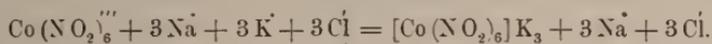


Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silikaten.

Von W. Autenrieth in Freiburg i. B.

DE KONINCK¹ hat schon vor 25 Jahren in dem Natriumkobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$, ein Reagens auf das Kaliumion gefunden, mit dem es im Sinne der folgenden Ionengleichung, bezogen auf Kaliumchlorid, in Reaktion tritt:



Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist außerordentlich groß; in einer Lösung von 1 T. Kaliumchlorid in 27 570 T. zweifach normaler Chlornatriumlösung entsteht mit DE KONINCK's Kobaltreagens nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde noch ein gelber Niederschlag. Es läßt sich somit in einer etwa 10⁰/₁₀igen Salzlösung noch 1 Äquivalent Kalium neben 4000 Äquivalenten Natrium bestimmen nachweisen. (EINAR BJILMANN².) Da auch Lithium, Magnesium, Baryum, Strontium und Calcium durch das Kobaltreagens nicht gefällt werden, kann man mit Hilfe desselben selbst noch Spuren von Kalium neben den angeführten Metallen direkt erkennen. Außer Kalium sind es nur Caesium, Rubidium und das Radikal Ammonium, welche durch Natriumkobaltinitrit ebenfalls gefällt werden. Die Reaktion tritt in gleicher Weise ein bei salzsaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem, phosphorsaurem und essigsäurem Kalium; hingegen stört Jodkalium die Reaktion, weil hierbei Jod ausgeschieden wird und dieses die Erkennung des gelben Kaliumkobaltinitritniederschlags, auch „Kobaltgelb“ genannt, mehr oder weniger erschwert. (C. O. CURTMANN³.) Auch zur direkten quantitativen Ausfällung des Kaliums aus Salzgemischen (K. GILBERT,

¹ DE KONINCK, Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 390. (1881.)

² EINAR BJILMANN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 39. 284. (1900.)

³ C. O. CURTMANN, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 14. 1951. (1881.)

VAN LEENT¹⁾ sowie aus dem menschlichen Harn (W. AUTENRIETH und R. BERNHEIM²⁾) kann das Kobaltreagens verwendet werden. Da der Kobaltgelbniederschlag stets natriumhaltig, und zwar mit wechselnden Mengen von Natrium erhalten wird, kann er selbstverständlich nicht als Wägungsform des Kaliums dienen; er leistet aber als Zwischenstufe vorzügliche Dienste, wenn Kalium neben viel Natrium, Calcium oder Magnesium bestimmt werden soll.

Die Alkalimetalle von Silikaten und Gesteinen werden gegenwärtig wohl ausschließlich nach der Methode von LAWRENCE SMITH bestimmt. So vorzügliche Resultate diese Methode liefert, so beansprucht sie andererseits verhältnismäßig viel Zeit und erfordert zudem eine kostspielige Apparatur, entweder den von SMITH empfohlenen Fingertiegel aus Platin oder, nach J. KÖNIGSBERGER³⁾, einen besonderen Platinaufsatz, der zu jedem Platintiegel hergestellt werden kann und der sich als äußerst praktisch erwiesen hat.

In vielen Fällen genügt die Bestimmung des Kaliums allein; wenn z. B. eine rasche Kontrollbestimmung der Alkalien gewünscht wird, so kann der, nach der weiter unten beschriebenen „Kobaltmethode“ bestimmte Kaligehalt sicheren Anschluß über die Genauigkeit der erst ausgeführten Bestimmung gewähren. — Um ferner in einem Gestein die Menge von Orthoklas festzustellen, wie in dem unten erwähnten Fall des Tessiner Gneises, wird einmal der Biotitglimmer nach dem spezifischen Gewicht getrennt und gewogen, dann wird der Kaligehalt nach der Kobaltmethode sowohl in dem ursprünglichen Gestein als auch in dem Biotitglimmer gesondert bestimmt. Daraus kann schließlich die Orthoklasmenge in bekannter Weise berechnet werden, da keine weiteren kalihaltigen Mineralien im Gneis zugegen sind. Derartige Fälle, in denen die einfache, rasch auszuführende Kalibestimmung nach der „Kobaltmethode“ von Bedeutung sein kann, ließen sich noch in größerer Zahl anführen.

Ausführung. Man arbeitet nach dieser Methode am besten in der folgenden Weise, indem man nach dem Aufschließen des Gesteins das Kalium als Kobaltgelb zur Abscheidung und als Kaliumperchlorat (ClO_4K) oder als Kaliumplatinchlorid (PtCl_6K_2) zur Wägung bringt. Diese Methode setzt freilich voraus, daß das betreffende Gestein durch Flußsäure vollständig aufgeschlossen wird. Je nach dem voraussichtlichen Gehalt des Gesteins an Kalium werden 1 bis 3 bis 5 g des höchst fein gepulverten Gesteins in

¹ KARL GILBERT, Inaugural-Dissertation der Eberhard-Karl-Universität Tübingen. 1898. VAN LEENT, Zeitschr. f. analyt. Chem. 40. 567. (1901.)

² W. AUTENRIETH und R. BERNHEIM, HOPPE-SEYLER'S Zeitschr. f. physiolog. Chem. 37. 29. (1902.)

³ J. KÖNIGSBERGER, Chemikerzeitung 1900. 690.

der üblichen Weise nach BERZELIUS mit alkalifreier Flußsäure unter Zugabe von Schwefelsäure völlig aufgeschlossen, dann wird die überschüssige Säure möglichst vollständig verdampft, der trockene Rückstand fein zerrieben und mit 30—40 cem heißem Wasser angerührt. Nun fügt man etwa 10 cem einer gesättigten wässerigen Lösung von kaliumfreiem kristallisiertem Natriumacetat ($C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$)¹ zu, kocht das Ganze, am besten in einem geräumigen Becherglase aus Jenaer Glas, 10—15 Minuten tüchtig aus, filtriert den Niederschlag, der aus den basischen Acetaten von Eisen und Aluminium sowie aus Titansäure bestehen kann, ab und spült ihn einige Male mit heißem Wasser gut aus. Die gesammelten Filtrate dampft man auf ein Volumen von 15—20 cem ein, fügt, je nach dem Kaliumgehalt, 5—10 cem Kobaltreagens (s. unten) hinzu, schüttelt um und läßt bis zum andern Tag, also 24 Stunden lang, kalt stehen. Den entstandenen Kobaltgelbniederschlag filtriert man alsdann durch ein aschenfreies Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, das mit einigen Tropfen Kobaltreagens versetzt ist, aus und bringt ihn, nach dem Austrocknen bei 100°, möglichst vollständig vom Filter in eine kleinere Porzellanschale. Das Filter verascht man für sich in einem Tiegel, zieht die Filterasche mit wenig heißem Wasser aus und bringt den filtrierten Auszug zum Kobaltgelbniederschlag in das Porzellanschälchen. Den Niederschlag selbst löst man in einigen Kubikzentimetern 25%iger Salzsäure (spez. Gew. 1.124) in der Weise auf, daß man die Säure tropfenweise zum Niederschlag fließen läßt, um durch das auftretende Aufschäumen einen Verlust möglichst zu vermeiden. Die erhaltene blaue Lösung des Niederschlags verdampft man auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne, übergießt den Rückstand mit etwa 5—6 cem schwefelsäurefreier Überchlorsäure (spez. Gew. 1.124)², rührt durch, verdampft wiederum auf dem Wasserbade, fügt zum Rückstand weitere 6 cem der Überchlorsäure zu und dampft zur staubigen Trockne ein, schließlich durch Erhitzen auf einer Asbestplatte über freiem Feuer, bis reichlich weiße Nebel von Überchlorsäure auftreten und der Rückstand trocken geworden ist. Das so erhaltene trockene Gemenge der Perchlorate von Kalium, Natrium und Kobalt durchrührt man mit etwa 10 cem eines 96%igen Alkohols, der nach WENSE 0,2% Überchlorsäure enthalten soll, und läßt einige Minuten absitzen. Die Perchlorate von Natrium und Kobalt gehen hierbei in Lösung, das letztere mit roter Farbe, während das

¹ Die wässerige Lösung von 5 g des kristallisierten Natriumacetats darf nach Zusatz von DE KONINCK's Reagens auch bei 24stündigem Stehen keinen gelben Niederschlag von Kobaltgelb ausscheiden.

² Eine solche Überchlorsäure kann von E. MERCK in Darmstadt bezogen werden.

Kaliumperchlorat (ClO_4K) ungelöst bleibt und sich als weißes, sandiges Pulver ausscheidet. Dieses wird nun in einem gewogenen Goochtiiegel, dessen Asbestpolster keine zu dünne Schicht bilden darf, gesammelt, erst mit einigen Kubikzentimetern des überchlorsäurehaltigen Alkohols, dann mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Aether so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Eindunsten im Uhrsälchen keinen festen Rückstand mehr hinterläßt. In der Regel genügen zum Auswaschen des Kaliumperchlorates 20 ccm des Alkohol-Äthergemisches. Schließlich wird der Goochtiiegel mit dem Kaliumperchlorat in einem Luftbad bei $120\text{--}130^\circ$ bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Durch Multiplikation des erhaltenen Kaliumperchlorates mit dem Faktor 0.34019 erfährt man die entsprechende Menge an Kaliumoxyd (K_2O).

$$(\text{K}_2\text{O} : 2\text{ClO}_4\text{K} = 94.3 : 277.2 = 0.34019.)$$

Die Ausfällung und Bestimmung des Kaliums in der beschriebenen Weise liefert bei sorgfältigem Arbeiten die gleichen Werte wie die Methode von LAWRENCE SMITH, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist. Die untersuchten Gesteine und den Biotitglimmer verdanke ich Herrn Prof. Dr. J. KÖNIGSBERGER, welcher auch die eine Kaliumbestimmung nach L. SMITH ausgeführt hat.

1. Fältelungsgneis vom Pizzo di Soveltra im Tessin.

a) Nach LAWRENCE SMITH aufgeschlossen und Kalium als PtCl_6K_2 gewogen.

$$1,0655 \text{ g Subst.: } 0,1538 \text{ g PtCl}_6\text{K}_2 = 2,81\% \text{ K}_2\text{O}.$$

$$1,311 \text{ g Subst.: } 0,2072 \text{ g PtCl}_6\text{K}_2 = 3,03\% \text{ K}_2\text{O}.$$

b) Kalium nach der Kobaltmethode ansgefällt und als ClO_4K gewogen.

$$3,3316 \text{ g Subst.: } 0,272 \text{ g ClO}_4\text{K} = 2,80\% \text{ K}_2\text{O}.$$

2. Tessiner Gneis von Alp Crozolina.

a) Nach L. SMITH.

$$0,794 \text{ g Subst.: } 0,031 \text{ g PtCl}_6\text{K}_2 = 0,60\% \text{ K}_2\text{O}.$$

b) Nach der Kobaltmethode.

$$1,4025 \text{ g Subst.: } 0,025 \text{ g ClO}_4\text{K} = 0,61\% \text{ K}_2\text{O}.$$

3. Biotitglimmer, isoliert aus dem Fältelungsgneis von 1., nach der Kobaltmethode untersucht.

$$1,176 \text{ g Subst.: } 0,210 \text{ g ClO}_4\text{K} = 6,1\% \text{ K}_2\text{O}.$$

Diese Menge K_2O entspricht einem Gehalt von 41% Biotitglimmer in dem untersuchten Fältelungsgneis von 1., während Herr Prof. J. KÖNIGSBERGER aus demselben durch sorgfältige Trennung des Pulvers von mittlerem Korn mit THOULET'Scher Flüssigkeit und nachheriger Prüfung auf Reinheit unter dem Mikroskop und Wägung 44% festgestellt hat.

Hat man das Kalium als Kobaltgelb ausgefällt, so kann es selbstverständlich auch als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht werden. Zu dem Zweck verascht man das Filter von dem vorher gut ausgetrockneten Kobaltgelbniederschlag für sich in einem Platintiegel, fügt dann den gelben Niederschlag dazu und erhitzt das Ganze einige Minuten gelinde auf dunkle Rotglut, wodurch das Kobaltgelb zersetzt wird. Beim Ausziehen des Glührückstandes mit heißem Wasser werden Kalium und Natrium als salpetrigsaure Salze gelöst, während Kobaltoxyd ungelöst bleibt, das durch ein aschefreies Filter abfiltriert wird. Sollte hierbei etwas Kobaltoxyd durch's Filter gehen, so kann man es durch Zusatz einiger Tropfen Chlornatriumlösung vollständig zur Abscheidung bringen. Das erhaltene klare Filtrat dampft man nach Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und fällt das Kalium in der üblichen Weise mit überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoffsäure aus.

Bereitung von DE KONINCK's Kobaltreagens.

Man löst 30 g kristallisiertes Kobaltnitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 60 ccm Wasser und fügt 100 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung, entsprechend 50 g festem NO_2Na , sowie 10 ccm Eisessig dazu. Schon nach wenigen Sekunden beginnt eine lebhafte Entwicklung von Stickoxydgas; gleichzeitig geht das zweiwertige Kobalt des Nitrats in die dreiwertige Form über. Die Lösung färbt sich allmählich dunkelbraungelb. Da das käufliche Natriumnitrit fast immer kaliumhaltig ist, scheidet das Reagens beim Stehen einen geringen Niederschlag von Kobaltgelb ab. Man läßt daher das fertige Reagens 1–2 Tage absitzen und gießt erst dann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durchs Filter. Dieses konzentriertere Reagens ist nicht so veränderlich, wie vielfach angenommen wird; es läßt sich in dunkeln Flaschen 3–4 Wochen und länger nahezu unzersetzt aufbewahren. Ein älteres Reagens prüfe man erst auf seine Empfindlichkeit, indem man 1 Tropfen einer 10%igen Kaliumchloridlösung mit destilliertem Wasser auf 5 ccm verdünnt und hierzu einige Tropfen des fraglichen Reagens bringt. Das Reagens ist noch brauchbar, wenn hierbei fast augenblicklich ein gelber Niederschlag entsteht. Ein völlig zersetztes und daher nbrauchbares Reagens ist nicht mehr braungelb, sondern rosenrot gefärbt.

K. GILBERT (l. c.) verwendet zu den Kaliumfällungen ein verdünnteres Reagens und empfiehlt dasselbe zum Gebrauche aus zwei vorrätig zu haltenden Lösungen frisch zu bereiten. Die eine Lösung enthält 20 g essigsäures Kobaltoxydul, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, und 50 g reine Essigsäure im Liter und die andere Lösung 180 g kaliumfreies Natriumnitrit, ebenfalls zum Liter gelöst. Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina dieser beiden Lösungen.

Freiburg i. Br., Chem. Universitätslaboratorium (med. Abt.).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [1908](#)

Autor(en)/Author(s): Autenrieth W.

Artikel/Article: [Eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silikaten. 513-517](#)