

Über die Alkalienbestimmung in Mineralien mit Hilfe des Interferometers

Von

Georg Burger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Das Zeiß-Löweschke Flüssigkeitsinterferometer ist ein Apparat, der bereits auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft und Technik Anwendung gefunden hat. Zu technischen, biologischen, immunochemischen Untersuchungen, Fermentforschung u. a. wurde dieser Apparat herangezogen und auch für analytische Zwecke fand derselbe Verwendung. (Ausführliches Literaturverzeichnis siehe F. Löwe, Technische Fortschrittsberichte VI., bei Steinkopff 1925.) In einer neueren Arbeit geben E. Berl und L. Ranis¹ eine Übersicht über den Gebrauch und die Anwendung des Interferometers und beschreiben an dieser Stelle einige von ihnen ausgearbeitete Titrationsmethoden und die Einstellungen von Normallösungen. Die Einstellung einer Normallösung erfolgt einerseits durch Bestimmung des Interferometerwertes einer genauen Lösung mit dem Faktor 1, andererseits durch Messung des Interferometerwertes der einzustellenden Lösung. Der Faktor dieser Lösung ergibt sich dann direkt aus dem Verhältnis der Interferometerwerte. Mit der Analyse von Salzgemischen, insbesondere Salzen der Alkalien, beschäftigten sich Leason H. Adams² und M. Richter³. Letzterer untersuchte Gemische von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und fand für reine Lösungen gute Übereinstimmung der Kalium- und Natriumwerte mit den angewandten Mengen. Zur Eichung des Apparates bestimmte M. Richter die Interferometerwerte bekannter Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid bei gleicher Gesamtkonzentration (3⁰/₁₀₀- bzw. 4⁰/₁₀₀-Lösungen) und zeichnete diese in ein Koordinatensystem, in dem als Ordinate die Interferometerwerte, als Abszisse die Konzentration der Lösung an Kalium- bzw. Natriumchlorid aufgetragen war, ein. Die so erhaltenen Werte lagen auf einer Geraden, die keinerlei Diskontinuitäten zeigte. Bei der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Alkalien in Düngesalzen (Kainiten) traten jedoch Differenzen bis zu 7% des Kaliumwertes mit den gravimetrischen Bestimmungen auf.

¹ E. Berl und L. Ranis, Fortschr. d. chem. Phys. und physikal. Chem. 19, 1928, Heft 7.

² Leason H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915, S. 1181.

³ M. Richter, Inaug.-Diss. Jena, März 1916.

Bei einer großen Anzahl der über Interferometer erschienenen Abhandlungen wird die Handhabung, Eichung und Anwendung des Apparates genau beschrieben, so daß an dieser Stelle wohl davon abgesehen werden kann. Das von mir verwendete Zeiß-Löwische tragbare Gas- und Flüssigkeitsinterferometer wurde nach E. Berl und K. Andress⁴ und G. Werner⁵ unter Verwendung von Natriumlicht geeicht, um einige bei vorliegender Untersuchung abgelesene Interferometerwerte in absoluten Größen angeben zu können und so auch auf andere Interferometer übertragbare Werte wiederzugeben. Die Korrektur für die nicht lineare Abhängigkeit der Streifenanzahl von den Trommelteilen ist in einem Intervall von 400 Trommelteilen so gering, daß sie für die vorliegenden Messungen nicht berücksichtigt werden braucht. Hingegen dürfen die von

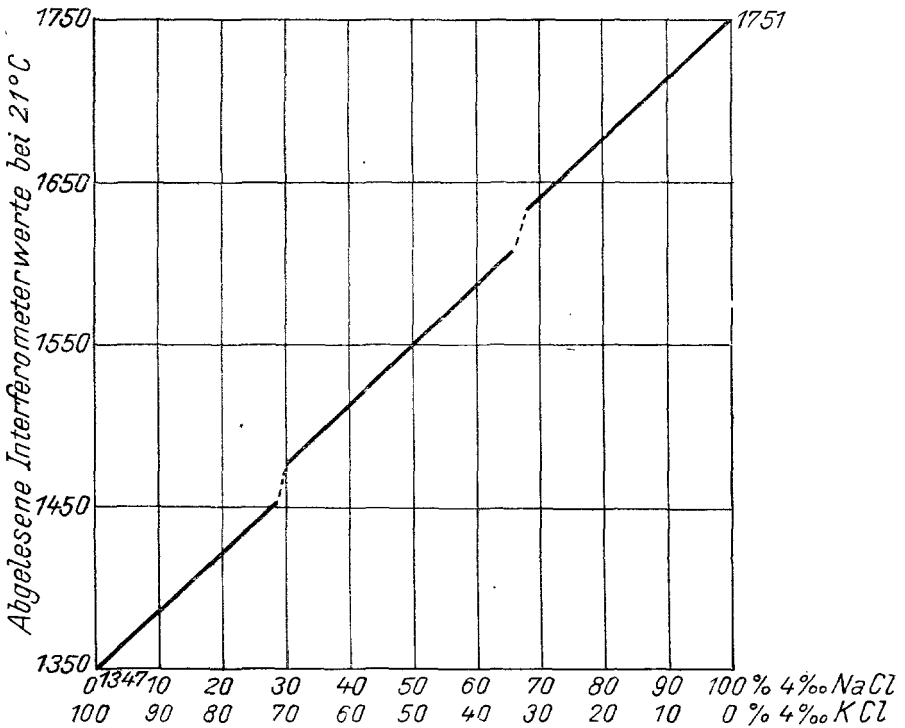


Fig. 1.

R. Marc⁶ zuerst beobachteten und bei den vorliegenden Konzentrationen und Salzgemischen auch in diesem verhältnismäßig kleinen Intervall von 400 Trommelteilen auftretenden Sprünge (Perioden) nicht vernachlässigt werden, da dadurch Fehler bis

⁴ E. Berl und K. Andress, Z. ang. Chem. 34, 1921, S. 369.

⁵ G. Werner, Z. ang. Chem. 38, 1925, S. 905.

⁶ R. Marc, Chem. Ztg. 86, 1912, S. 537.

zu 10 Trommelteilen entstehen können. Für die vorliegenden Messungen wurde immer eine 40.06 ± 0.2 mm lange Glaskammer verwendet und als Vergleichsflüssigkeit destilliertes Wasser genommen. Trägt man nun die tatsächlich abgelesenen Interferometerwerte mit den dazugehörigen Konzentrationen an KCl bzw. NaCl in ein Koordinatensystem ein, so erhält man für genau 4‰ -Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei einer Temperatur von 21°C nebenstehendes Bild (Figur 1).

Von den obenstehenden Werten ist noch der Nullpunkt, der bei der verwendeten Kammer bei 25 Trommelteilen lag, abziehen. Die Temperaturabhängigkeit der Ablesungen ist ungefähr 3 Trommelteile für 1°C . Aus der Eichkurve des vorliegenden Interferometers ergibt sich nun, daß für eine 4‰ -Lösung von Kaliumchlorid bei Wasser als Vergleichsflüssigkeit, bei 21°C und einem optischen Weg von 80.12 ± 0.4 mm 81.7 für 4‰ -Lösung von Natriumchlorid 105.0 Interferenzstreifen abgewandert sind. Die Lage der Sprünge in absoluten Werten anzugeben erübrigt sich, da diese von der Konstruktion des jeweilig verwendeten Instrumentes einigermaßen abhängig ist. Nachdem nun die zu den entsprechenden Mischungen der Alkalisalze gehörigen Interferometerwerte festgelegt waren, wurden unbekannte Mischungen untersucht und in der Regel betragen die Ablesefehler nicht mehr als 1–2 Trommelteile.

Um nun in Mineralien die Alkalienbestimmung interferometrisch durchzuführen, war es notwendig, die Summe der Alkalien als reines Gemisch der Chloride zu erhalten. Um vor allem das Magnesium quantitativ abzuschneiden, wurden in allen Fällen die Minerale nach der Methode von Lawrence Smith im Fingertiegel mit reinstem Ammonchlorid und Kalziumkarbonat aufgeschlossen, dann wurde das Kalzium einerseits mit Ammonkarbonat, andererseits mit Ammonoxalat sorgfältig abgeschieden und nach Abrauchen der Ammonsalze nochmals mit einem Tropfen Salzsäure zur Trockne gedampft und zur Gewichtskonstanz geglüht. Diese Summe wurde nun genau zu 4‰ in destilliertem Wasser gelöst, ein aliquoter Teil davon eingedampft, schwach geglüht, zur Kontrolle gewogen, das Kalium daraus als Chloroplatinat abgeschieden und zur Wägung gebracht; im Rest wurde die Bestimmung interferometrisch durchgeführt. Da man zu einer interferometrischen Analyse in der 40-mm-Kammer höchstens 5 cm^3 4‰ -Lösung (= 0.02 g Alkalichlorid) benötigt, ist es möglich, auch sehr alkaliarme Minerale bei kleinen Einwaagen zu untersuchen. Bei den hier analysierten Kainiten wurde die nach obiger Weise erhaltene Summe der Alkalien mit wenig Wasser aufgenommen und mit Bariumchlorid und Barytwasser in bekannter Weise das beigemengte Sulfat ausgefällt, dann wurde das Barium sorgfältig entfernt, die Summe der Alkalichloride gewogen, zu 4‰ in Wasser gelöst und in einem aliquoten Teil wieder gravimetrisch, in dem Rest interferometrisch die Alkalien-

bestimmung durchgeführt. In allen untersuchten Fällen — analysiert wurden zwei Kalifeldspate, ein Natronfeldspat, ein Tiefseeton und zwei Kainite — wurde eine sehr gute Übereinstimmung der gravimetrischen und interferometrischen Werte erhalten, wie die im folgenden angeführten Analysenzahlen zeigen.

	gravimetrisch		interferometrisch	
	% KCl	% NaCl	% KCl	% NaCl
Kalifeldspat „Auerbach“	I. 18·62	4·26	18·83	4·05
	II. 18·63	4·36	18·57	4·41
Sanidin	17·95	5·10	17·84	5·21
Natrolit (Norwegen)	I. 2·83	17·89	2·40	18·32
	II. 2·68	17·61	2·63	17·66
Tiefseeton (Ind. Ozean)	I. 5·82	3·35	5·77	3·39
	II. 5·93	3·36	5·80	3·48
Kainit A	45·98	34·45	45·84	34·59
Kainit B	30·16	43·16	30·50	42·82

Eine Anzahl anderer Analysen von Mineralien und Handelsprodukten zeigte, daß die interferometrischen Werte mit den gravimetrischen überall dort tadellos übereinstimmten, wo die erstlich gewogene Summe der Alkalien tatsächlich aus reinem Kaliumchlorid plus Natriumchlorid besteht. Bei Unstimmigkeiten konnte stets nachgewiesen werden, daß das Salz, das als $\text{KCl} + \text{NaCl}$ angesprochen wurde, nicht rein war, sondern neben Chlorid auch Alkalisalze anderer Säuren (Sulfat usw.) enthielt, oder außer Kalium und Natrium andere Alkalien oder Magnesium in geringen Mengen nachweisbar waren.