

Diese Volumenvergrößerung des Nebels wird noch verstärkt, wenn dem Schwelsatz leicht sublimierende Salze, in erster Linie Chlorammonium, zugesetzt werden. Letzteres Salz wirkt stark flammendämpfend. Besonders bei Farbstoffen wird die Größe der bunten Nebelwolke durch diesen Zusatz wesentlich erhöht (Augmentator).

Die erforderliche Mengenverteilung von Oxydator, Oxydand, Distanzierungsmittel, Dämpfungsmittel und Augmentator ist für jeden zu verschwelenden Körper verschieden und ist wesentlich für die zu erzielenden Wirkungen. Da es ein Spiel mit 6 Varianten ist, führen oft nur viele Versuche zum Ziel.

Verschwert können alle Körper werden, die ohne Zersetzung verdampfbar oder sublimierbar sind.

Als Beispiel sei die Vernebelung von Naphthalin angeführt:

Oxydator	10 g	KClO ₃ .
Oxydand.....	1,5 g	Milchzucker.
Distanzierungsmittel ..	8 g	Kieselgur.
Dämpfungsmittel	10 g	Oxalsäure.
Nebelstoff	6 g	Naphthalin.

Praktisch durchgeführt wurde die Verschwelung bei: aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Vaseline und Paraffin, Halogenkohlenwasserstoffen der aliphatischen und aromatischen Reihe, z. B. Hexachloräthan und Paradichlorbenzol, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Phenolen, z. B. Trioxymethylen, Glycerin, Phenol, Campher, Nitroverbindungen, z. B. Paranitranilin, Pikrinsäure, Aminoverbindungen und organischen Basen, z. B. Anilin, Dimethylanilin, Nicotin, Paraoxychinolin, Indigo, Carbonsäuren, z. B. Benzoesäure, Phthalsäure.

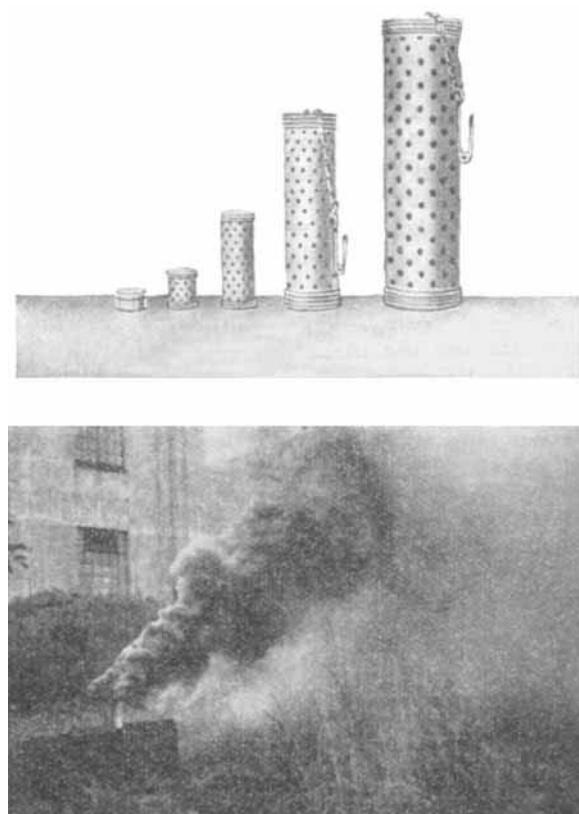
Praktische Verwendung haben in erster Linie Paraffine und Wachse gefunden, die als Frostschutzmittel empfohlen werden, weiterhin Farbstoffe zur Herstellung von Tagesfeuerwerk und optischen Signalen, während die Nebel von Nicotin, Paradichlorbenzol, Naphthalin usw. für die Schädlingsbekämpfung benutzt werden.

Dem Wissenschaftler gibt dies Verfahren die Möglichkeit, eine Reihe von Stoffen im Aerosolzustande zu untersuchen.

Für den Experimentalunterricht gibt die Verschwelung von Nebelstoffen, Farbstoffen, Duftstoffen und Reizstoffen

eine wirksame und anschauliche Demonstrationsmöglichkeit.

Die Laborierung der zu verschwelenden Pulver, der sog. „Schwelsätze“, geschieht in schlanken Kerzen, die perforiert sind und deren größter Durchmesser erfahrungsgemäß bei etwa 8 cm liegen darf, weil bei höherem Durch-



messer ein Teil der Stoffe zerstört wird und dadurch vor allem bei den Farbkerzen die Schönheit des Farbnebels leidet. Die Länge der Kerzen kann beliebig gewählt werden, in praxi geht sie bis zu 2 m. Zur Vergrößerung der Nebelleistung können die Kerzen bündelförmig angeordnet sein. Die Zündung erfolgt durch eine Streichfläche am oberen Ende der Kerze. Die Abbildungen zeigen die 5 im Handel befindlichen Kerzengrößen und eine Kerze Größe V in Tätigkeit.

[A. 131.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin).

Von Dr. A. WINKEL und Dipl.-Ing. H. MAAS.

(Eingeg. 25. September 1936.)

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums nach den bisher üblichen Verfahren ist noch nicht in jeder Beziehung befriedigend. Die Perchloratmethode liefert zwar gute Ergebnisse, ist aber sehr langwierig und zeitraubend¹⁾. Für Schnellbestimmungen sind schon eher die Methoden brauchbar, die auf der Fällung als Hexanitrokobaltat beruhen, insbes. muß hier die gasvolumetrische Bestimmung von Jander und Faber²⁾ hervorgehoben werden, bei welcher der als Doppelsalz $\text{Na}_3\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$ aus konz. Kochsalzlösung ausgefällte Niederschlag mit Ferrosulfat und Salzsäure umgesetzt und das sich bildende Stickoxydul volumetrisch gemessen wird. Die Brauchbarkeit der Me-

¹⁾ Vgl. jedoch hierzu die abgeänderte Methode von D'Ans und Kanakowsky, diese Ztschr. **47**, 583 [1934].

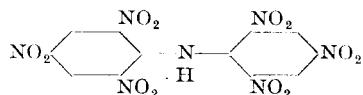
²⁾ Jander u. Faber, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 225 [1928], **181**, 189 [1929].

thode ist aber dadurch beeinträchtigt, daß einerseits das Fällungsmittel nicht sehr haltbar ist, und anderseits die Zusammensetzung des Niederschlags von der Konzentration des in Lösung vorhandenen Natriumsalzes abhängt. Nur unter den von Jander und Faber angegebenen Bedingungen dürften definiert zusammengesetzte Niederschläge erhalten sein³⁾.

Die Untersuchung schwerlöslicher Kaliumsalze organischer Säuren ergab nun, daß nur wenige für quantitative Bestimmungen geeignet sind, weil die Niederschläge noch zu löslich sind, oder weil andere Alkalien oder Erdalkalien mitgerissen und ausgefällt werden, und infolgedessen keine exakte Trennung erreicht werden kann.

³⁾ F. Alten, H. Weiland u. B. Kurmies, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **32**, 171 [1932].

Als außerordentlich geeignet erwies sich aber das Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin),



das mit Kalium, Rubidium und Caesium sehr schwer lösliche Salze bildet und von Poluektoff⁴⁾ als Mikronachweis auf Kalium empfohlen worden ist. Die Natrium-, Lithium-, Magnesium- und Calciumsalze sind leicht löslich. Das Ammoniumsalz, das unter dem Namen „Aurantia“ als Lederfarbstoff verwendet⁵⁾ wird, ist ebenfalls wesentlich leichter löslich als das Kaliumsalz⁶⁾. Das Dipikrylamin selbst ist in Wasser fast unlöslich. Da seine Salze hydrolytisch nicht gespalten sind, ist es zum mindesten als mittelstarke Säure anzusprechen.

Fällungsbedingungen.

Das reine Kaliumsalz des Dipikrylamins bildet je nach dem Grad des Verteilungszustandes hell bis dunkelrot gefärbte Niederschläge. Die Löslichkeit ist etwa 1 g in 1 l Wasser, und da nur ein Zehntel des Gewichts aus Kalium besteht, so ist die Löslichkeit an Kalium etwa gleich 1:10000. Die Normalität an Kaliumdipikrylaminat ist $\sim 2 \cdot 10^{-3}$. Diese Löslichkeit kann durch Überschüsse an K-Salzen oder durch Alkalidipikrylaminat stark herabgesetzt werden, so daß man für die Analyse mit einer entsprechend kleineren Löslichkeit rechnen kann. Die Niederschläge sind körnig-kristallin, ähnlich dem Kaliumperchloratniederschlag; das ermöglicht ein leichtes und schnelles Abfiltrieren und Auswaschen.

Gesättigte Lösungen von Natriumdipikrylaminat waren 0,15 normal; das Na-Salz ist also ~ 75 mal leichter löslich als das Kaliumsalz. Genauere Zahlen können wir hier nicht angeben, da die Natriumsalzlösungen leicht Übersättigung zeigen. Infolge der hohen Löslichkeit des Natriumsalzes ist bei Anwendung der unten angegebenen Analysenvorschriften ein Mitfallen leicht zu vermeiden. Da Ammoniumdipikrylaminat bei der Fällung leicht eingeschlossen wird, müssen Ammoniumsalze vor der Fällung entfernt werden. Magnesium- und Lithiumdipikrylaminat sind in Wasser derart leicht löslich, daß eine Mitfällung völlig ausgeschlossen ist. Für die Analyse verwandten wir daher meistens Magnesiumdipikrylaminat-Lösungen als Fällungsreagens.

Da die freie Säure Hexanitrodiphenylamin in Wasser fast unlöslich ist, darf die zu fällende Lösung nicht sauer reagieren. Aber auch zu starke alkalische Reaktion ist zu vermeiden, da sich die Dipikrylamine in starken Laugen zersetzen. Vor dem Fällen muß die Lösung mit Methylrot oder Methylorange als Indicator mit Natrium- oder Lithiumhydroxyd neutralisiert werden. In gefärbten oder getrübten Lösungen wird die neutrale Reaktion durch Zusatz von Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat oder Calciumcarbonat im Überschuß erreicht; der Überschuß muß natürlich abfiltriert werden. Will man die Filtration sparen, so kann auch Natriumbicarbonatlösung zum Neutralisieren hinzugegeben werden.

Die Kaliumdipikrylaminatfällung kann nach dem Abfiltrieren durch einstündiges Erhitzen auf 100° im Trockenschrank getrocknet werden; das genügt selbst dann, wenn große Mengen Niederschlag (~ 1 g) zu trocknen sind. Bei sehr hohem Erhitzen zerstellt sich allerdings das Salz und kann in der Flamme verpuffen. Bei der angegebenen Arbeitsweise lassen sich die Dipikrylamine jedoch völlig gefahrlos handhaben.

Analysenvorschrift und Beleganalysen.

Die Herstellung des Analysenreagens muß mit besonderer Sorgfalt geschehen. Das käufliche Ammonium-

⁴⁾ N. S. Poluektoff, Mikrochemie 14, 265 [1934].

⁵⁾ Wegen des Färbevermögens der Dipikrylaminsalze auf die menschliche Haut ist beim Arbeiten erhöhte Vorsicht anzuraten.

⁶⁾ H. Kast u. A. Langhans (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 14, 1 u. 25 [1919]) schlossen aus der Unlöslichkeit des Kalisalzes, daß das Dipikrylamin für die Kalibestimmung wahrscheinlich brauchbar sei. Weitere diesbezügliche Angaben haben wir aber nicht gefunden.

dipikrylaminat⁷⁾) wird in viel heißem Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Aus dieser Lösung wird die freie Säure mit verd. Schwefelsäure ausgefällt, abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Dann wird die gelbe freie Säure in wäßriger Aufschwemmung mit Magnesiumcarbonat auf dem Wasserbade erhitzt, die entstehende dunkelrote Lösung filtriert und mit konz. Natriumchlorid-Lösung in das Natriumsalz umgewandelt. 50 g des Na-Salzes wurden dann in 10 l Wasser gelöst. Beim mehrtagigen Stehen scheiden sich Flocken einer Verunreinigung ab, die abfiltriert werden. Dann wird die freie Säure nochmals mit Schwefelsäure ausgefällt, abfiltriert, bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gewaschen und mit Magnesiumcarbonat zum fertigen Fällungsreagens umgesetzt, das zweckmäßig auf etwa $\frac{n}{5} - \frac{n}{2}$ eingestellt wird⁸⁾.

Bei der Analyse reiner Kalisalze bringt man das Salz in einem Porzellanschälchen in Lösung und läßt das Fällungsreagens unter Umrühren mit einem Pistill hinzulaufen; der entstehende Niederschlag wird kräftig zerrieben. Es muß ein Überschuß von $\sim 25\%$ Magnesiumdipikrylaminat angewandt werden. Der Niederschlag wird sofort abfiltriert (Glasfrittentiegel G 4), mit wenig eisgekühltem dest. Wasser restlos übergeführt und einmal ausgewaschen, dann wird einige Male mit einer Kaliumdipikrylaminat-Lösung (0,5 g in 1 l Wasser) und zum Schluß noch einmal mit Eiswasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt und dann 1 h im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Die Analysen genauigkeit ist aus Tab. 1 zu ersehen; man findet nur Abweichungen von höchstens $+0,3\%$, berechnet auf 100% Kalisalz. Die Analysennummern 39 bis 41 und 43 zeigen diese Fehlgrenze.

Bei Anwesenheit von viel Natriumsalz werden die Alkalisalzlösungen im Becherglas zum Sieden erhitzen; dann wurde das Reagens hinzugefügt. Beim Abkühlen schied sich der Niederschlag in groben dunkelroten Kristallen ab. Zur völligen Abscheidung wurde das Becherglas in fließendem Wasser gekühlt, der Niederschlag konnte sofort abfiltriert

Nr.	Salz-zusammensetzung	Einwaage an Kalisalz	Ge-wogenes K-Dipikrylaminat	% des Soll-wertes	K ₂ O berech-net	K ₂ O ge-funden
39	100 % KCl	0,06555	0,41945	99,9 ^a	63,17	63,16
40	100 % KCl	0,07100	0,45425	99,9 ^a	63,17	63,15
41	100 % KCl	0,08650	0,55320	99,9 ^a	63,17	63,12
43	100 % KCl	0,07300	0,4658	99,7 ^a	63,17	62,98
67	{ 25,07 KCl 32,98 NaCl 41,95 MgSO ₄ · H ₂ O	0,09560	0,61065	99,8	15,83	15,79
68	{ 32,33 KCl 32,79 NaCl 34,88 MgSO ₄ · H ₂ O	0,09845	0,62795	99,7	20,41	20,35
76	{ 12,48 KCl 18,90 NaCl 68,62 MgSO ₄ · H ₂ O	0,08595	0,55055	100,1	7,89	7,90
77	{ 17,20 KCl 29,60 NaCl 53,20 MgSO ₄ · H ₂ O	0,08455	0,53870	99,5	10,86	10,81
81	{ 4,76 KCl 95,24 NaCl	0,08840	0,57890	102,3	3,01	3,08
74	100 % KH ₂ PO ₄	0,15435	0,54025	99,9	34,60	34,55
84	{ 34,27 KH ₂ PO ₄ 23,36 Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O 42,37 (NH ₄) ₂ HPO ₄	0,1568	0,54790	99,7	11,86	11,83

⁷⁾ Da die Zusammensetzung des käuflichen Ausgangsproduktes bisher sehr stark schwankt, muß man durch Änderung der Arbeitsweise dieser Tatsache Rechnung tragen.

⁸⁾ Das gebrauchte Reagens kann dadurch leicht wieder aufgearbeitet werden, daß man die in Aceton aufgelösten Niederschläge mit verd. Schwefelsäure zerstellt. Das ausfallende Dipikrylamin kann dann in der beschriebenen Weise in die Salzlösung umgewandelt werden. Durch diesen Wiedergewinnungsprozeß wird dazu noch das Reagens von Verunreinigungen befreit.

werden. Es wurde nur mit eisgekühltem Wasser ausgewaschen. In Tab. 1 zeigen die Nummern 67, 68, 76 und 77 die Ergebnisse an. Eine Fehlergrenze von $\pm 0,5\%$ des Sollwertes ist leicht einzuhalten.

Sulfate stören überhaupt nicht; nur eine sehr hohe NaCl-Konzentration wirkt störend (Nr. 81). Es wird dann offenbar Natriumdipikrylaminat mitgefällt. Um in solchen Fällen brauchbare Werte zu erhalten, muß man den Niederschlag unter Zugabe von neuem Fällungsreagens umfällen.

Alkaliphosphate stören nach den bisherigen Versuchen gleichfalls nicht. Nur darf man selbstverständlich nicht Magnesium oder Lithiumdipikrylaminatlösung als Fällungsreagens verwenden, sondern das Natriumsalz. Handelt es sich um primäre Phosphate, so muß Natriumbicarbonat bis zur völligen Neutralisation hinzugegeben werden. Nr. 74 und 84 erläutern die Kaliumbestimmung in reinem Monokaliumphosphat bzw. in einem kaliumhaltigen Gemisch von Alkaliphosphaten; diese Bestimmungen wurden ebenfalls so durchgeführt, daß die Natriumdipikrylaminat-Lösung zur heißen Kalisalzlösung hinzugegeben und dann abgekühlt wurde. Mit der Dipikrylaminatmethode ist es also möglich, nicht nur die üblichen Kalidüngesalze ohne weiteres zu analysieren, sondern wahrscheinlich auch die phosphathaltigen künstlichen Dünger⁹⁾.

Schnellbestimmung des Kaliums.

Die eben beschriebene gravimetrische Analysenmethode kann aber auch leicht zur Schnellbestimmung umgeändert werden. Die Fällung des Kaliumsalzes wird dabei in der gleichen Weise ausgeführt. Nach dem Abfiltrieren löst man den Niederschlag mit wenig Aceton vom Filter und erhält eine dunkelrot gefärbte Lösung des Kaliumdipikrylaminats. Auch andere organische Lösungsmittel, wie Äthylalkohol, lösen den Niederschlag leicht auf.

Die Färbung der Lösung ist zur colorimetrischen Bestimmung gut geeignet, jedoch kann man dann natürlich keine höhere Genauigkeit erreichen, als es die colorimetrische Meßapparatur gestattet. Auch polarographisch ist die Dipikrylaminkonzentration leicht zu bestimmen; doch dürfte nach dieser Methode kaum eine größere Genauigkeit als nach der colorimetrischen zu erreichen sein. Zur maßanalytischen Bestimmung des Dipikrylamins ist schon früher¹⁰⁾ die Reduktion mit Titanochlorid vorgeschlagen worden. Das Dipikrylamin wird dabei mit einem Überschuß von Titanochlorid versetzt und mit Ferriammoniumsulfatlösung und Rhodanid als Indicator zurücktitriert. Diese Titrationsmethode ist von uns bisher noch nicht auf die Kaliumbestimmung angewandt worden.

Am genauesten läßt sich nach unseren bisherigen Erfahrungen die Titration auf konduktometrischem Wege durchführen. Die Lösung des Kaliumdipikrylamins in Aceton wird so weit mit Wasser verdünnt, daß die Acetonkonzentration etwa 20—30% beträgt. Dann wird die Lösung mit $n/10$ Salzsäure oder $n/10$ Naphthalin- α -sulfonsäure titriert.

Trägt man die Leitfähigkeit¹¹⁾ der Lösung in beliebigen Einheiten als Ordinate gegen die hinzugefügte Reagensmenge auf der Abszisse auf, so erhält man die in Abb. 1 angeführte Kurvenform. Kurve 1 zeigt die Titration mit Salzsäure, Kurve 2 die mit Naphthalinsulfonsäure. Die Kurven setzen sich aus zwei Geraden zusammen, deren Schnittpunkt, auf die Abszisse projiziert, den Verbrauch in Kubikzentimeter angibt. Beim Titrieren mit Salzsäure erhält man sehr genaue Werte, obwohl hier die erste Gerade infolge des Austausches des langsamer wandernden Dipikrylaminions durch das schnell wandernde Chlorion etwas an-

⁹⁾ Eine weiter gehende Untersuchung in dieser Richtung ist im Gange.

¹⁰⁾ H. Rathsburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3183 [1921].

¹¹⁾ Wir benutzten eine Leitfähigkeitsapparatur für visuelle Ablesung mit Synchroneichrichtung. Vgl. Jander u. Pfundt: Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen. 2. Aufl. 1934, S. 31. Stuttgart, Ferd. Enke.

steigt. Beim Titrieren mit Naphthalinsulfonsäure bleibt dieser Teil der Kurve fast völlig parallel zur Abszissenachse, und die Steilheit des zweiten Kurvenstückes ist kaum geringer als bei Anwendung von Salzsäure. Bei Anwendung verschiedener Mengen Kalisalz bestand vollständige Proportionalität zwischen vorgelegter Menge und dem Reagensverbrauch. Die Genauigkeit der Bestimmung entsprach mit $\sim \pm 0,5\%$ des Sollwertes der Genauigkeit der verwendeten Mikrobüretten (5 cm³ Gesamtinhalt).

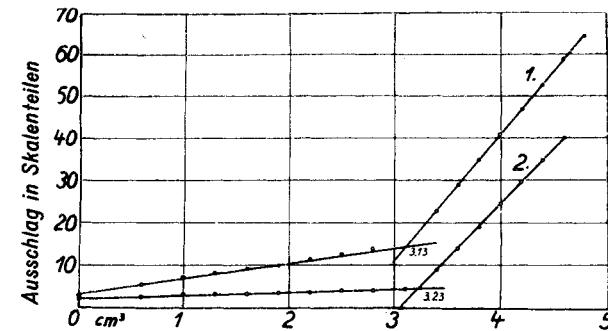


Abb. 1. 1. Titriert mit $n/10$ Salzsäure; 2. Titriert mit 0,09725 n α -Naphthalinsulfonsäure; jeweils 0,15127 g Kaliumdipikrylaminat.

Bei der Titration ist darauf zu achten, daß nach dem Hinzufügen der ersten Säuremengen etwas gewartet werden muß, da sich zunächst das Dipikrylamin langsamer abscheidet, und zwar so lange, bis eine genügend große Anzahl von Kristallchen in der Lösung vorhanden ist. Im übrigen kann schnell titriert werden, da sogar am Äquivalenzpunkt eine schnelle Einstellung der Leitfähigkeit erfolgt. Eine Verzögerung am Anfang der Titration, die durch die Anwesenheit des Acetons hervorgerufen wird, tritt in rein wäßrigen Lösungen nicht ein. Die Titration nimmt etwa 5 min in Anspruch. Mit Einwägen, Fällen, Abfiltrieren, Wiederauflösen und Titrieren läßt sich die Bestimmung in etwa 20 min durchführen.

Da Neutralsalze die Titration, besonders wenn Naphthalinsulfonsäure verwendet wird, infolge der günstigen Kurvenform nicht stören, so kann man das Kalium auch nach einem indirekten Verfahren bestimmen. Es wird dann der Überschuß des Dipikrylamins nach dem Ausfällen bestimmt. In einem Meßkolben wird mit einer gemessenen Menge Dipikrylamin-Lösung gefällt und ein bestimmter Teil der überstehenden Lösung zur Analyse verwandt. Durch Fremdsalze in nicht zu hoher Konzentration wird die Analysengenauigkeit nicht beeinträchtigt¹²⁾.

50 cm³ einer Hartsalzlösung, die 0,13135 g KCl, 0,19645 g NaCl und 0,72186 g MgSO₄ (entsprechend 7,92% K₂O) enthielt, wurden z. B. im 100 cm³ fassenden Meßkolben mit 20 cm³ 0,1223 n-Lithiumdipikrylaminat-Lösung versetzt und bis zur klaren Lösung erhitzt; darauf wurde abgekühlt und zur Marke aufgefüllt; 40 cm³ der über dem Niederschlag stehenden Lösung verbrauchten bei der Leitfähigkeitstitration 2,76 cm³ $n/10$ HCl. Der gesamte Niederschlag würde einen Verbrauch von 1,756 cm³ n-Säure erfordern, die 0,13093 g KCl entsprechen. Demnach sind auf indirektem Wege 99,6% der Einwaage an KCl wiedergefunden worden, woraus sich für das Hartsalz 7,90% K₂O berechnen. Diese indirekte Analysenmethode wird von uns noch weiter untersucht, um festzustellen, welche obere Grenze an Fremdsalzkonzentration eingehalten werden muß.

Weitere gegenwärtig laufende Versuche sollen zeigen, wie die Methode in den obengenannten Ausführungsformen

¹²⁾ Die Titration des Kalisalzes kann, wie uns neuere Versuche gezeigt haben, auch mit potentiometrischer Endpunkterkennung durchgeführt werden. Die Titration mit Farbstoffindikatoren war aber unmöglich, weil die Färbung der vorgelegten Lösung die Erkennung des Umschlagspunktes störte.

sich auch bei Anwesenheit anderer Stoffe bewährt und welche Abänderung des Analysenganges für besondere Zwecke nötig ist. Weiter sind wir bemüht, eine Mikrobestimmung des Kaliums auszuarbeiten, die bei dem günstigen Umrechnungsfaktor zwischen Kalium und dem Dipikrylaminat als sehr aussichtsreich erscheint.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Prof. P. A. Thiessen, sind wir für sein stetes förderndes Interesse zu größtem Dank verpflichtet. Ferner haben wir der I. G.-Chemikerhilfe für die Überlassung eines Stipendiums an den einen von uns zu danken.

[A. 125.]

Die maßanalytische Bestimmung des Kaliums.

Von Studienrat W. DAUBNER.

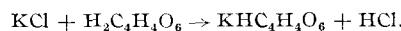
(Eingeg. 16. Juni 1936.)

Mitteilung aus dem Tonchemischen Laboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut i. Bayern.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums ist durchweg zeitraubend und verlangt jeweils eine bestimmte Verbindungsform dieses Elementes, einmal das Chlorid, ein andermal das Sulfat. Außerdem ist bei allen diesen Bestimmungen bei Gegenwart von Magnesium, welches sich z. B. in den Silicaten fast immer findet, eine vorausgehende sorgfältige Trennung dieses Metalls von den Alkalien erforderlich, wodurch die Kaliumbestimmung außerordentlich verzögert werden kann.

Ich habe daher bei Vermeidung der genannten Nachteile ein neues Verfahren hierfür ausgearbeitet. Als Bestimmungsform wählte ich das saure weinsaure Kalium (Monokaliumtartrat, $KHC_4H_4O_6$). In dieser Form kann man das Kalium aus seinen Salzlösungen, in welchen jedoch außer Natrium und Magnesium keine anderen Elemente sein dürfen, — vorhandene Ammonsalze sind vorher abzurauchen — mit einer Lösung von in Alkohol leicht löslicher Weinsäure bei Gegenwart von Methylalkohol und Natriumacetat quantitativ zur Fällung bringen. Das Reagens muß dabei in bezug auf Weinsäure 2-, auf Natriumacetat 0,5- und auf Methylalkohol 50%ig sein¹⁾.

Für die Fällung löst man das Kaliumsalz, welches Chlorid, Sulfat oder Nitrat sein kann, in wenig Wasser — i. allg. genügen für 1 mg Kalium 0,2 cm³²⁾ — und macht durch Hinzugabe von 100%igem Methylalkohol die Lösung in bezug auf diesen 50%ig. Nach Zusatz von wenig Methylorange bis zur eben auftretenden Gelbfärbung erfolgt unterständigem Rühren die Zugabe des obengenannten Fällungsmittels portionsweise in kleinen Mengen, etwa bis zu 2 cm³. Dabei färbt sich anfangs der Indicator infolge der bei der Reaktion entstehenden Mineralsäure orange bis rot:



Diese für die Bildung von Monokaliumtartrat schädliche Säure wird jedoch durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels infolge seines Gehaltes an essigsaurer Natrium unwirksam gemacht. Wegen des hohen Alkoholgehaltes der Flüssigkeit ist hier die elektrolytische Dissoziation der beiden organischen Säuren, Weinsäure und Essigsäure, so gering, daß eine Rotfärbung des Indicators nicht erfolgt. Der Indicator zeigt nach der Entfernung der Mineralsäure wieder die gelbe Farbe. Bleibt diese nach weiterem Zusatz des Fällungsreagens bestehen, so ist davon genügend zugegeben worden. Nach ein- bis zweistündigem Stehen filtriert man durch ein Papierfilter und wäscht drei- bis viermal mit 90 bis 100%igem Methylalkohol aus. Nun erfolgt die maßanalytische Bestimmung des Monokaliumtartrates mit

¹⁾ Zur Herstellung dieser Lösung gibt man 20 g Weinsäure und 5 g Natriumacetat in 500 cm³ Wasser und füllt mit 100%igem Methylalkohol auf einen Liter auf. Sorgt man dafür, daß die Temperatur dieser Lösung nicht unter 10° sinkt, so wird man eine Ausscheidung des Natriums in Form von Mononatriumtartrat auch nach Monaten nicht beobachten. Dieses Reagens eignet sich auch sehr gut für den qualitativen Nachweis des Kaliums.

²⁾ Bei Anwesenheit größerer Natriummengen ist für die Auflösung der Salze die fünffache Menge Wasser zu nehmen, also für 1 mg Natrium 1 cm³, um mit Sicherheit eine etwaige Fällung von Mononatriumtartrat unmöglich zu machen.

Natronlauge, deren Titer nach einem später beschriebenen Verfahren bestimmt worden ist.

Um Verluste zu vermeiden, gibt man das Filter mit dem Niederschlag in das Fällungsglas unter Zusatz von etwa 50 cm³ auf 70—80° erhitztem Wasser, das man vorher nach Zugabe von wenig Phenolphthalein mit Natronlauge schwach rosa gefärbt hat³⁾. Nach der vollständigen Lösung des Monokaliumtartrates läßt man aus einer Bürette die Natronlauge so lange zufließen, bis die anfangs erzeugte Rosafärbung wieder auftritt (ein Teil des vorher gefärbten Wassers kann dabei als Vergleichsflüssigkeit dienen). 1 cm³ 1 n-Natronlauge entspricht einer Kaliummenge von 0,0391 g.

Die große Genauigkeit dieses Verfahrens, welche wohl von keiner anderen Bestimmungsart übertroffen wird, zeigt sich in nachstehenden Analysenergebnissen:

Kalisalz Angew. Menge	Natronlauge Normalität	Kalium berechnet	% gefunden	Differenz
0,0282 (KCl)	0,04922	7,68	52,44	52,41
0,0587 (KCl)	0,04922	15,99	52,44	52,42
0,0578 (K ₂ SO ₄)	0,04922	13,48	44,87	44,88
0,0656 (KNO ₃)	0,053636	12,10	38,67	38,68
0,0459 (KNO ₃)	0,053636	8,46	38,67	38,65

Der Titer der bei dieser Bestimmung verwandten Natronlauge wird mit chemisch reinem Kalisalz festgestellt. Sehr gut eignet sich z. B. Kaliumchlorid. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man das Kalium als Monokaliumtartrat, welches man mit der zu bestimmenden Natronlauge titriert unter genauer Befolgung der oben gemachten Angaben. Aus der abgewogenen Menge Kaliumchlorid und aus der Menge der bei der Titration verbrauchten Natronlauge läßt sich deren Gehalt feststellen.

Beispiel: Bei Verwendung von 0,0349 g Kaliumchlorid wurden bei der Titration 9,51 cm³ Natronlauge benötigt. Daraus folgt, daß der Verbrauch von 1000 cm³ Lauge einer Kaliumchloridmenge von 3,67 g entspricht. Würden 1000 cm³ Lauge einer Menge von 74,56 g = 1 Mol entsprochen haben, so wäre die Lauge 1 n. Demnach ist die vorliegende Lauge $\frac{3,67}{74,56} = 0,04922$ fach normal.

Bestimmung von Kalium neben Natrium und Magnesium.

Nach der Herstellung der Sulfate der drei Metalle werden diese — vorhandene Ammonsalze sind vorher abzurauchen — in einer Platinschale bis zur schwachen Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Dieses Erhitzen wiederholt man bis zur Gewichtskonstanz. Nun löst man die Salze in wenig Wasser und bestimmt nach dem eingangs beschriebenen Verfahren maßanalytisch das Kalium, welches man als Sulfat berechnet.

³⁾ Durch die Verwendung von Wasser, das schon vorher bis zur leichten Färbung des Indicators mit Natronlauge versetzt wurde, werden die Fehler ausgeschaltet, welche z. T. durch die Empfindlichkeitsgrenze des Phenolphthaleins, z. T. durch den Kohlensäuregehalt des Wassers bedingt sind.