cm³ der Natriumperchloratlösung ein, deren Addend für die Arbeitstemperatur bekannt ist. Hat das Bergwerk z. B. 28°, so wird man die Perchloratlösung z. B. bei 25° wie beschrieben herstellen und den Addenden für 28° bestimmen. Dann läßt man 10 cm³ der Kalisalzlösung einfließen, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt mindestens 10 min bei konstanter Temperatur. Vom Kalisalz werden 8 g, bei hochprozentigen, über etwa 60%igen Salzen 4 g eingewogen, gelöst und auf 100 cm³ verdünnt.

Nach beendetem Schütteln läßt man den Niederschlag sich sammeln und saugt ihn dann scharf ab. Man kann sich hierzu einer passenden kleinen Handpumpe mit einer Vorlage bedienen. Ist der Niederschlag möglichst trocken, so preßt man ihn unter weiterem Saugen mit einem in das kalibrierte Rohr gut passenden, scharf abgeschnittenen Glasstab zusammen. Bei einiger Übung ist das Zusammenpressen recht gleichmäßig, auf etwa 0,1 bis 0,2 mm.

Bei einem Ablesungsfehler von im Mittel 0,15 mm ist man in der Lage, eine Kaliumbestimmung in einem 4,6-mm-Rohr auf 1,7 mg KCl , in einem 3-mm-Rohr auf 1 mg KCl genau auszuführen.

Hingewiesen sei noch darauf, daß man zur gesamten, in Millimeter abgelesenen Schichthöhe ein $KClO_4$ -Volumen bzw. eine Schichthöhe zu addieren hat, die dem Addenden der $NaClO_4$ -Lösung entspricht. Für in Millimeter geteilte kalibrierte Rohre können Tabellen zur direkten Ablesung der Prozent KCl oder Prozent K_2O berechnet werden. Bei größerer Erfahrung wird man aber empirisch geteilte Rohre wählen, an denen die Prozentzahlen für eine bestimmte Einwaage direkt ablesbar sind.

6. Das Lösen von kieseritischen und langbeinitischen Salzen in der üblichen Weise ist sehr schwierig, man muß mit Wasser oder verdünnter Salzsäure 30 min bis 1 h kochen. Mit starker Natronlauge kann man den Aufschluß in wenigen Minuten bewerkstelligen.

Man arbeitet wie folgt: 8 g Salz werden mit 30 cm³ Wasser und 4 g (bei reinem Kieserit 6 g) festem Ätznatron vorsichtig bis zum Sieden erhitzt und etwa 2 Minuten gekocht. Man löst nach dem Abkühlen mit 20 (bzw. 30) cm³ 25%iger Salzsäure, erwärmt, wenn die Auflösung zu langsam erfolgt, kühl wieder ab und füllt auf 100 cm³ auf. Der hohe Kochsalzgehalt stört bei der Schnellbestimmung des Kaliums gar nicht.

Man kann zur Bestimmung des Magnesiums ganz analog mit einer gemessenen Menge einer 2 n $NaOH$ aufschließen und den Überschuß an Lauge in einem aliquoten Teil des Filtrates titrieren. Bei größerem Gehalt an Calciumsalzen findet man naturgemäß zuviel Magnesium.

7. Die Bestimmung des Kaliums in ammoniakhaltigen Kalisalzen z. B. Mischdüngern.

Von Anionen stört keines der üblichen diese vereinfachte Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von den Kationen stören nur das Ammonium und seine Homologen, ferner Rubidium und Caesium, die aber mit Ausnahme des ersteren kaum in Frage kommen.

Versuche, das Ammoniak z. B. aus Mischdüngern direkt durch Erhitzen auszutreiben, haben ergeben, daß in einzelnen Fällen, insbesondere bei nitrathaltigen Düngern, die so zusammengesetzt sind, daß sie beim Erhitzen auf etwa 400° nicht schmelzen, die Beseitigung des NH_3 leicht gelingt. In vielen anderen Fällen dagegen, insbesondere bei ammonophosphathaltigen Mischungen schmilzt die Masse und das NH_3 ist in einer angemessenen Zeit nicht zu entfernen. Zusätze an CaO oder $Ca(NO_3)_2$ beseitigen diese Mißstände auch nicht ganz.

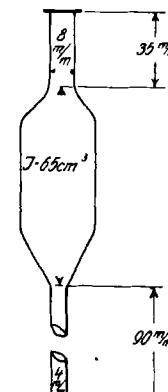


Abb. 1.

Durch Kochen mit Natronlauge läßt sich das Ammoniak leicht austreiben. Die allerletzten Spuren an Ammoniak verursachen, auch wenn sie zurückbleiben, keinen sehr großen Fehler, da das Ammoniumperchlorat in Wasser leicht löslich ist (etwa 20%) und daher nur in beschränktem Umfange mit dem Kaliumperchlorat isomorph auskristallisiert. Man kann annehmen, daß aus äquimolaren Mischungen von K und NH₄ bei der angewandten Arbeitsweise nur etwa 1/10 des Ammoniaks in den Niederschlag geht. Das Kochen des Salzes mit Natronlauge geschieht wie unter 6. beschrieben, man muß es aber bis zum Verschwinden des NH₃-Geruches (etwa 45 min) fortsetzen. Dann verfährt man nach 6. und 2.

Es ist weiter gefunden worden, daß man aus dem gemischten (K, NH₄)ClO₄-Niederschlag das Ammoniumperchlorat durch Erhitzen auf 380 bis 450° quantitativ entfernen kann. Man kann den abgesaugten Niederschlag feucht in den auf obige Temperatur angewärmten Ofen stellen. Man benutzt Porzellanfilteriegel A₂ der Porzellan-Manufaktur. In etwa 20 bis 30 min ist alles NH₃ verschwunden. Eine Reduktion von KClO₄ zu KCl tritt nicht ein. Man kann sich dessen leicht dadurch vergewissern, daß man einen Teil des fertig gewogenen Niederschlages löst und mit AgNO₃ prüft. Beim Glühen der Niederschläge ist Vorsicht am Platze. Organische Substanzen dürfen nicht zugegen sein. Auch wird man NH₄ClO₄-reiche Fällungen nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erhitzen, denn Explosionen sind nicht ausgeschlossen. Diese Methode erlaubt es, in einem beliebigen Mischdünger auch in Anwesenheit von NH₄ das Kalium schnell und genau zu bestimmen⁵⁾. Man verfährt so, daß man 20 g Mischdünger z. B. mit 25 cm³ 25%iger Salzsäure kochend löst, abkühlen läßt, auf 250 cm³ auffüllt und einen aliquoten Teil abfiltriert. Man verfährt dann nach 2. Bleibt eine größere Menge des Mischdüngers ungelöst, so ist für deren Volumen eine Volumenkorrektur anzubringen.

⁵⁾ Die Methode ist m. E. noch einfacher als die von C. Krügel u. A. Retter (Ztschr. analyt. Chem. 96, 314 [1934]) beschriebene interessante Methode, oder auch einfacher als die Titration des Ammoniaks im Perchloratniederschlag mit Formaldehyd (S. 317).

Beleganalysen.

1. Wegkochen des NH₃ mit Natronlauge.

Mischungen von 10 g KCl + 10 g (NH₄)₂SO₄ ad 250 cm³, davon 10 cm³ zur Analyse.

Gef. 0,7044 g KClO₄, Addend 0,0335. Gef. 26,09% K. Ber. 26,12% K.
" 0,7053 " 0,0335. " 26,12 " " 26,12 "
" 0,7039 " 0,0335. " 26,07 " " 26,12 "

Mischungen von 10 g K₂SO₄ + 10 g (NH₄)₂SO₄ ad 250 cm³, davon 10 cm³ zur Analyse.

Gef. 0,5984 g KClO₄, Addend 0,0335. Gef. 22,34% K. Ber. 22,41% K.
" 0,5990 " 0,0335. " 22,36 " " 22,41 "
" 0,5990 " 0,0335. " 22,36 " " 22,41 "

Mischdünger,

synthetisch zusammengesetzt mit: 6,4 g Ammonsuperphosphat, 2,4 g Ammoniumsulfat, 4,3 g Kaliumnitrat, 0,5 g Kaliumsulfat und 6,4 g Gips.

Gef.: 0,2406 g KClO₄, Addend 0,0336 = 0,2742 g KClO₄, entsprechend 9,69% K — 0,24 Volumkorrektur = 9,45% K. Ber.: 9,43% K.

2. Erhitzen des (K, NH₄)ClO₄-Niederschlages.

Angewandt 10 g KCl + 10 g (NH₄)₂SO₄ mit 25 cm³ 25%iger Salzsäure ad 250 cm³, davon je 10 cm³ erhalten, getrocknet bei 140° 0,7544 g. Je eine halbe Stunde bei

369°	0,7243 g	Gef.: 26,13% K
369°	0,7133 g	Ber.: 26,12% K
382°	0,7087 g	
395°	0,7067 g, Addend 0,0325	
500°	0,6971 g	

Aus diesen Zahlen folgt, daß man beim Erhitzen des Niederschlages unter 500° bleiben muß, denn bei 500° tritt bereits eine Dissoziation des KClO₄ ein.

Mischdünger I.

20 g ad 250 cm³, davon 10 cm³. Gef.: 0,1413 g KClO₄, Addend 0,0325 = 0,1738 g KClO₄, entsprechend 6,14% K — 0,16% Volumkorrektur = 5,98% K; nach der Überchlorsäuremethode 6,06% K.

Mischdünger II.

20 g ad 250 cm³, davon 10 cm³. Gef.: 0,1247 g KClO₄, Addend 0,0325 = 0,1572 g KClO₄, entsprechend 5,56% K — 0,16% Volumkorrektur = 5,40% K; nach der Überchlorsäuremethode 5,56% K. [A. 75.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

17. Hauptversammlung, 6. bis 8. Juli, im physikalischen Institut der Universität Göttingen.

Vorsitz: Dr. G. Masing, Berlin.

Auf Anregung von Prof. Eucken konnte die Gesellschaft ihre Mitglieder diesmal in die altberühmte Pflegestätte deutscher Metallkunde berufen. In großer Zahl scharten sie sich wieder einmal um ihren Altmeister, Geheimrat Tammann, der durch eine dankbar aufgenommene Einladung auf den „Rohns“ der Tagung einen freundlichen Auftakt gab, weiterhin allen Vorträgen beiwohnte und nicht nur mit seiner Person, sondern auch mit seinem Lebenswerk und seiner ganzen Schule den Veranstaltungen ihr besonderes Gepräge gab. Mehr als je wurde auf dieser Tagung deutlich, was die deutsche Metallforschung in allen ihren Zweigen Tammann unmittelbar und mittelbar verdankt.

In der Eröffnungsansprache konnte der Vorsitzende mitteilen, daß Dr. W. Köster als Ordinarius nach Stuttgart an ein neues Institut für angewandte Metallkunde berufen sei, um dort zusammen mit den Proff. Glocker und Grube die Wiedererrichtung und Leitung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung zu übernehmen.

Folgende Kundgebung wurde beschlossen, die durch die Reichsgemeinschaft der technisch-wissenschaftlichen Arbeit an die zuständigen Stellen weitergeleitet wird:

„Es ist unser deutsches Schicksal, uns in der Welt durch den Vorsprung des technischen Könnens materiell behaupten zu müssen. Die schwierige Lage unseres Außenhandels und die Mißgunst des Auslandes machen es heute doppelt notwendig, daß die deutsche Technik an der Spitze der Entwicklung mar-

schiert, denn nur das zwingt das Ausland, unsere technischen Produkte zu beziehen.

Wir Vertreter der deutschen Metallkunde sind deshalb entschlossen, im Rahmen unseres Arbeitsgebietes mit aller Anstrengung alle unsere Kräfte für die Entwicklung unserer Technik und damit im Dienste des Vaterlandes einzusetzen.

Wir sind uns hierbei tief innerlich bewußt, daß eine hohe Blüte der deutschen Wissenschaft, die wir auch nicht einen Tag entbehren können, die Voraussetzung der technischen Entwicklung, ja des Bestehens der Technik ist.

Der Dienst an der deutschen Technik verlangt deshalb von uns gebieterisch, daß wir in erster Linie ihre schöpferische Grundlage, d. h. die Wissenschaft, pflegen. Ohne Wissenschaft keine Technik, ohne Technik keine Arbeit!

Die verstärkte Förderung der Wissenschaft ist heute nicht eine Angelegenheit idealer Kulturziele, sondern eine Lebensnotwendigkeit des deutschen Volkes, einfach eine Voraussetzung seines Bestehens geworden. Das Ausland arbeitet fieberhaft in derselben Richtung. Wehe, wenn es uns überholt!

Wir bitten deshalb die Reichsregierung, unsern Dienst am deutschen Volke dadurch fördern zu wollen, daß sie die wissenschaftliche Ausbildung und Forschung an Universitäten, Technischen Hochschulen und Forschungseinstituten zum Nutzen der Technik auf das energischste, noch mehr als es früher nötig erschien, stützt.“

Der Rektor der Universität Göttingen, Prof. Neumann, versicherte in seiner Begrüßungsansprache, daß die Metallkunde auch in Göttingen nach wie vor im Sinne ihres erfolgreichen Führers Tammann besonders gepflegt werden würde. —

Prof. Matschoss, Berlin, stellte namens des Vereins Deutscher Ingenieure die Leistungen der Metallkunde in den größeren Rahmen deutschen Ingenieurwesens und setzte sich für ungehinderte Zusammenarbeit zwischen Forschung und