

Sechstes Capitel.

K a l i.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Säure=1 Pre. Substanz.	1 C. . Nor- malsäure ist gleich
1) Kalium	K	39,11	3,911 Grm.	0,03911 Grm.
2) Kali	KO	47,11	4,711	0,04711
3) Kalihydrat . . .	KO + HO	56,11	5,611	0,05611
4) Kohlensäur. Kali	KO + CO ₂	69,11	6,911	0,06911
5) Doppelt kohlens. Kali	KO + 2CO ₂ + HO	100,11	10,011	0,10011

Das wichtigste Kalisalz, welches alkalimetrisch bestimmt wird, ist die Pottasche. Sie kommt aus verschiedenen Ländern in ungleicher Qualität und mit ungleichen Beimengungen. Die gemeine Landpottasche enthält neben dem reinen kohlensauren Kali noch viel schwefelsaures Kali, etwas kieselsaures Kali, Chlorkalium und unlösliche Erdsalze mit Eisenoxyd und Spuren von Manganoxyd. Von diesen Stoffen müssen die Erden, welche wie die kohlensauren Alkalien abstumpfend wirken, durchaus entfernt werden. Um jedoch hier nicht das Gewicht der Substanz zu alteriren, muss diese erst gewogen und ihr Wassergehalt durch Glühen bestimmt werden. War die Probe schlecht verschlossen oder in Papiersäcken oder Blasen verpackt verschickt, so hat die Wasserbestimmung keinen Werth mehr, weil sie doch mit der ursprünglichen Substanz nicht mehr stimmt. Man glüht alsdann die Pottasche ohne Weiteres und wägt von derselben $\frac{1}{10}$ Atom = 6,92 Grm. oder sonst eine beliebige Menge ab. Die gewogene Menge bringt man in eine Glasflasche, einen Stehkolben, giesst Wasser darauf und löst. Es wird dann das Ganze auf ein Filtrum gebracht und dieses vollkommen mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis das Ablaufende rothes Lackmuspapier nicht mehr blau macht. Um des Auswaschens überhoben zu sein, kann man das rohe Gewicht in einem Dreihundert-Cub.-Cent.-Kolben auflösen, bis an die Marke mit Wasser verdünnen und nun filtriren. Von dem Filtrat pipettirt man 100 CC. heraus und nimmt die verbrauchten CC. dreimal. Der Fehler, den man wegen des Schlammes macht, ist ausserordentlich unbedeutend. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Lackmustinctur versetzt und nach dem im vorigen Capitel beschriebenen Verfahren gesättigt. Man erfährt so die Anzahl CC., welche von dem Kali gesättigt wurden, und diese sind ohne Weiteres die Procente an kohlensaurem Kali

wenn man 6,911 Grm. davon in Arbeit genommen hat. Im anderen Falle werden die CC. nach der an der Spitze stehenden Tafel berechnet.

Alle neutralen Salze, welche in der Pottasche enthalten sein können, stören die Erscheinung nicht; denn wenn sie auch von der Probesäure zersetzt würden, so würde die Wirkung der freigemachten Säure ganz gleich der der Probesäure selbst sein. Es können aber keine neutralen Salze eher durch die Probesäure zersetzt werden, bis das kohlen-saure Kali selbst zersetzt ist, und dieser Punkt giebt sich durch die Färbung der Lackmustinctur zu erkennen. Da die Kleesäure wohl beim Kochen Chlorwasserstoffsäure austreiben könnte, so ist die Zersetzung nur durch starkes Erwärmen und öfteres Schütteln zu bewirken. In jedem Falle ist die Kleesäure nicht so gefährlich, wie die Schwefelsäure, welche leicht Salzsäure austreiben könnte, aber auch nicht bei starker Verdünnung.

Aetzkali wirkt wie kohlen-saures Kali und wird als solches berechnet. Kommt es darauf an, seine Menge genau zu bestimmen, so genügt diese Methode nicht.

Kieselsaures Kali wirkt wie kohlen-saures Kali, indem die Kiesel-erde in Freiheit gesetzt wird und gemeiniglich in Lösung bleibt. Allein das kieselsaure Kali wirkt auch in der Anwendung wie kohlen-saures Kali, mag es nun durch Aetzkalk bei der Seifenbereitung oder durch Essigsäure, Jodwasserstoffsäure oder sonst wie zersetzt werden. Man hat deshalb nicht nöthig, darauf eine besondere Rücksicht zu nehmen.

Schwefelkalium wirkt ebenfalls alkalisch. Man erfährt seine Anwesenheit dadurch, dass die Probe beim Uebersättigen nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Mengen sind im Allgemeinen sehr unbedeutend und auch, wie das kieselsaure Kali, in den meisten Fällen derjenigen Menge kohlen-sauren Kalis äquivalent, welche durch die zu ihrer Zersetzung nöthige Menge Probesäure angezeigt wird. Schwefelkalium giebt bei der Sättigung mit Säuren reines Kalisalz und selbst bei der Seifenbereitung Seife. Bei der Anwendung der Pottasche verschwindet es bald, wenn sie gelöst ist und verwendet wird. In der amerikanischen Pottasche war es sonst in einiger Menge vorhanden, so dass sie stellenweise roth und gelbroth aussah. Wegen seines seltenen Vorkommens und der Aehnlichkeit seines Verhaltens mit reinem Kali bedarf es keiner besonderen Berücksichtigung.

Analysen.

1) 2,3035 Grm. chemisch reines kohlen-saures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 CC. Normalprobesäure zu-

gelassen und nachher durch 3,1 CC. Normalnatronlösung die blaue Farbe wieder hergestellt. Es waren also $35 - 3,1 = 31,9$ CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

$$30 \text{ CC.} = 2,0733$$

$$1 \text{ " } = 0,06911$$

$$0,9 \text{ " } = 0,062199$$

$$\text{Summa} \dots 2,204609 \text{ Grm. statt } 2,2035 \text{ Grm.}$$

2) Eine Portion frisch geglühtes reines kohlenstoffsaures Kali wog 2,373 Grm. Es wurde dazu das Aequivalent Klee säure zu 2,160 Grm. berechnet und diese Menge ganz genau abgewogen. Beide Körper wurden vorsichtig in eine Kochflasche gebracht, Wasser hinzugefügt und abgekocht. Nun wurde Lackmustinctur hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde violett roth. 1 Tropfen Normalnatronlösung machte klar blau, der zweite Tropfen stark blau ohne allen rothen Schein, der dritte Tropfen that nichts mehr; 1 Tropfen Normalsäure zugesetzt that nichts; der zweite Tropfen machte etwas violett, der dritte Tropfen roth violett, der vierte Tropfen sichtbar roth. Man sieht also, dass die Aequivalente dieser Stoffe in der Ausführung sich vollkommen sättigen, dass man höchstens nur um einen Tropfen der Probeflüssigkeit im Unklaren ist und dass man die Sättigung bis zur violetten Farbe treiben muss, ohne darüber hinaus zu gehen. Ich lese deshalb ab, wenn die Farbennüance violett ist und lasse noch einen Tropfen Natronlösung nachfallen; wenn dieser dann ganz blau macht, so lasse ich es bei der vorherigen Ablesung bewenden; bringt er aber nicht blau hervor, so lese ich nach dem Tropfen ab und lasse noch einen Tropfen Natronlösung hinzukommen, der jetzt fast immer die Wirkung hervorbringt.

3) 3,129 Grm. chemisch reines kohlenstoffsaures Kali wurden gelöst, mit Lackmus versetzt und aus zwei neben einander stehenden Büretten, die eine mit Probesäure, die andere mit Probenatron gefüllt, abtitrirt. Da beide Büretten immer die ausgelaufene Quantität Flüssigkeit zeigen, so kann man jede verdorbene Analyse sogleich wieder in Ordnung bringen, wenn man von Neuem mit Säure übersättigt und dann mit Alkali nachfolgt, so dass der letzte Tropfen violett macht. Es wurden deshalb die Ablesungen immer gleich nach der Sättigung gemacht. Das erste Mal wurden 50 CC. Säure gegeben und dagegen 4,9 CC. Natron gebraucht. Nun wurde die Säure in beliebigem Gusse hinzugelassen und nach der Sättigung abgelesen. Jede Ablesung ist eine Analyse. Es zeigten sich die folgenden Zahlen:

Stand der Säurebürette.	Stand der Alkalibürette.	Verbrauchte CC. Säure.
50	4,9	45,1
52,4	7,3	45,1
53,3	8,2	45,1
53,9	8,8	45,1
55,6	10,45	45,15
56,2	11,1	45,1

Die überwiegende Zahl der Ablesungen gab 45,1 CC. Säure und diese berechnen sich nach der Tafel:

$$40 \text{ CC.} = 2,7644$$

$$5 \text{ „} = 0,34555$$

$$0,1 \text{ „} = 0,006911$$

$$\text{Summa} \dots 3,116861 \text{ Grm. statt } 3,129 \text{ Grm.}$$

4) 2,3555 Grm. reines kohlen-saures Kali, dazu 37 CC. Säure und rückwärts 2,9 Natronlösung = 34,1 CC. Säure.

Diese berechnen sich zu 2,356651 Grm. statt 2,3555. Differenz 1 Milligramm.

5) 1,857 Grm. reines kohlen-saures Kali, dazu 32 CC. Säure und 5,1 Natronlösung = 26,9 CC. Säure = 1,859 Grm. kohlen-saures Kali statt 1,857. Differenz 2 Milligramm.

Alle diese Proben waren Controlproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlen-saure Kali war aufs Schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinausbewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlen-saures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Mit Schwefelsäure zu sättigen und als Glaubersalz zu bestimmen, nöthigt zu einer quantitativen Bestimmung des Chlornatriums; ebenso die Zersetzung mit Salmiak und Bestimmung des Chlors durch Silber. Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsichern Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwicklungsapparate, der Filteraschen ganz befreit ist. Die so schöne Methode von Fresenius und Will zur Bestimmung der Alkalien aus dem Verluste von Kohlensäure giebt wegen der grossen

hygroskopischen Fläche der Apparate kein so sicheres Resultat, als man davon erwarten sollte. Die Gefäße müssen zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erwärmt werden und nehmen nachher nicht leicht wieder ihr voriges Gewicht an. Dasselbe gilt von der Braunsteinanalyse.

Nachdem die Zuverlässigkeit der Methode an Substanzen von bekanntem Gehalte geprüft ist, kann es erlaubt erscheinen, dieselbe zu Substanzen von unbekanntem Gehalte, also zu wirklichen Analysen anzuwenden.

6) 2 Grm. calcinirte Tresterpottasche, frisch gegläht, sehr reine Stücke:

Säurebürette	34	36	40	41
Natronbürette	9,6	11,4	15,7	16,6
Verbrauchte CC. Säure . .	24,4	24,6	24,3	24,4

Im Mittel 24,4 CC. = 1,686 Grm. kohlen-saures Kali = 84,31 Proc.

7) 2 Grm. Pottasche, welche körnige Stücke enthielt, die nicht gleichartig waren:

Säurebürette	25,1	26	28	30	32
Natronbürette	1,2	2,1	4,2	6,2	8,2
Verbrauchte CC. Säure . .	23,9	23,9	23,8	23,8	23,8

Im Mittel 23,85 CC. = 1,6482 Grm. = 82,41 Proc. kohlen-s. Kali.

8) 3 Grm. derselben Pottasche gebrauchten im Mittel von fünf Repetitionen 35,5 CC. Säure = 2,4534 Grm. = 81,78 Proc. kohlen-saurem Kali.

9) 3,455 Grm. = $\frac{1}{20}$ Atom gemeine Landpottasche wurde filtrirt. 36 CC. Säure, 3 CC. Natron = 33 CC. verbrauchter Säure = 66 Proc. kohlen-saurem Kali.

Da hier nur $\frac{1}{20}$ statt $\frac{1}{10}$ Atom abgewogen wurde, so mussten die CC. Säure verdoppelt werden, um Proc. zu erhalten. Derselbe Versuch wiederholt gab genau dasselbe Resultat.

10) 5,088 Grm. Büchenholzkohlenasche, abgesiebt und frisch gegläht, wurden mit Wasser gekocht und filtrirt. Das Filtrat mit 14 CC. Probesäure hochroth und gekocht, wurde durch 5,4 CC. Probenatron violett-blau. Eine Repetition gab 15 CC. Säure und 6,4 CC. Natron, also in beiden Fällen 8,6 CC. verbrauchter Säure. Der Nachlauf des Filters, auf einem anderen Glase mit 0,2 CC. Säure versetzt, erforderte aus einer sehr dünnen Pipette, welche Hundertstel CC. zeigte, 0,07 CC. Normalnatron; also verbraucht 0,13 CC. Normalsäure. Dies zu den obigen 8,6 CC. addirt, giebt 8,73 CC. Säure = 0,6032 Grm. = 11,85 Proc. kohlen-saurem Kali.

11) 3,1025 Grm. frisch geglähte Cigarrenasche erhielt 3,6 CC. Säure, hochroth, dagegen 0,93 CC. Natron, bleibt 2,67 CC. verbrauchter Säure = 0,184 Grm. = 5,930 Proc. kohlen-saurem Kali.

12) 4,166 Grm. Aetzkalihydrat aus gewöhnlicher Pottasche bereitet. 64 CC. Säure, 1,9 CC. Natron = 62,1 CC. verbrauchter Säure = 3,48 Grm. = 83,64 Proc. Kalihydrat. Es zeigte sich gegen Ende

der Sättigung ein leichtes Aufbrausen, so dass ein Theil des Kalis im kohlen-sauren Zustande vorhanden gewesen sein musste. Es lässt sich das im kohlen-sauren Kali enthaltene Aetzkali, so wie das in dem Aetzkali enthaltene kohlen-saure Kali leicht und sicher durch Titriren bestimmen.

Barreswill hat für den ersten Fall die Methode angegeben, mit überschüssigem Chlorbaryum zu fällen und nach dem Filtriren den dem ätzenden Kali äquivalenten Aetzbaryt mit kohlen-saurem Gase zu fällen und sein Gewicht zu bestimmen. Ich glaube dieses Verfahren wesentlich verbessert und vereinfacht zu haben.

Man bestimmt den Werth des ganzen Alkalis durch Titriren mit Kleesäure, dann fällt man eine gleiche Menge Alkali durch Chlorbaryum, indem man mit vielem heissen destillirten Wasser verdünnt, trennt den kohlen-sauren Baryt durch Filtriren und bestimmt seine Menge durch Titriren mit Normalsalpetersäure, deren Darstellung und Anwendung unter „Baryt“ genauer wird gezeigt werden. Ich will hier nur sagen, dass die Normalsalpetersäure, der Normalkleesäure äquivalent, sich und das Normalnatron zu gleichen Volumen genau sättigt.

Es ist auch hier am besten die Beschreibung in einem concreten Falle mitzutheilen.

Es war eine Aetzkallilauge vorhanden, welche, wie das so üblich ist, auch etwas kohlen-saures Kali enthielt. Es sollen die Mengen beider Stoffe durch Titriren bestimmt werden.

5 CC. Aetzkallilauge wurden in ein vorher genau tarirtes Gläschen einlaufen gelassen und ausgewogen. Ihr Gewicht betrug 6,020 Grm.

Das specif. Gewicht ist also $\frac{6,020}{5} = 1,204$. Die Aetzlauge wurde mit

viel heissem Wasser in eine Dreihundert-Cub.-Cent.-Flasche gespült, mit Chlorbaryum versetzt, bis 0 angefüllt und verschlossen umgerüttelt, dann hingestellt. Da sich der Niederschlag nicht vollständig absetzte, so wurde rasch filtrirt. Von dem Filtrat wurden 100 CC. herausgenommen und mit Kleesäure titrirt. Sie erhielten 6,85 CC. Normalkleesäure (roth) und rückwärts 0,5 CC. Normalnatron (blau) = 6,35 CC. Normalkleesäure. Das zweite Drittel von der ganzen Menge wurde mit Normalsalpetersäure titrirt und es gingen ebenfalls 6,35 CC. darauf. Im Ganzen würden also dreimal 6,35 CC. = 19,05 CC. Normalkleesäure das Maass des ätzen-den Kalis sein. Es ist bei dieser Fällung nur nothwendig, eine zur Zersetzung des kohlen-sauren Kalis nöthige Menge Chlorbaryum zuzusetzen, da es ganz gleichgültig ist, ob im Filtrat Aetzkali oder Aetzbaryt vorhanden sei. Nur darf kein Aetzbaryt gefällt und ungelöst sein.

Der mit heissem Wasser ausgewaschene kohlen-saure Baryt wurde nach durchstossenem Filtrum mit der Spritzflasche in eine Kochflasche gespült. Er erhielt 2,5 CC. Normalsalpetersäure, wurde dann zur Vertreibung der Kohlensäure stark erhitzt und dann mit Normalnatron blau titrirt, wovon 1 CC. gebraucht wurde. Es ist demnach 1,5 CC. Normalsalpetersäure das Maass des kohlen-sauren Kalis.

Es wurden nun zur Controle 5 CC. derselben Aetzkallilauge im Ganzen titirt und sie sättigten 21 CC. Normalkleesäure. Im ersten Falle hatten sie $19,05 + 1,5 = 20,55$ gesättigt, was also bis auf $\frac{1}{2}$ CC. übereinstimmt. Da jedoch die letzte Verfahrensart, die Alkalität im Ganzen, und das kohlensaure Alkali durch Fällung mit Chlorbaryum allein zu bestimmen, unsicher ist, so halte ich die zuletzt gewonnene Zahl für zuverlässiger. Demnach ist $1,5$ CC. Normalkleesäure $= 0,10366$ Grm. kohlensaurem Kali und $21 - 1,5 = 19,5$ CC. $= 1,094145$ Grm. Kalihydrat. Diese Mengen auf die 5 CC. $= 6,020$ Grm berechnet, geben

kohlensaures Kali	1,722 Proc.
Kalihydrat	18,175 „
Wasser und Neutralsalze . . .	80,103 „
	100,000

Ist die Menge des kohlensauren Alkalis vorwaltend, wie in der amerikanischen Pottasche und einigen Sodaarten, so titirt man die Alkalität im Ganzen; eine gleich grosse Menge fällt man mit Chlorbaryum, filtrirt rasch, bedeckt und titirt die Alkalität des Filtrats, welche dem ätzenden Alkali entspricht. Dass die Natronsalze in ganz gleicher Art behandelt und nur nach den vor Natron stehenden Zahlen berechnet werden, bedarf keiner Auseinandersetzung. So würde z. B. die obige Analyse, wenn sie für Aetnatron gegolten hätte,

kohlensaures Natron	1,320 Proc.
Natronhydrat	12,958 „
Wasser und Neutralsalze . . .	85,722 „
	100,000

gegeben haben.

Siebentes Capitel.

N a t r o n .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
6) Natrium	Na	23	2,3 Grm.	0,023 Grm.
7) Natron, wasserleer . . .	NaO	31	3,1	0,031
8) Natronhydrat . .	NaO + HO	40	4,0	0,040
9) Trocknes kohlens. Natron . .	NaO + CO ₂	53	5,3	0,053
10) Krystallisirtes kohlens. Natron	NaO + CO ₂ + 10 aq.	143	14,3	0,143
11) Doppelt kohlens. Natron . .	NaO + 2CO ₂ + HO	84	8,4	0,084