

#### 408. F. Röttger und H. Precht: Die Bestimmung geringer Mengen Chlornatrium neben Chlorkalium.

(Eingegangen am 12. August.)

Zu einer der schwierigsten Aufgaben in der analytischen Chemie gehört eine genaue Bestimmung des Chlornatriums, wenn solches neben Chlorkalium in ausserordentlich geringer Menge, im Verhältniss von etwa 1 : 500 oder noch weniger vorhanden ist. Die einzige Methode, welche unter diesen Umständen noch brauchbare Resultate ergibt, ist die Abscheidung des Chlorkaliums als Kaliumplatinchlorid. Geht man darauf hinaus, das Chlornatrium in dem alkoholischen Filtrat nach der Abscheidung des Kaliumplatinchlorids direct zu bestimmen, so muss man, wenn wenig Chlornatrium in der Mischung vorhanden ist, mit einer ausserordentlich grossen Menge Substanz, ca. 10 g, arbeiten, um nur eine einigermaassen wägbare Quantität Chlornatrium zu erhalten. Diese Methode ist, da das bei der Fällung im Ueberschuss angewandte Platinchlorid aus dem alkoholischen Filtrat entfernt werden muss, nicht allein sehr zeitraubend, sondern wegen des grossen Verbrauches an Platinchlorid auch theuer und daher für technische Untersuchungen im Fabrikbetriebe nicht anwendbar.

In der Stassfurter Kaliindustrie und in den Pottaschefabriken kommt es häufig vor, dass in dem zur Pottaschefabrikation bestimmten Chlorkalium, welches nur 0.5 pCt. Chlornatrium im Maximum enthalten darf, der Gehalt des letzteren möglichst genau bestimmt werden soll. In der Regel enthält solches Chlorkalium 0.1 bis 0.2 pCt. NaCl, und bisher wurde die Analyse dieses Productes in der Weise ausgeführt, dass man sämmtliche Substanzen: Chlorkalium, Chlormagnesium, Calciumsulfat, Unlösliches und Wasser bestimmte und den Chlornatriumgehalt aus der Differenz von 100 berechnete. Diese Methode ist für die Praxis zu zeitraubend und liefert auch viel zu ungenaue Resultate, denn jeder Fehler, welcher bei der Bestimmung der vorstehenden Substanzen gemacht wird, kommt auch bei der Berechnung des Chlornatriumgehaltes wieder zum Vorscheine, und daher kann das Resultat des letzteren grössere Differenzen in sich schliessen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass man in den Chlorkalium- und Pottaschefabriken bis jetzt nicht mit dem von Säubert und Haberstadt ermittelten Atomgewichte des Platins von 194.5, sondern meistens mit verschiedenen Atomgewichtszahlen der älteren Angaben rechnet, wodurch natürlich grosse Differenzen sowohl für Chlorkalium als auch für Chlornatrium herbeigeführt werden. Aus allen diesen Gründen ist es wünschenswerth, eine Bestimmungsmethode für Chlornatrium anzuwenden zu können, welche schnell ausführbar ist und gute Resultate giebt.

Unsere Versuche waren darauf gerichtet, aus einer grossen Quantität Chlorkalium das Chlornatrium zu concentriren, um zur Analyse

ein Salzgemisch verwenden zu können, welches aus etwa gleichen Theilen von Chlorkalium und Chlornatrium besteht. In dieser Richtung wurden folgende Methoden ausgearbeitet:

1. Die Fällung des Chlorkaliums als saures weinsaures Kali und die Gewinnung des zur Analyse zu verwendenden Salzgemisches von Chlorkalium und Chlornatrium aus dem Filtrat.

2. Die Ueberführung des Chlornatriums in Natriumhydrat mittelst Kaliumhydrat und die Entfernung des Natriumhydrats durch Auswaschen mit absolutem Alkohol.

3. Die directe Auslaugung des Chlornatriums mittelst verdünnten Alkohols.

Von diesen Methoden hat sich die zuletzt genannte am besten bewährt, sie beruht darauf, dass in 90 bis 95 procentigem Alkohol Chlornatrium leichter löslich ist als Chlorkalium, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Bei 15° C. lösen 100 Theile		
90	92.5	95 gewichtsprocentiger Alkohol
0.345	0.223	0.146 Theile Chlornatrium und
0.073	0.043	0.028 Theile Chlorkalium.

Bei der Ausarbeitung dieser Untersuchungsmethode gingen wir von einem Salzgemisch aus, welches durch inniges Zusammenreiben von 99.5 Theilen Chlorkalium und 0.5 Theilen Chlornatrium hergestellt war. 20 g dieses Gemisches enthielten also 0.1 g Chlornatrium. Um diese Quantität in Lösung zu bringen, sind nach obigen Löslichkeitsbestimmungen 29.0 g von 90, 44.8 g von 92.5 und 68.5 g von 95 gewichtsprocentigem Alkohol erforderlich.

Unter Zugrundelegung dieser Resultate nahmen wir 4 Proben von je 20 g und übergossen 1 und 2 mit 40 g 90 gewichtsprocentigem Alkohol (also ca. 11 g im Ueberschuss), 3 und 4 mit 70 g 92.5 gewichtsprocentigem Alkohol (also 25.2 g im Ueberschuss), rührten öfter um, decantirten nach einer halben Stunde einige Male und brachten die ungelöst gebliebenen Rückstände auf die Filter, welche mittelst Alkohol von dem entsprechenden Gehalte ausgewaschen wurden. Die Filtrate wurden in gewogenen Platinschalen eingedampft, die Verdampfungsrückstände gelinde geglüht, gewogen und in denselben das Chlorkalium nach bekannter Methode mittelst Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet.

	Angewandt		Erhalten			
	NaCl in g	NaCl in pCt.	KClNaCl in g	KCl in g	NaCl in g	NaCl in pCt.
1)	0.1	0.5	0.2539	0.1543	0.0996	0.498
2)	0.1	0.5	0.2400	0.1405	0.0995	0.497
3)	0.1	0.5	0.2129	0.1134	0.0995	0.497
4)	0.1	0.5	0.2053	0.1049	0.1004	0.502

Aus vorstehenden Analysen geht zur Genüge hervor, dass diese Methode äusserst scharfe Resultate liefert. Es empfiehlt sich, 90 gewichtsprocentigen Alkohol zu benutzen, da man bei höherprocentigem unnöthig grosse Mengen Flüssigkeit bekommt, welche wieder abgedampft werden müssen. Darnach wurde folgende Methode zur Bestimmung des Chlornatriums im 98procentigen Chlorkalium von uns als die vortheilhafteste befunden.

20 g von dem fein zerriebenen Chlorkalium werden in einem Becherglase mit ca. 40 g 90 gewichtsproc. Alkohol übergossen, mit einem Glasstabe öfter umgerührt, nach einer halben Stunde mit  $\frac{1}{2}$  ccm einer 10procentigen Kaliumcarbonatlösung tropfenweise unter Umrühren versetzt und dreimal decantirt. Ein Zusatz von Kaliumcarbonat ist deshalb erforderlich, um das mit in Lösung gegangene Chlormagnesium als Carbonat zu fällen. Es genügt dazu die oben angegebene Menge, da im 98procentigen Chlorkalium der Gehalt an Chlormagnesium unter 0.2 pCt. bleibt. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird auf dem Filter noch einige Male ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Verdampfungsrückstand gelindegeglüht und gewogen. Im Glührückstand wird das Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet.

Handelt es sich darum, in möglichst kurzer Zeit eine Chlornatriumbestimmung im 98procentigen Chlorkalium auszuführen, so ist folgende Methode zu empfehlen.

Man bringt 20 g von dem fein zerriebenen 98procentigen Chlorkalium in ein auf 110 ccm graduirtes Kölbchen (10 ccm entsprechen dem Volum des angewandten Chlorkaliums), füllt etwa zu  $\frac{3}{4}$  mit 90 gewichtsprocentigem Alkohol, schüttelt öfter um, setzt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde  $\frac{1}{2}$  ccm einer 10procentigen Kaliumcarbonatlösung hinzu, füllt hierauf bis zur Marke an und schüttelt wiederum um. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, hebt man mit der Pipette 50 ccm ab, dampft ein und verfährt wie oben.

Es ist noch hervorzuheben, dass bei dieser Bestimmungsmethode eine Differenz im Atomgewichte des Platins auf die Chlornatriumbestimmung kaum einen nennenswerthen Einfluss hat, denn der Fehler ist bei einem Verhältnisse von  $\text{NaCl}:\text{KCl} = 1:1$  in concentrirter Form im Vergleich zu der ursprünglichen Mischung von 1:500 um das Fünfhundertfache verringert. Die Chlornatriumbestimmung kann nach dieser Methode auf  $\frac{1}{100}$  pCt. genau ausgeführt werden.

Neu-Stassfurt, im Juli 1885.