

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien,
Vorstand Prof. Dr. A. Franke.

**Über die Summen-
bestimmung der Alkalien und die mikrogravimetrische Be-
stimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat
(mit einem Beitrag zur Mikroanalyse von Mineralwässern).**

Von

R. Dworzak und A. Friedrich-Liebenberg.

(Eingegangen am 4. November 1936.)

Bei der Analyse von Gesteinen, Mineralwässern und natürlich vorkommenden Salzen sind die häufigsten Vertreter der Alkalimetallgruppe Lithium, Natrium und Kalium; die Metalle Rubidium und Cäsium treten nur in ganz seltenen Fällen in beträchtlicheren Mengen auf und für ihre Bestimmung gelten besondere Arbeitsvorschriften. Aus diesen Erwägungen beschränkten sich unsere Untersuchungen, welche auf die Ausarbeitung einer möglichst genauen, mikroanalytischen Arbeitsweise zur Bestimmung der Alkalien — besonders auch in Mineralwässern — abzielen, vorläufig auf die drei erstgenannten Alkalimetalle.

Da die quantitative Bestimmung der Alkalimetalle sich im wesentlichen auf die Summenbestimmung stützt, indem entweder überhaupt nur die Summe von Interesse ist oder Einzelbestimmungen sich als Differenzmethoden auf die exakte Summenbestimmung aufbauen, war es notwendig, vorerst die Bedingungen für eine einwandfreie Ermittlung der Summe der Alkalien sicherzustellen.

I. Summenbestimmung der Alkalien.

Als Wägungsform für die Summenbestimmung kommen in erster Linie die Chloride und Sulfate in Betracht. Man pflegt die letzteren wegen ihrer geringeren Flüchtigkeit vorzuziehen, doch müssen die Chloride verwendet werden, wenn eine Bestimmung des Kaliums als Chloroplatinat oder Perchlorat anschließend folgen soll. Obwohl die genannten Verbindungen als Wägungsformen vielfach benutzt werden, sind überraschenderweise die Angaben der Literatur über das analytische Verhalten dieser Salze keineswegs ausreichend, insbesondere fehlen hinlängliche Angaben über die

Temperaturempfindlichkeit der zu wägenden Salze, ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme aus der Luft und über die Zersetzungstemperatur der Pyrosulfate. Ist das Fehlen exakter diesbezüglicher Angaben schon in der Makroanalyse störend, so liegt in der Anwendung einer beiläufigen, mehr erfahrungsgemäßen Arbeitsweise in der Mikroanalyse eine noch weit höhere Gefahr für die Präzision der Resultate. Besonders lag die Annahme nahe, daß die Flüchtigkeit der Substanzen sich in der Mikroanalyse durch das ungünstige Verhältnis von Menge zu Oberfläche — zumal beim Schmelzen — stärker bemerkbar machen wird als bei Makrobestimmungen. Aus demselben Grunde wird eine Fähigkeit der Salze zur Wasseraufnahme aus der Luft mehr in Erscheinung treten, wobei noch hinzukommt, daß die Substanzen vor einer Mikrowägung frei an der Luft erkalten müssen, während bei Makroanalysen im Exsiccator Temperaturkonstanz erreicht wird. Daher müssen an mikroanalytische Bestimmungsformen viel weitergehende Anforderungen in Bezug auf Nichtflüchtigkeit und anhygroskopisches Verhalten gestellt werden als in der Makroanalyse. In beiden Beziehungen lagen bei den genannten Wägungsformen, den Alkalichloriden und Alkalisulfaten, nach den ungenauen Angaben der analytischen Literatur erhebliche Bedenken vor. Die im Hinblick auf die Mikroanalyse ausgeführten Vorarbeiten, die in der Makrountersuchung der Chloride und Sulfate bestanden, haben daher auch für die Makroanalyse Bedeutung.

Um zur Summe der Alkalien zu gelangen, müssen vorher alle anderen Kationen und gewisse Anionen entfernt werden, gleichgültig um welches Analysenmaterial es sich handelt. Bei allen Prozessen zur Abscheidung der Begleitkationen lassen sich entweder die Chloride oder die Sulfate der Alkalien leicht durch Zusatz der entsprechenden Säure erhalten.

A. Versuche über die Beständigkeit der Chloride und Sulfate von Lithium, Natrium und Kalium gegen höhere Temperaturen und Feuchtigkeitsaufnahme.

Als Präparate für die nachfolgenden Untersuchungen wurden verwendet:

Kaliumchlorid
Natriumchlorid } Merck p. a.; sie erwiesen sich als trocken.

Lithiumcarbonat Merck, reinst; vor der Verwendung bei 110° zur Konstanz getrocknet.

Schwefelsäure Merck p. a. für forensische Zwecke; die Säure wurde auf ihre Reinheit geprüft, indem 1 cem derselben in einem gewogenen Platintiegel abgeraucht und dieser dann bei einer Temperatur von ungefähr 700° geglüht wurde; der erkaltete Tiegel wurde gewogen, es war keine Gewichtszunahme festzustellen.

Die Versuche wurden zunächst als Makrobestimmungen ausgeführt, um dann teilweise als Mikroversuche wiederholt zu werden. Die ein-

zelenen Salze wurden unter den gleichen Temperatur- und sonstigen Bedingungen untersucht, da bei Summenbestimmungen die Salze zwangsläufig den gleichen Bedingungen ausgesetzt sind. Sämtliche Versuche wurden in Platintiegeln vorgenommen.

a) *Makroanalytische Untersuchung der Chloride.*

Lithiumchlorid.

0,6575 g bei 110° getrocknetes Li_2CO_3 , entsprechend LiCl ... 0,7547 g, wurden im Platintiegel mit Wasser überschichtet, um ein eventuelles Verspritzen bei der Umsetzung zu vermeiden. Dann wurde HCl zugegeben, die Lösung am Wasserbad eingedampft und das Chlorid nach 4stündigem Trocknen bei 150° und Erkalten im Exsiccator gewogen 0,7530 g.

Die zweite Wägung wurde vorgenommen, nachdem das Salz 15 Minuten der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war und ergab..... 0,7585 g.

Nach einer weiteren Stunde offenen Stehens an der Waage wurde das Gewicht neuerdings überprüft..... 0,7701 g.

Nach weiteren 19 Stunden unter denselben Bedingungen ergab die Wägung das Gewicht von..... 0,9506 g.

Das LiCl hatte demnach in 15 Minuten 0,0055 g oder 0,73% seines Gewichtes zugenommen. Bei der neuerlichen Überprüfung des Gewichtes nach 1 Stunde und 15 Minuten war eine Steigerung desselben bereits um 0,0171 g oder 2,27% festzustellen. In der Zeit von ungefähr 20 Stunden, die zwischen der ersten und letzten Wägung lagen, hatte die untersuchte Substanzmenge 0,1976 g oder 26.24% ihres Eigengewichtes infolge der Feuchtigkeit der Zimmerluft zugenommen.

Eine neuerliche Trocknung bei der Temperatur von 150° ergab wieder das ursprüngliche Gewicht von..... 0,7530 g.

Nun wurde 3 Stunden im elektrischen Ofen auf 200° erhitzt und nach Erkalten im Exsiccator gewogen 0,7518 g,

nach weiterem 15stündigem Trocknen bei 200° und Erkalten im Exsiccator 0,7515 g.

Das Lithiumchlorid ist also sowohl bei 150° wie auch bei 200° vollkommen beständig. Auf eine Überprüfung bei höheren Temperaturen wurde verzichtet, da einerseits Natrium- und Kaliumchlorid bei 200° ebenfalls konstant sind, andererseits Lithiumchlorid bei höheren Temperaturen sich nach Literaturangaben (vgl. in *Gmelins Handbuch*) bereits teilweise verflüchtigt. Die Fähigkeit zur Wasseraufnahme aus der Luft ist bei Lithiumchlorid so stark, daß es sowohl bei Makro- wie bei Mikrobestimmungen als Wägungsform nicht in Betracht kommt.

Natriumchlorid.

Einwaage von lufttrockenem NaCl 1,4536 g.

Die Substanz wurde 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 150° getrocknet und sodann im Exsiccator zur Waage gebracht und gewogen 1,4529 g.

Nach 18stündigem Verweilen an der Waage wurde die Wägung wiederholt 1,4532 g.

Das Gewicht der Substanz vermehrte sich demnach während 18stündiger Einwirkung der Luftfeuchtigkeit um bloß 0,0003 g.

Anschließend wurde dieselbe Substanz 4 Stunden auf 200° erhitzt und gewogen..... 1,4526 g.

Die in diesem Wert aufscheinende Abnahme von 0,0003 g ist so gering, daß sie gegenüber der Größe des Gesamtgewichtes überhaupt nicht von Bedeutung ist.

Natriumchlorid ist demnach sowohl bei 150° wie bei 200° vollkommen beständig und nimmt auch bei vielstündigem Stehen an der Zimmerluft merkliche Mengen Feuchtigkeit nicht auf.

Kaliumchlorid.

Einwaage von lufttrockenem KCl..... 1,0016 g.

Die Substanz wurde 3 Stunden bei einer Temperatur von 150° getrocknet, im Exsiccator zur Waage gebracht und gewogen 1,0013 g.

Nach 18stündigem Verweilen im Waagehäuse wurde wieder eine Wägung vorgenommen..... 1,0013 g.

Es war also während der Zeit von 18 Stunden keine Gewichtsvermehrung durch Wasseraufnahme festzustellen.

Hierauf wurde dieselbe Substanz 4 Stunden auf 200° erhitzt und sodann gewogen..... 1,0005 g.

Die Abnahme des Gewichtes betrug bloß 0,0008 g, was praktisch bei der verhältnismäßig großen Substanzmenge wohl belanglos ist.

Auch die Untersuchung des Kaliumchlorids zeigt seine Beständigkeit bei den Temperaturen von 150° und 200°. Die Fähigkeit dieses Salzes zur Aufnahme der Luftfeuchtigkeit ist ebenfalls derart gering, daß sie in der Versuchszeit überhaupt nicht bemerkbar war.

b) Makroanalytische Untersuchung der Sulfate.

Zu den Untersuchungen wurde jeweils in einem vorher gewogenen Platintiegel eine bestimmte Menge von bei 110° getrocknetem Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Lithiumcarbonat eingewogen. Um ein Verspritzen der Substanz bei der Überführung in das Sulfat möglichst zu vermeiden, wurden die Chloride in wenig Wasser gelöst, das Lithiumcarbonat mit Wasser überschichtet und dann erst die nötige Menge Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Das Wasser wurde am Wasserbad weitgehend abgedampft. Durch Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wurde der Wassergehalt der Schwefelsäure so weit herabgedrückt, daß beim nachfolgenden Abrauchen der Säure mit dem Teclu-Brenner keine Verluste entstehen konnten. Hierauf wurde bis zur beginnenden Zersetzung des gebildeten Pyrosulfates erhitzt und die Substanz im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von etwa 700° bis zur völligen Bildung des Sulfates geglüht. Die Temperatur des elektrischen Ofens war vorher mittels Thermoelementes zu 690° gemessen worden; erfahrungsgemäß sind diese Temperaturangaben mit $\pm 10^\circ$ reproduzierbar. Die Glühdauer betrug bei den Makrobestimmungen ungefähr 2 bis 3 Stunden.

Werden, wie bei den Makrobestimmungen, größere Mengen Sulfate ge-
glüht, so ist es notwendig, den elektrischen Ofen langsam auf die erforderliche Temperatur zu bringen, um ein Aufblähen und Übersteigen der Substanz, insbesondere des Kaliumsulfates, über die Tiegelränder zu vermeiden. Der Tiegel mit den Sulfaten wurde an der Luft rasch abgekühlt, indem er noch glühend aus dem elektrischen Ofen genommen und auf einen Kupferblock gestellt wurde. Nach 25 bis 30 Minuten konnte bereits gewogen werden. Anschließend an die erste Wägung, die ein Urteil über die Vollständigkeit der Überführung in das Sulfat gestattete, wurden zur Untersuchung der Wasseraufnahme aus der Luft die Substanzen in dem Waagegehäuse offen stehen gelassen und von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme, entsprechend der Wasseraufnahme, bestimmt.

Es bestanden berechnete Bedenken, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine vollständige Überführung der Pyrosulfate in die Sulfate erzielt wird. Nach gebräuchlichen Analysenvorschriften pflegt man diese Überführung durch ein- oder mehrmaliges Abrauchen mit Ammoncarbonat zu vervollständigen. Wir überzeugten uns nach Abschluß unserer Versuchsreihen in jedem der folgenden Fälle durch Lösen in doppelt destilliertem Wasser und Prüfung mit Methylorange davon, daß die Sulfate vollkommen neutral geworden waren, ein Abrauchen mit Ammoncarbonat sich also erübrigte.

Lithiumsulfat.

Die Einwaage von 0,3985 g Li_2CO_3 entspricht Li_2SO_4 0,5930 g.

Nach der Überführung in das Sulfat war das Gewicht..... 0,5906 g.

Die zweite Wägung wurde bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde vorgenommen, weil wegen der größeren Neigung der Lithiumsalze zur Wasseraufnahme aus der Luft angenommen wurde, daß die Gewichtsänderung eine raschere sein wird. Tatsächlich war aber durch die Wasseraufnahme das Gewicht in so geringem Maße geändert worden, daß dies bei der Wägung nicht in Erscheinung trat..... 0,5906 g.

Nach 20 Stunden ergab die Wägung..... 0,5914 g., was einer Zunahme von bloß 0,0008 g entspricht.

So wie die anderen Sulfate wurde auch das Lithiumsulfat einer Untersuchung der Flüchtigkeit bei der Temperatur von 700° unterworfen; nach zweistündigem Erhitzen wurde die Substanz erneut auf die Waage gebracht und zeigte das gleiche Gewicht wie bei der ersten Wägung..... 0,5906 g.

Das Lithiumsulfat ist also bei einer Temperatur von 700° vollständig glühbeständig und als nicht hygroskopisch zu bezeichnen.

Natriumsulfat.

Die Einwaage von 0,6666 g NaCl entspricht Na_2SO_4 0,8099 g.

Nach der Umwandlung in das Sulfat bei 700° ergab die Wägung 0,8084 g.

Nachdem die Substanz 2 Stunden der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, wurde das Gewicht nachgeprüft, welches unverändert geblieben war 0,8084 g.

Bei Überführung in das Sulfat und Glühen bei 700° wird demnach die richtige Menge Natriumsulfat erhalten, woraus seine Beständigkeit bei dieser Temperatur hervorgeht. Durch die letzte Wägung wird gezeigt, daß das Natriumsulfat absolut nicht hygroskopisch ist. Im übrigen wurde hier auf die Ausführung einer längeren Versuchsreihe verzichtet, da inzwischen eingehende Mikroversuche die Eignung des Natriumsulfats als Wägungsform weitestgehend bewiesen hatten (s. dort).

Kaliumsulfat.

Die Einwaage von 0,4994 g KCl entspricht K_2SO_4	0,5836 g.
Nach der Überführung in das Sulfat war das tatsächliche Gewicht.....	0,5806 g.
Nach 20 Stunden wurde die Wägung wiederholt.....	0,5805 g.
Um die Flüchtigkeit des K_2SO_4 bei der Temperatur von 700° zu ermitteln, wurde die Substanz einer weiteren einstündigen Erhitzung im elektrischen Ofen unterworfen; die nachfolgende Wägung zeigte ihre Gewichtskonstanz	0,5805 g.

Die Untersuchung des Kaliumsulfats zeigte dessen Beständigkeit bei der Temperatur von 700° und dessen geringe Neigung zur Wasseraufnahme.

Die Werte aller drei Versuchsreihen zeigen eine ganz unerwartet geringe Neigung der Sulfate von Lithium, Natrium und Kalium zur Wasseraufnahme aus der Luft. Selbst das Lithiumsulfat zeigte nach einer 20stündigen Einwirkung der Luftfeuchtigkeit nur eine Zunahme von 0,13% seines Gewichtes, während die beiden anderen Sulfate in dieser Zeit ihr Gewicht nicht veränderten. Auch die Einheitlichkeit der Salze ist praktisch gewährleistet, wenn die Temperatur von ungefähr 700° beim Glühen eingehalten wird. Die Lösung der so erhaltenen Salze reagiert völlig neutral, wie Versuche mit Methylorange zeigten. Zusammenfassend läßt sich aus unseren Resultaten der Schluß ziehen, daß sich alle drei Sulfate als Wägungsform sehr gut eignen, wenn man vorher bei 700° geglüht hat.

c) Mikroanalytische Untersuchung der Sulfate.

Die Überführung von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumcarbonat in die entsprechenden Sulfate erfolgte bei den mikroanalytischen Versuchen durch Abrauchen einer bestimmten Menge mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in einem vorher gewogenen, dünnwandigen Platintiegel von zirka 4 cm Höhe und rund 11 g Gewicht. Das Abrauchen wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure wiederholt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Hierauf wurde im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 700° 45 bis 60 Minuten lang geglüht, rasch an der Luft auf dem Kupferblock abgekühlt und auf die Mikrowaage gebracht. In bestimmten Zeitabständen wurde das Gewicht fest-

gestellt. Dieser Gang der Untersuchung wurde bei allen drei Alkalisulfaten in genau gleicher Weise eingehalten.

Lithiumsulfat.

Die Einwaage von 9,785 mg Li_2CO_3 entspricht Li_2SO_4 14,562 mg.

Die erste Wägung nach der Überführung in das Sulfat ergab 14,556 mg.

Nach 4stündigem Stehen an der Luft war das Gewicht..... 14,567 mg, was einer Zunahme von nur 11 γ oder 0,07% entspricht.

Selbst nach weiteren 17 Stunden war das Gewicht des Lithiumsulfats erst auf 14,589 mg gestiegen.

Die Gewichtszunahme in der Gesamtzeit von 21 Stunden betrug demnach 33 γ oder 0,21% des Gewichtes.

Natriumsulfat.

Die Einwaage von 10,919 mg NaCl entspricht Na_2SO_4 13,268 mg.

Nachdem das NaCl mit H_2SO_4 abgeraucht worden war, wurde 45 Minuten bei 700° geglüht und hernach gewogen..... 13,268 mg.

Nach 45 Minuten offenen Stehens an der Luft erfolgte die zweite Wägung..... 13,260 mg.¹

Nachdem das untersuchte Na_2SO_4 weitere 18 Stunden der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, wurde das Gewicht erneut kontrolliert, und es ergab sich 13,270 mg.

Selbst nach 63 Stunden, nach welcher Zeit noch eine Wägung erfolgte, war die Gewichtszunahme bloß 0,25% des Gewichtes. Eine so lange Untersuchungszeit der Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft hat für die Beurteilung der Eignung einer Substanz als mikroanalytische Wägungsform direkt keine Bedeutung, da hierfür im allgemeinen das Verhalten in der ersten Stunde entscheidend ist; doch ist die Geringfügigkeit der Gewichtszunahme in der langen Zeit bemerkenswert.

Zur Untersuchung der Flüchtigkeit von Na_2SO_4 bei höheren Temperaturen wurde eine Substanzmenge, die bei einer Temperatur von 700° geglüht ein konstantes Gewicht von 12,117 mg hatte, im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 810° 45 Minuten lang geglüht. Die darauffolgende Wägung ergab..... 12,062 mg, was bereits eine nicht zu vernachlässigende Abnahme von 0,46% bedeutet.

Kaliumsulfat.

Die Einwaage von 15,910 mg KCl entspricht K_2SO_4 18,593 mg.

Nach der Überführung in das Sulfat war das Gewicht..... 18,567 mg.

Die Wägung wurde nach 4stündigem Einwirken der Luftfeuchtigkeit wiederholt und ergab..... 18,570 mg.

Nach weiteren 17 Stunden war das Gewicht..... 18,577 mg.

Die Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme aus der Luft betrug also in der Zeit von 22 Stunden nur 10 γ , was kaum den Wägefehlerbereich einer normalen Mikroanalyse überschreitet.

¹ Dieses gegenüber der ersten Wägung um 8 γ verminderte Gewicht, das übrigens noch im Fehlerbereich der Mikrowägung liegt, erklärt sich vielleicht aus einer nicht vollständigen Temperaturangleichung vor der ersten Wägung, da diese stets möglichst bald vorgenommen wurde.

Die angeführten Mikroversuche bestätigten die bereits nach den Makroversuchen erwartete Eignung der Sulfate von Lithium, Natrium und Kalium als mikroanalytische Wägungsform vollständig. Besonders sei hier auch noch auf die gute Übereinstimmung der gefundenen und errechneten Sulfatwerte hingewiesen.

d) *Versuchsergebnisse über die Wägungsform der untersuchten Alkalimetalle.*

Will man Lithium, Natrium und Kalium einzeln oder in Gemischen als Chloride zur Wägung bringen, so hat man die Salze vorher auf die Temperatur von 200° zu erhitzen. Bei dieser Temperatur sind alle drei Salze noch vollkommen beständig. Natriumchlorid und Kaliumchlorid sind außerdem nicht hygroskopisch und würden sich demnach auch als Mikrowägungsform eignen. Lithiumchlorid dagegen nimmt sehr rasch Feuchtigkeit aus der Zimmerluft auf. Gemische, die viel Lithiumchlorid enthalten, sind daher unter den Bedingungen der Mikroanalyse, bei der die Verwendung des Exsiccators ausgeschaltet ist, zur Wägung ungeeignet. Eine Makrowägung, bei der das Erkalten im Exsiccator erfolgt, dürfte unter Berücksichtigung dieses Umstandes möglich sein.

Will man die genannten Alkalien als Sulfate zur Wägung bringen, und dies wird im Mikroverfahren immer dann nötig sein, wenn nennenswerte Mengen Lithium zugegen sind, so hat man die Salze nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure bei der Temperatur von ungefähr 700° zu glühen. *Bei 700° ist keines der genannten Alkalisulfate merklich flüchtig und eine rasche und gleichmäßige Überführung in die neutralen Sulfate ist gewährleistet.* Die Anwendung von Ammoncarbonat, wie sie in den Handbüchern und im Schrifttum der analytischen Chemie gefordert wird, ist demnach überflüssig, wenn man die oben angeführten Bedingungen einhält.

B. Arbeitsgang für die Mikrobestimmung der Alkaliensumme in Mineralwässern.

Zur mikroanalytischen Summenbestimmung der Alkalien in Mineralwässern genügen je nach deren Alkaligehalt wenige Kubikzentimeter. Zwecks Entfernung sämtlicher Begleitstoffe der Alkalien muß zuerst die Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure abgeschieden werden. Dann werden alle anderen Ionen durch Kochen mit Calciumhydroxyd abgetrennt und nach Entfernung des Calciums, durch Fällung als Carbonat und dann zur Vollständigkeit als Oxalat, die Alkalien durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen bei ungefähr 700° in die Sulfate übergeführt. Diese werden auf der Mikrowaage im Platintiegel gewogen.

Hervorgehoben sei, daß diese Analyse in etwa 6 Stunden ausgeführt werden kann, was bei ungefähr gleicher Analysengenauigkeit eine bedeutende Zeitersparnis gegenüber der Makroanalyse bedeutet.

Beispiel:

Auf Grund der Resultate der vorausgegangenen Versuche wurden Summenbestimmungen der Alkalien aus einem Mineralwasser vorgenommen. Als Analysenmaterial diente das Wasser des „Thalheimer Schloßbrunn“ in Obersteiermark, dessen Zusammensetzung durch Analysen von *A. Franke* und *R. Dworzak* bekannt ist.

Um von vornherein möglichst alle Fehlerquellen auszuschalten, wurde bei diesen Analysen doppelt destilliertes Wasser verwendet, da sich gezeigt hatte, daß das einmal destillierte Wasser noch zuviel gelöste Stoffe enthalten kann. Weiters wurde der verwendete Kalk durch einen Blindversuch auf seinen Alkaligehalt geprüft und dieser bei den Bestimmungen abgerechnet.

Ausführung der Analysen.

Für jede Bestimmung wurden 5 ccm Mineralwasser in einen Platintiegel pipettiert und SiO_2 durch Abrauchen mit konz. HCl abgeschieden. Unterdessen wurden 0,14 g von im elektrischen Ofen frisch geglühtem CaO in einer Platinschale von 8 cm Durchmesser mit ungefähr 10 ccm H_2O zu Kalkmilch angerührt. Nun wurde der Abdampfdruckstand mit 3–4 ccm H_2O versetzt und die Lösung durch ein Platintauchfilter (*Emichsches* Platinfilterstäbchen) direkt in die Kalkmilch gebracht. Der darauffolgende Vorgang ist der wichtigste und entscheidende für das Gelingen der Analyse. Um sämtliche Begleit-Ionen der Alkalien, insbesondere das Magnesium, entfernen zu können, muß die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -haltige Lösung ungefähr 20–30 Minuten gekocht werden, wobei die Flüssigkeitsmenge bis auf ein Drittel oder Viertel der ursprünglich vorhandenen abnimmt. Auch ist die Menge des verwendeten CaO so zu wählen, daß sie einerseits zur Fällung sämtlicher Begleit-Ionen ausreicht, andererseits durch den Überschuß noch ein annähernd gesättigtes Kalkwasser zurückbleibt. Die Lösung wurde nun mittels Platintauchfilters in eine andere Platinschale filtriert und sodann das Calcium mittels $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aus ammoniakalischer Lösung gefällt. Das entstandene CaCO_3 wurde durch ein Platintauchfilter von der Lösung getrennt, die in einer Platinschale eingedampft wurde, um das überschüssig zugesetzte $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vorsichtig abzurauchen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in der Lösung der letzte Rest von noch zurückgebliebenem Calcium durch Zusatz von wenig $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ gefällt. Die Lösung wurde neuerlich durch ein Platintauchfilter in eine Platinschale filtriert, eingedampft und die NH_4 -Salze entfernt. Nun wurde das letztmal mit Wasser aufgenommen und wieder durch ein Platintauchfilter in einen gewogenen Platintiegel filtriert. Die Lösung wurde nach Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbad soweit als möglich eingedampft und darauf die überschüssige Säure abgeraucht. Nachdem die Alkalisulfate im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 700° geglüht worden waren, wurde ihr Gewicht auf der Mikrowaage bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden durch Abzug von 24 γ korrigiert, was dem Alkaligehalt des verwendeten Calciumhydroxyds entspricht.

Prüfung des Calciumoxyds.

Für die Bestimmung des Alkaligehaltes des verwendeten CaO wurden 13,8921 g, welche vorher im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von rund 1000° geglüht worden waren, eingewogen. In einer großen Porzellanschale wurde das CaO vorsichtig mit 500 ccm H_2O versetzt, gründlich gerührt und

nach einer halben Stunde die von der Reaktion noch warme Lösung durch eine große Sinterplatte filtriert. Das Filtrat wurde in einer großen Platinschale auf dem Wasserbad eingeeengt und das gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in ammoniakalischer Lösung ausgefällt und filtriert. Das Filtrat wurde bis auf wenige Kubikzentimeter eingeeengt und das restliche Calcium mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ gefällt und filtriert. Diese Fällung wurde wiederholt, nachdem inzwischen die NH_4 -Salze abgeraucht worden waren. Nach Wiederholung des Abrauchens wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in einen gewogenen Platintiegel filtriert, eingedampft und mit H_2SO_4 abgeraucht. Die Sulfate wurden bei 700° geglüht und ihr Gewicht auf der Mikrowaage zu 2,539 mg bestimmt. Diese Sulfate wurden nun mit H_2O ausgezogen und die Lösung in einen gewogenen Platintiegel filtriert, am Wasserbad eingedampft und der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. Die wasserlöslichen Sulfate hatten ein Gewicht von 2,384 mg, sodaß sich der in Wasser unlösliche Anteil mit einem Gewicht von 0,138 mg ergibt. Die wasserlöslichen Sulfate wurden nun in einem gewogenen Mikrofilterbecher mit Pikrolonsäure versetzt, um vielleicht noch vorhandenes Calcium bestimmen zu können, doch wurde kein Niederschlag mehr erzielt, so daß der Wert dieser wasserlöslichen Sulfate als das Gewicht der im CaO enthaltenen Alkalien als Sulfate zu bezeichnen ist. Es enthielten demnach 10 g CaO 1,716 mg Alkalien als Sulfate.

Analysenresultate.

Im nachfolgenden sind die bei den Mikroanalysen erhaltenen Gewichte und deren Abweichungen vom Mittelwert der Makrobestimmung angegeben:

Tabelle I.

Makrowert mg	Mikrowerte		Differenz %
	mg	% des Makrowertes	
5,358	5,386	100,52	+ 0,52
	5,358	100,00	± 0,00
	5,311	99,12	- 0,88
	5,375	100,32	+ 0,32

Der angegebene Makrowert ist der aus der Analyse von *Franke* und *Dworzak* berechnete Wert für die Summe von Lithium, Natrium und Kalium als Sulfate.

II. Die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat.

Von den Methoden zur direkten Bestimmung des Natriums ist die einzige, die praktische Bedeutung besitzt, die als Uranyltripelacetat mit Magnesium, Zink, Blei usw. Nach darüber vorliegenden systematischen Untersuchungen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des dritten Metalles ab, in gleichem Sinne aber auch die Spezifität der Fällung. Bei der Auswahl des geeignetsten Acetats mußte nicht nur auf die Un-

löslichkeit des erzeugten Niederschlages, sondern ganz besonders auch darauf geachtet werden, daß die Fällung weitestgehend spezifisch sei. Bei der Beurteilung der Tripelacetate nach diesen Gesichtspunkten war nur zwischen dem von *A. Blanchetière*¹ in die Analyse eingeführten Natrium-Magnesium-Uranylacetat und dem von *J. M. Kolthoff*² zuerst analytisch verwendeten Natrium-Zink-Uranyl-Acetat zu entscheiden. Da die analytischen Eigenschaften beider Salze ziemlich gleich sind, wurde dem Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat der Vorzug gegenüber dem Zink enthaltenden Salz gegeben, weil — besonders in Mineralwässern — Magnesium weitaus häufiger zugegen ist als Zink.

Die zweite grundlegende Frage betraf das zu verwendende Reagens. *Blanchetière* selbst verwendete ein rein wäßriges Reagens, während *E. Kahane*³ in seinen Arbeiten ein wäßrig-alkoholisches angibt. Das wäßrige Reagens wäre vorzuziehen gewesen, weil das alkoholhaltige leichter Begleitstoffe, z. B. Gips, aus der Lösung fallen kann; wäßriges zeigt aber eine schwerwiegende Unzulänglichkeit. Denn zur vollständigen Ausfällung des Natriums ist das 20fache Volumen der Lösung an wäßrigem Reagens notwendig. Eine derart große Reagensmenge ist aber in der Regel wegen der Kleinheit der mikroanalytischen Gefäße unzulässig. Wollte man diese Schwierigkeit dadurch umgehen, daß man in konzentrierteren Lösungen arbeitet, so tritt die Folgeerscheinung der schlechteren Trennung von den Begleit-Ionen auf. Da bei Verwendung des alkoholischen Reagens nach *Kahane* diese wesentlichen Nachteile vermieden werden können, wurde dieses dem rein wäßrigen vorgezogen.

Die Prüfung der Bestimmung des Natriums als Tripelacetat auf ihre mikrogravimetrische Verwendbarkeit wurde zunächst an reinen Natriumsalzlösungen vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß die Bestimmungen um so genauer wurden, je langsamer und in je größerer Verdünnung die Fällungen erfolgen. Das wurde erreicht, indem die gerade noch eine Fällung erzeugende Menge Reagens zugesetzt und für eine ungestörte Kristallisation gesorgt wurde. Die auf diese Weise erzielbare, sehr langsame Kristallisation bewirkt eine große Reinheit des Niederschlages und die Regelmäßigkeit und verhältnismäßig bedeutende Größe der Kristalle vermindert deren Wiederauflösung durch das Waschmittel. Wie schon *Kahane* bemerkte, ist nämlich der Niederschlag in Alkohol nicht ganz unlöslich, doch geht der Lösungsvorgang, besonders bei etwas größeren Kristallen, sehr langsam vor sich, sodaß daraus analytisch keine Schwierigkeit erwächst. (Vgl. unsere Löslichkeitsversuche!)

Bei der Bemessung der zur Fällung erforderlichen Reagensmenge ist sowohl die Menge des Natriums als auch das Volumen der Lösung zu

¹ *A. Blanchetière*: Bull. soc. chim. France (4), **33**, 807 (1923).

² *J. M. Kolthoff*: Ztschr. Analyt. Chem. **70**, 397 (1927).

³ *E. Kahane*: Bull. soc. chim. France (4), **47**, 382 (1930).

beachten.¹ Bei unseren Untersuchungen über die Reagensmenge zur Mikrobestimmung des Natriums konnte vorerst die Angabe sämtlicher Autoren über die Unschädlichkeit eines Reagensüberschusses bestätigt werden. Die untere Grenze der Reagensmenge, die angewandt werden muß, ist nicht nur von der zu fällenden Natriummenge abhängig, sondern es muß nach der Fällung die Lösung noch eine Mindestkonzentration an Reagens enthalten, um eine quantitative Abscheidung zu gewährleisten. Die Beobachtung *Köglers* von der besonders *empfindlichen Temperaturabhängigkeit* der Fällung konnte keine Bestätigung finden.

Das Reagens ist als eine an Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat stets gesättigte Lösung anzusehen, da sich einige Zeit nach der Filtration bei der Herstellung ein Bodenkörper ausbildet, der aus dem Tripelacetat besteht, das aus dem Natrium der verwendeten Reagenzien und aus dem Glas des Aufbewahrungsgefäßes entsteht. Das Vorhandensein dieses Bodenkörpers, der sich gut absetzt und bei Gebrauch des Reagens nicht stört, ist die Gewähr für die Sättigung desselben an Tripelacetat bei jeder Temperatur des Arbeitszimmers. Kristallisationsverzögerungen können durch das ständige Vorhandensein von Kristallen nicht auftreten. Letztere können aber auch bei normalen Arbeitsverhältnissen bei Zusatz des Reagens zu einer Natriumlösung keine Vermehrung des Niederschlages ergeben, wie *Kögler* annimmt, da das Wasser der Lösung das Reagens stets verdünnt. Es bleibt also nicht nur im Reagens, sondern auch noch im Wasser der Lösung Tripelacetat gelöst, so daß sich das Lösungsvolumen bei einer Fällung für die betrachtete Substanzmenge stets vergrößert. Temperatureinflüsse auf die Fällung können sich daher nur dann geltend machen, wenn die Temperaturunterschiede sehr groß sind, was aber praktisch leicht zu vermeiden ist. Deshalb ist die Forderung nach absolut natriumfreien Reagenzien zur Bereitung des Fällungsmittels *nicht* berechtigt.

Über die Fällung des Natriums als Tripelacetat liegen zahlreiche Arbeiten vor. (Makro- und mikrogravimetrische, sedimentationsanalytische Bestimmungen, titrimetrische Bestimmung des zu U(IV) reduzierten Uranyls, kolorimetrische Bestimmung des Urans mit Ferrocyanid.) Diese Arbeiten behandeln auch spezielle, z. B. physiologische Anwendungen.

Die Angaben in der Literatur über die störenden Einflüsse von Begleitsubstanzen bei der Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat sind zum großen Teil einander widersprechend. Da aber die praktische Bedeutung der Methode wesentlich davon abhängt, daß das Natrium neben möglichst vielen anderen Ionen ohne vorherige Entfernung derselben richtig bestimmt werden kann, sollen im nachfolgenden die wichtigsten Angaben darüber in Kürze wiedergegeben werden:

¹ Diesbezüglich haben *Kahane* (loc. cit.) und *F. Kögler* (Angew. Chem. **48**, 561 [1935]) Formeln angegeben, die bei unmittelbarer Anwendung zu Irrtümern Anlaß geben können.

Nach der Angabe *Blanchetières*¹ sollen NH_4^+ -, K^+ -, Mg^{++} - und Ca^{++} -Ionen auch in zehnfachem Überschuß nicht stören. Dagegen beeinflussen P_2O_5 - sowie Ba^{++} - und Zn -Salze die Ergebnisse.

Weiland,² der auf der Methode von *Blanchetière* ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Natriummengen aufbaute, gibt an, daß bei Anwesenheit von seltenen Erden, Cd^{++} -, Pb^{++} -, Ba^{++} -, Sr^{++} -, PO_4^{---} - und AsO_4^{---} -Ionen und „allen durch Acetat-Ion fällbaren Ionen“ die direkte Bestimmung des Natriums nicht erfolgen darf.

Earl R. Caley und *W. C. Foulk*³ geben als nicht störend NH_4^+ -, Mg^{++} -, Fe^{+++} -, K^+ -, und Erdalkali-Ionen bis zur fünfzehnfachen Menge des Natriums an. Dagegen verursacht Li⁺ schon in kleinen Mengen Fehler. In einer späteren Veröffentlichung derselben Autoren⁴ wird besonders hervorgehoben, daß Kalium erst bei 200—500fachem Überschuß positive Fehler bedingt.

*Kahane*⁵ behauptet, NH_4^+ -, Li^+ -, Mg^{++} - und Ca^{++} -Ionen stören die Fällung nicht, K^+ -Ionen erst in 10—100facher Menge des Natriums, Schwermetalle nur in großem Überschuß. In einer zweiten Veröffentlichung *Kahanes*⁶ wird nochmals auf die störenden Einflüsse der verschiedenen Ionen eingegangen und festgestellt, daß mit seinem Reagens Kalium und Lithium nicht gefällt wird; als störend werden angegeben: Silber-, Quecksilber-, Antimon-, Phosphorsäure-, Arsensäure-, Oxalsäure- und Ferrocyanid-Ion und Fluorsilikate.

Alten und *Weiland*,⁷ die das Verfahren von *Kahane* überprüften, bezeichneten bei Verwendung des *Kahaneschen* Reagens als störend die Anwesenheit bereits geringer Mengen K^+ -, NH_4^+ - und Ba^{++} -Ion und Gips.

*F. Kögler*⁸ fand bereits kleinste Mengen von Kalium als die Bestimmung störend, während NH_4^+ -, Ca^{++} -, Fe^{+++} - und Al^{+++} -Salze selbst bei großem Überschuß keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Werte ausüben. Ba^{++} -Salze verursachen erst bei mehr als zehnfachem, Sr^{++} -Salze erst bei mehr als 25fachem Überschuß größere Abweichungen. Als störend werden noch die Perchlorate einiger Metalle angegeben.

Nachdem wir uns an reinen Natriumsalzlösungen von der Brauchbarkeit der mikrogravimetrischen Fällung von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat mit dem von *Kahane* angegebenen alkoholisch-wäßrigen Reagens überzeugt hatten, war es nötig, Klarheit über die Beeinflussung der Fällung durch andere Ionen, insbesondere Kalium- und Lithium-Ion, zu gewinnen. Im Hinblick auf die speziellen Verhältnisse bei der Mineralwasseranalyse war auf jene Ionen Rücksicht zu nehmen, die im allgemeinen in Mineralwässern vorkommen und mengenmäßig neben dem Natrium von Bedeutung sind. Es zeigte sich, daß die Beeinflussung der Abscheidung des Tripelsalzes unter anderem von den Fällungsbedingungen abhängt. Der Niederschlag hat die Neigung, bei seinem Ent-

¹ *A. Blanchetière*: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 807 (1923).

² *H. Weiland*: Mitt. Kali-Forschungs Anst. **47**, 21 (1927).

³ *E. R. Caley* u. *W. C. Foulk*: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1664 (1929).

⁴ *E. R. Caley* u. *W. C. Foulk*: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 432 (1932).

⁵ *E. Kahane*: Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 382 (1930).

⁶ *E. Kahane*: Bull. Soc. chim. France (4), **53**, 555 (1933).

⁷ *F. Alten* u. *H. Weiland*: Mitt. Kali-Forschungs Anst. **75**, 11 (1933).

⁸ *F. Kögler*: Angew. Chem. **48**, 561 (1935).

stehen fremde Stoffe mitzufallen, wodurch zu hohe Werte erhalten werden. Dies ist jedenfalls einer der wichtigsten Gründe für die Störung durch Fremdstoffe, und die verschiedenen Literaturangaben über die Störung der Fällung durch Begleit-Ionen sind offenbar auf die verschiedene Arbeitsweise der Autoren und zum Teil auf die verschiedene Gesamtkonzentration der Lösungen zurückzuführen. Weitgehend verhindert werden kann die Störung durch eine langsame, ungestörte Kristallisation, die erreicht wird, wenn zunächst das Reagens in möglichst geringem Überschuß zugesetzt wird. Außerdem entstehen dabei verhältnismäßig große Kristalle, die sich ohne Verluste durch das Waschmittel gut reinigen lassen.

A. Löslichkeit von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat in Alkohol.

Um die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit des Tripelsalzes in Alkohol zu klären, wurden zunächst Versuche in dieser Richtung unternommen.

Eine genügende Menge des Niederschlages, der von mehreren Fällungen stammte, wurde in einem mit Schliffstopfen verschließbaren Kolben mit soviel Alkohol versetzt, daß stets Bodenkörper vorhanden war. Der Kolben wurde sodann 18 Stunden auf der Schüttelmaschine bewegt. Der nach dieser Zeit nicht gelöste Teil des Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetats wurde abfiltriert und aus der klaren alkoholischen Lösung 10 ccm herauspipettiert. Diese wurden am Wasserbad in einem vorher gewogenen Platintiegel zur Trockne eingedampft und der Rückstand gewogen. In 10 ccm Alkohol hatten sich in der Zeit von 18 Stunden 1,663 mg Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat gelöst.

Dieser Betrag entspricht einer Löslichkeit des Niederschlages von 1 : 6013.

Durch weitere Versuche konnte aber die Feststellung *Kahanes*, daß sich der Niederschlag in Alkohol sehr langsam löst, bestätigt werden. Zu der praktisch ausreichenden Reinigung des Niederschlages in einem Jenaer Mikrofilterbecher sind ungefähr 3 ccm Alkohol nötig, die man in Teilen von ungefähr $\frac{1}{2}$ ccm verwendet. Diese Menge und, wie Versuche zeigten, auch 10 ccm Alkohol bewirken in der kurzen Zeit der Einwirkung auf den Niederschlag praktisch keine merkliche Verminderung desselben, wenn die Kristalle eine genügende Größe besitzen. Auch konnte keine Reduktionswirkung des Alkohols (*Kögler*) auf das Tripelsalz festgestellt werden.

B. Fällung von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat in reinen Natriumsalzlösungen.

Zu den Natriumbestimmungen aus reinen Salzlösungen wurden gestellte Natriumchlorid- und Natriumsulfatlösungen verwendet. Als

Reagens wurde das von *Kahane* angegebene alkoholisch-wäßrige benützt, dessen Zusammensetzung und Bereitung hier nochmals wiedergegeben sei:

32 g Uranylacetat (kristallisiert) und 100 g Magnesiumacetat werden unter Zusatz von 20 ccm Essigsäure in einem Gemisch von 500 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst und erkalten gelassen. Die Lösung wird mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt und nach 48 Stunden filtriert.

Wie auch schon *Kahane* betont, ist das Reagens lichtempfindlich, da in Gegenwart von Uranylsalzen die im Reagens befindliche Essigsäure durch das Sonnenlicht in Aethan und Kohlendioxyd zersetzt werden soll, während das Uranylsalz selbst zu grünem Uranosalz reduziert wird. Sollte das Reagens durch Belichtung grün geworden sein, so ist es zu verwerfen, da das reduzierte Uran bei der Fällung unrichtige Resultate liefert. Ein in dem Reagens ausgefallener Niederschlag von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat ist, wenn er sich als Bodenkörper abgesetzt hat, nicht bedenklich. Die Fällung nehme man nicht in direktem Sonnenlicht vor und stelle die Gefäße zur Ablagerung des Niederschlages unter einen für Sonnenlicht undurchlässigen Behälter.

Für die Berechnung der anzuwendenden Reagensmenge, die zur sicheren, vollständigen Ausfällung des Natriums notwendig ist, ergaben unsere Versuche das 7- bis 8fache des auf Natrium bzw. Uranylacetat errechneten Volumens, jedoch wenigstens das doppelte Volumen der Lösung, aus der die Fällung erfolgt. Die günstigste Konzentration der zu fällenden Lösung liegt zwischen 0,3 und 0,025 mg Na pro Kubikzentimeter.

Für 1 mg Na sind zur Fällung theoretisch 1,588 ccm Reagens nötig, mit dem oben vorgesehenen Überschuß sind rund 12 ccm Reagens anzuwenden. Für eine Na-Konzentration von zirka 0,17 mg Na im Kubikzentimeter werden demnach die beiden Forderungen identisch, d. h. es sind nach jeder der beiden Berechnungsarten für 1 ccm dieser Lösung 2 ccm Reagens anzuwenden. Bei größeren Na-Konzentrationen wird sich der Zusatz nach dem zu fällenden Na, bei kleineren Konzentrationen nach dem Volumen der zu fällenden Lösung zu richten haben.

Ist die Na-Konzentration höher als etwa 0,3 mg pro Kubikzentimeter, dann werden die zu ihrer Fällung notwendigen Reagensmengen so groß, daß leicht Störungen durch Mitfallen von Begleitstoffen infolge der hohen Alkoholkonzentration auftreten können. Bei Lösungen unter 0,025 mg Na pro Kubikzentimeter kann unter Umständen das doppelte Lösungsvolumen an Reagens zu wenig sein, um die Fällung vollständig zu machen. Mit der Feststellung des in einem solchen Falle nötigen Reagensüberschusses haben wir uns nicht befaßt, da derartige Bestimmungen, insbesondere bei der Mineralwasseranalyse, praktisch kaum in Betracht kommen.

Sollen gänzlich unbekannte Natriummengen bestimmt werden, so ist es vorteilhaft, durch einen orientierenden Versuch mit einem größeren Reagensüberschuß die annähernde Natriummenge zu ermitteln und den so gefundenen Wert der Bemessung der Reagensmenge zugrunde zu legen.

Die zur völligen Abscheidung des Tripelsalzes maximal erforderliche Zeit (Fällungsdauer) war länger als bei *Kahane*, da der gegenüber seinen Angaben geringere Reagensüberschuß ein langsames Ausfallen des Niederschlages bewirkt. Für die vollständige und sichere Ausfällung des Natriums ist eine Fällungsdauer von 16 Stunden notwendig, weil

die oft auch schon in kürzeren Zeiten erzielten quantitativen Fällungen nicht immer reproduzierbar waren.

Die Niederschläge wurden zweimal mit Reagens gewaschen, wobei im wesentlichen die Begleitstoffe entfernt werden, dann vier- bis fünfmal mit jeweils wenig Alkohol zur Beseitigung des Reagens aus dem Fällungsgefäß.

Die Berechnung der im folgenden wiedergegebenen Versuche erfolgte mit dem von *Kahane* angegebenen Faktor, da er sich als der richtigste erwiesen hatte. *Kahane* gibt den Kristallwassergehalt des Niederschlages mit 8 Mol Wasser an und daher den Analysenfaktor mit 0,01500.

Im einzelnen wurden die Versuche folgendermaßen ausgeführt:

In einen vorher auf der Mikro- und mit Verschuß auch auf der Makro- waage gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher wurden verschiedene Mengen reiner Natriumsalzlösungen von bekanntem Gehalt mit einer Mikrobürette eingemessen und, wieder verschlossen, auf der Makro- waage das genaue Gewicht der eingemessenen Lösung ermittelt.¹ Durch anschließendes Eindampfen der Lösung wurde die gewünschte Konzentration derselben hergestellt, in der die Fällung erfolgen sollte; dieses Konzentrieren geschah am besten auf dem *Reichs*chen Wasserbad² in folgender Weise: Die Eingangsöffnung des Filterbechers wurde mit einem Staubfilter verschlossen und das Absaugrohr an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Während mit der Pumpe voll gesaugt wurde, ließen wir einen gelinden Dampfstrahl aus dem Wasserbad um den Filterbecher spülen. Auf diese Weise ist es möglich, 1 ccm Wasser in ungefähr 10 Minuten wegzudampfen. Nun wurde mit der restlichen Flüssigkeit die an der Wand des Filterbechers auskristallisierte Substanz wieder in Lösung gebracht. Die Fällung wurde jeweils mit der oben gegebenen Vorschrift entsprechenden Menge Reagens vorgenommen und rund 16 Stunden stehengelassen. Dann wurde filtriert, zweimal mit Reagens und 4—5mal mit Alkohol (zusammen ungefähr 3 ccm) gewaschen, bei 110° ungefähr 1 Stunde getrocknet und nach dem Erkalten und der üblichen äußeren Reinigung des Filterbechers auf der Mikro- waage ausgewogen.

Tabelle II. Natriumbestimmungen in reinen Natrium- chloridlösungen.

ccm Lösung (vor der Fällung)	ccm Reagens	Natrium			Differenz %
		mg gegeben	mg gefunden	% gefunden	
1,0	2,0	0,02487	0,02504	100,66	+ 0,66
1,0	2,0	0,02498	0,02486	99,50	- 0,50
0,7	1,2	0,04993	0,04986	99,86	- 0,14
0,35	0,7	0,05000	0,05026	100,53	+ 0,53
0,35	0,7	0,05012	0,05010	99,96	- 0,04
0,35	0,7	0,04998	0,04971	99,46	- 0,54
0,35	0,7	0,04996	0,05010	100,28	+ 0,28
0,35	1,4	0,10035	0,09948	99,13	- 0,87

¹ Grund und genaue Beschreibung für dieses Verfahren siehe *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 98 (1931). Unter „angewandt“ sind die aus der Wägung ermittelten Zahlen angeführt.

² *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 189 (1932).

Die hier wiedergegebene Reihe von Versuchen gibt ein ausreichendes Bild über die Eignung der Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetatfällung zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Natriums. Die Versuche wurden nur bis zu einer Mindestkonzentration von ungefähr 25 γ Na im Kubikzentimeter verfolgt, doch soll damit nicht die Bestimmungsgrenze bezeichnet sein.

Tabelle III. Natriumbestimmungen in reinen Natriumchlorid-lösungen mit einem größeren Reagensüberschuß.

ccm Lösung (vor der Fällung)	ccm Reagens	Natrium			Differenz %
		mg gegeben	mg gefunden	% gefunden	
0,35	2,0	0,05010	0,05010	100,00	\pm 0,00
0,35	2,0	0,05013	0,04998	99,70	— 0,30
0,35	2,0	0,05007	0,04977	99,40	— 0,60
0,35	3,5	0,05002	0,05001	99,98	— 0,02
0,35	5,0	0,04995	0,04962	99,34	— 0,66

Durch diese Versuche wird die Unabhängigkeit des Ergebnisses der Natriumbestimmung aus reinen Natriumsalzlösungen von einem größeren Reagensüberschuß bewiesen; die Angaben *Kahanes* in dieser Beziehung wurden also bestätigt.

Natriumbestimmungen in reinen Natriumsulfatlösungen.

Besondere Bedeutung besitzen diese Versuche wegen der Möglichkeit der direkten Natriumfällung aus Alkaliensummenbestimmungen, die als Sulfate ausgewogen waren und wegen der direkten Fällbarkeit des Natriums in Mineralwässern, welche häufig Sulfat-Ion enthalten (vgl. den folgenden Absatz).

Tabelle IV.

ccm Lösung (vor der Fällung)	ccm Reagens	Natrium			Differenz %
		mg gegeben	mg gefunden	% gefunden	
0,5	1,3	0,09726	0,09777	100,53	+ 0,53
0,5	1,3	0,09711	0,09687	99,75	— 0,25
0,5	1,3	0,09712	0,09699	99,86	— 0,14

Die Werte zeigen, daß Natriumbestimmungen aus Sulfatlösungen mit befriedigenden Resultaten vorgenommen werden können. Wenn im entsprechenden Konzentrationsbereich gearbeitet wird, stört meist auch die Ausfällung anderer Sulfate, wie Gips usw., durch den Alkohol des Reagens nicht.

C. Untersuchungen über die Störung der Fällung des Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetats durch verschiedene Begleit-Ionen.

Diese Versuche wurden so ausgeführt, daß zu einer reinen Natriumsalzlösung bekannten Gehaltes entsprechende Mengen Lösung derjenigen Stoffe zugesetzt wurden, deren Einfluß auf die Fällung zu ermitteln war. Aus dieser gemeinsamen Lösung wurde sodann das Natrium bestimmt. Auch hierbei wurde die in den Filterbecher eingemessene Natriumsalzlösung gewogen und das Gewicht der Lösung den Rechnungen zugrundegelegt. Der guten Vergleichbarkeit wegen wurde bei sämtlichen Versuchen die gleiche Lösung von 0,050 mg Na in 0,35 ccm Wasser angewendet und dementsprechend stets mit der gleichen Reagensmenge von 0,7 ccm gefällt. Nur bei der Prüfung des Einflusses der Kieselsäure mußte aus praktischen Gründen von dieser Regel abgewichen werden.

Die Zusätze der zu prüfenden Begleit-Ionen waren relativ zu den Natriummengen so gewählt, wie es uns den natürlichen Verhältnissen der gebräuchlichsten Mineralwassertypen zu entsprechen schien.

Im Folgenden sind die Resultate aller angestellten Versuche ohne Auswahl wiedergegeben. Unter den Konzentrations- und Fällungsverhältnissen unserer Versuche ergeben die überprüften Begleit-Ionen keine Fällung mit dem Reagens, werden aber bei der Abscheidung des Natriums unter Umständen teilweise mitgerissen.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Kalium.

Es wurden einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt verschiedene Mengen KCl in Lösung zugesetzt und untersucht, ob und bei welchem Verhältnis von Na : K es ein Gebiet gibt, in dem Natriumbestimmungen in Gegenwart von Kalium ausgeführt werden können. Bei sämtlichen Bestimmungen war das Volumen der Lösung, aus der die Fällung erfolgte, ungefähr 0,35 ccm und die verwendete Reagensmenge 0,7 ccm, die Fällungszeit 16 Stunden. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle V.

Natrium			Differenz %	Na : K
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05003	0,06089	121,69	+ 21,69	1 : 8
0,04997	0,05292	105,90	+ 5,90	1 : 8
0,04998	0,05029	100,63	+ 0,63	1 : 2
0,05001	0,05015	100,27	+ 0,27	1 : 2
0,05006	0,05046	100,80	+ 0,80	1 : 1
0,05003	0,05004	100,02	+ 0,02	1 : 1
0,04998	0,04937	98,77	- 1,23	1 : 1
0,05003	0,05007	100,08	+ 0,08	1 : 1
0,04999	0,05004	100,10	+ 0,10	1 : 1

Die angeführten Werte zeigen deutlich, daß bei der Natriumfällung das Verhältnis Na : K sogar 1 : 2 sein kann, ohne das Resultat zu beeinträchtigen. Es ist allerdings notwendig, in nicht zu hohen Konzentrationen zu arbeiten, da sonst das nach dem Trocknen orangerote Uranyl-Kalium-Acetat mitgefällt werden könnte.¹ Ein ungünstigeres Verhältnis von Natrium zu Kalium dürfte nur bei wenigen natürlichen Mineralwässern vorkommen.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Lithium.

Zu einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt wurden wechselnde Zusätze an LiCl-Lösung gemacht und die Fällung in der schon geschilderten Weise vorgenommen. Bei allen Bestimmungen war das Volumen vor der Fällung zirka 0,35 ccm, der Reagenszusatz 0,7 ccm, die Fällungsdauer 16 Stunden.

Tabelle VI.

Natrium			Differenz o/o	Na : Li
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05002	0,05232	104,60	+ 4,60	1 : 4,5
0,05004	0,05147	102,85	+ 2,85	1 : 1,5
0,05019	0,05056	100,75	+ 0,75	1 : 1,5
0,05007	0,05026	100,39	+ 0,39	1 : 1
0,05008	0,05094	101,72	+ 1,72	1 : 1
0,05001	0,05069	101,35	+ 1,35	1 : 1
0,05007	0,05042	100,69	+ 0,69	1 : 1
0,04992	0,05018	100,51	+ 0,51	1 : 0,25
0,04999	0,05050	101,03	+ 1,03	1 : 0,25
0,04997	0,05029	100,65	+ 0,65	1 : 0,25
0,05002	0,05006	100,07	+ 0,07	1 : 0,25

Diese Analysen zeigen, daß die Störung der Natriumfällung durch Lithium viel größer ist als durch Kalium, doch bleiben die durch immer-

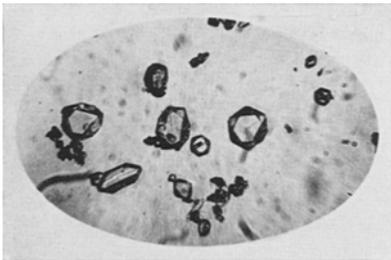


Abb. 1. Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat.

hin nennenswerte Lithiummengen verursachten Fehler in erträglichen Grenzen, so daß selbst bei Anwesenheit der gleichen Gewichtsmenge Lithium noch ziemlich befriedigende Resultate erzielt werden können. Ein so ungünstiges Verhältnis Na : Li dürfte aber bei natürlichen Mineralwässern selten vorliegen.

Die Mikrophotographien Abb. 1 bis 3 zeigen die typischen Kristallformen von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat, Lithium-Magnesium-Uranyl-Acetat und Kalium-Uranyl-Acetat. Die Darstellung dieser Salze

¹ Vgl. die Kristallbilder und Beschreibung im folgenden Absatz.

erfolgte aus den reinen Salzlösungen der einzelnen Komponenten. Die mikroskopische Untersuchung eines bei einer Analyse erhaltenen Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetatniederschlags läßt sofort erkennen, ob Kalium mit ausgefallen ist (was übrigens nur bei höheren Konzentrationen erfolgt), nicht aber ist eine mikroskopische Unterscheidung der Nieder-

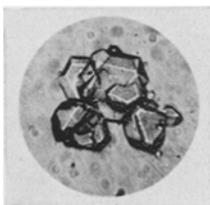


Abb. 2. Lithium-Magnesium-Uranyl-Acetat.

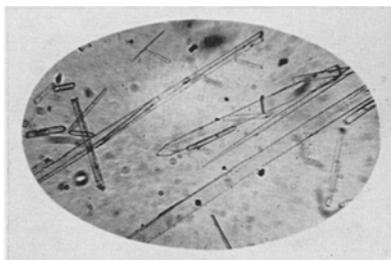


Abb. 3. Kalium-Uranyl-Acetat.

schläge des Natrium- und Lithiumtripelsalzes möglich. Die analoge Zusammensetzung und gleiche Kristallform des Natrium- und Lithiumniederschlags dürfte auch der Grund dafür sein, daß Lithium viel stärker als Kalium mitgefällt wird. Die Möglichkeit, trotzdem in gewissen Grenzen Natrium neben Lithium zu bestimmen, liegt in der wesentlich größeren Löslichkeit der Lithiumverbindung.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Calcium.

Der NaCl-Lösung wurden 0,556 mg Ca in Form von CaCl₂-Lösung zugesetzt, entsprechend ungefähr dem 11fachen Gewicht des Na. Fällungsvolumen, Reagenmenge und Fällungsdauer wie früher.

Tabelle VII.

Natrium			Differenz %	Na : Ca
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05001	0,04998	99,94	- 0,06	1 : 11
0,05004	0,05012	100,15	+ 0,15	1 : 11

Natriumbestimmung in Gegenwart von Barium.

Jeder Bestimmung wurden 0,569 mg Ba als BaCl₂-Lösung zugesetzt, was wieder ungefähr der 11fachen Gewichtsmenge des zu bestimmenden Natriums entspricht. Die übrigen Fällungsbedingungen waren dieselben wie früher.

Tabelle VIII.

Natrium			Differenz %	Na : Ba
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05001	0,05006	100,09	+ 0,09	1 : 11
0,05006	0,05040	100,68	+ 0,68	1 : 11

Natriumbestimmung in Gegenwart von Eisen.

Um den Einfluß des Eisens auf die Natriumbestimmung zu untersuchen, wurden jeder Fällung 0,052 mg Fe in Form einer FeCl_3 -Lösung zugesetzt. Diese Eisenmenge entspricht ungefähr dem Gewicht des Natriums. Fällungsbedingungen wie bei den früheren Versuchen.

Tabelle IX.

Natrium			Differenz %	Na : Fe
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05007	0,05034	100,54	+ 0,54	1 : 1
0,05003	0,05014	100,23	+ 0,23	1 : 1

Natriumbestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure.

Obwohl Phosphorsäure in natürlichen Mineralwässern nur in sehr geringen Mengen vorzukommen pflegt, war die Frage berechtigt, bis zu welchem Verhältnis Na : P_2O_5 eine Natriumbestimmung mit Uranylacetat möglich ist. Wenn man der Phosphorsäurefällung mit Uranylacetat die Formel $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4$ zugrunde legt, ergibt sich infolge des außerordentlich günstigen Umrechnungsfaktors der Natriumfällung ein Fehler des Natriumwertes von einem halben Prozent bei Gegenwart von ungefähr 10% des Natriumgewichtes an Phosphorsäure. Versuche mit einer Ammonphosphatlösung, die im Kubikzentimeter 0,0245 mg P_2O_5 enthielt, ergaben mit dem wäßrig-alkoholischen Magnesium-Uranyl-Acetatreagens überhaupt keine Fällung. Daraufhin wurden Natriumbestimmungen in Gegenwart von Phosphorsäure bei den bisherigen Versuchsbedingungen vorgenommen.

Tabelle X.

Natrium			Differenz %	Na : PO_4
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05005	0,05040	100,70	+ 0,70	1 : 0,25
0,05010	0,05026	100,33	+ 0,33	1 : 0,25

Die Analysen bestätigen vollkommen die obigen Berechnungen, nach denen ein Zusatz von Phosphorsäure-Ion in der Höhe von 10% des Natrium-

gewichtetes in den Resultaten nicht merkbar werden kann. Größere relative Mengen dürften bei Mineralwässern niemals vorkommen.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Kieselsäure.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kieselsäure wurde der Natriumchloridlösung eine Lösung von Kaliumsilicat zugesetzt, so daß bei der Fällung das 8,5fache Gewicht SiO_2 zugegen war. Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, ob eine direkte Bestimmung des Natriums aus Mineralwässern bei den meist auftretenden geringen Kieselsäurekonzentrationen möglich ist. Unsere Versuchsmenge entspricht übrigens ungefähr dem größten relativen Kieselsäurewert, bezogen auf Natrium, der sich bei Durchsicht des Deutschen und Österreichischen Bäderbuches vorfindet.

Bei den Versuchen wurde so vorgegangen, daß eine bestimmte Menge NaCl -Lösung von bekanntem Gehalt in einem Filterbecher völlig zur Trockne eingedampft und sodann durch Zugabe eines Kubikzentimeters einer K_2SiO_3 -Lösung mit bekanntem SiO_2 -Gehalt das NaCl wieder in Lösung gebracht wurde. Das Volumen der Lösung, aus der die Fällung erfolgte, war 1 ccm, die Menge des verwendeten Reagens demnach 2 ccm. Die Fällungsdauer betrug wie bei den anderen Versuchen 16 Stunden.

Tabelle XI.

Natrium			Differenz %	Na : SiO_2
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05001	0,05012	100,21	+ 0,21	1 : 8,5
0,05003	0,04998	99,90	- 0,10	1 : 8,5

Ergebnisse der Versuche über die Beeinträchtigung der Natriumfällung durch Begleitstoffe.

Die Versuche zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Natriumfällung nach *Kahane* in der Mineralwasseranalyse hatten folgendes Ergebnis:

Geht man von Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,025 mg Na im Kubikzentimeter aus, so gelingt bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise eine befriedigende Bestimmung des Natriums nicht nur aus reinen Natriumchlorid- und Natriumsulfatlösungen, sondern auch bei Gegenwart folgender Ionen:

Kalium.....	bis Na : K	= 1 : 2
Lithium ¹	„ Na : Li	= 1 : 0,25

¹ Bei nicht zu hohen Genauigkeitsansprüchen bis Na : Li = 1 : 1. — Die nach Abschluß unserer Arbeit erschienene Veröffentlichung von *C. Sumuleanu* und *M. Botezatu*: Mikrochem. **21**, 68 (1936), kommt unter Verwendung des Zink-Tripelsalzes bei kolorimetrischer Endbestimmung trotz größerer Fehlerbreite zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Störung durch Kalium und Lithium.

Calcium	bis Na : Ca	= 1 : 11
Barium	„ Na : Ba	= 1 : 11
Eisen	„ Na : Fe	= 1 : 1
Phosphorsäure (mit max. 0,5% Fehler)...	„ Na : P ₂ O ₅	= 1 : 0,1
Kieselsäure	„ Na : SiO ₂	= 1 : 8,5

Wie die nachfolgenden Versuche an zwei bekannten Mineralwässern zeigen, entsprach dort ein Kubikzentimeter des mehrfach verdünnten Originalwassers dem für die Fällung günstigen Bereich und die Natriumbestimmung konnte aus diesen verdünnten Mineralwässern ohne vorherige Abtrennung irgendwelcher Ionen mit gutem Erfolg vorgenommen werden.

Inzwischen wurde sowohl unsere Methode der Summenbestimmung der Alkalien als auch die eben beschriebene Natriumfällung am hiesigen Institute von *F. Hecht* bei mehreren Mikromineralanalysen, welche er an anderer Stelle veröffentlichen wird, mit gutem Erfolg verwendet. Einer Mitteilung des Genannten zufolge, kann die Genauigkeit der Natriumbestimmung auch bei höheren als den absolut unschädlichen Konzentrationen der Begleit-Ionen gewahrt werden, wenn man den gewogenen Niederschlag in verd. Salzsäure löst und mit der nun genau bekannten Reagenzmenge neuerlich fällt.

D. Direkte Natriumbestimmung in Mineralwässern.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse über die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums unter Berücksichtigung der störenden Einflüsse einiger anderer Ionen ist es möglich, die direkte Bestimmung des Natriums in den meisten natürlich vorkommenden Mineralwässern vorzunehmen. Für diese Bestimmung sind meistens nur Bruchteile eines Kubikzentimeters Mineralwasser nötig, und sie ermöglicht es, die Analyse einfach, leicht und schneller als nach den üblichen Makromethoden durchzuführen. Die Einschränkungen, die für diese Bestimmung gelten, sind in der Regel nicht störend. Es sind dies in erster Linie die bestimmten Gewichtsverhältnisse von Kalium, Lithium und Phosphorsäure zu Natrium, welche nicht überschritten werden dürfen, ferner ein zu hoher Gipsgehalt des Wassers, der bei größerer Konzentration durch den Alkohol des Reagens gefällt werden kann.

Letzteres wird sich meist ohne Schwierigkeit durch die entsprechende Verdünnung verhindern lassen. Andernfalls muß das Sulfat durch BaCl₂ entfernt werden; sofern kein zu großer Überschuß dieses Fällungsmittels verwendet wird, kann die Na-Bestimmung sofort aus dem Filtrat vorgenommen werden.

Auch eine sehr unwahrscheinliche Störung der Na-Bestimmung in Mineralwässern durch eine unzulässige Menge Phosphorsäure kann durch das Ausfällen mit BaCl₂ und NH₃ beseitigt werden.¹

¹ *F. Alten* u. *H. Weiland*: Mitt. Kali-Forschungs Anst. **75**, 11 (1933).

Untersucht wurden als Beispiele das Wasser des „Thalheimer Schloßbrunnens“ in Nordsteiermark und das im Handel erhältliche „Emser Kränchen“.

Um in dem für die Bestimmung günstigen Bereich der Na-Konzentration zu arbeiten, wurde das Wasser des „Thalheimer Schloßbrunnens“ 3fach, das „Emser Kränchen“ 10fach verdünnt. Aus diesen Lösungen wurde in den gewogenen Filterbecher je 1 ccm eingemessen und zur größeren Genauigkeit auch gewogen. Die Lösungen wurden mit 2 ccm Reagens versetzt und 16 Stunden stehengelassen. Das Auftreten der Fällung erfolgte meistens nicht sofort, sondern erst nach 1—2 Stunden, doch ist nach der angegebenen Zeit die Fällung vollständig und kann filtriert werden. Gewaschen wurde 2mal mit Reagens und 4—5mal mit Alkohol, sodann $\frac{3}{4}$ —1 Stunde bei 110° getrocknet und auf der Mikrowaage das Gewicht bestimmt.

Die gefundenen Analysenwerte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bekannten Analysen dieser Mineralwässer.

Tabelle XII. Natriumbestimmungen im Wasser des „Thalheimer Schloßbrunnens“.

Makrowert ¹ mg	Mikrowert		Differenz ‰
	mg	‰	
0,10563	0,10639	100,73	+ 0,73
0,10586	0,10613	100,25	+ 0,25
0,10560	0,10614	100,51	+ 0,51

Tabelle XIII. Natriumbestimmungen im „Emser Kränchen“.

Makrowert ² mg	Mikrowert		Differenz ‰
	mg	‰	
1,0003	0,9960	99,57	— 0,43
0,9969	0,9957	99,88	— 0,12
0,9968	0,9953	99,85	— 0,15

Zusammenfassung.

Es werden durch Versuche die genauen Bedingungen festgelegt, bei deren Einhaltung die Chloride bzw. Sulfate der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium als Wägungsformen geeignet sind und sowohl der exakten makroanalytischen als der mikroanalytischen Summenbestimmung der Alkalien dienen können.

¹ Die „Makrowerte“ wurden nach der Mineralwasseranalyse von *A. Franke* und *R. Dworzak* (1928) berechnet.

² Die hier wiedergegebenen Makrowerte sind nach der letzten Analyse des „Emser Kränchens“ von *Fresenius* aus dem Jahre 1930 errechnet.

Anschließend wird ein Arbeitsgang für die mikroanalytische Summenbestimmung der Alkalien in Mineralwässern beschrieben, der mit wenigen Kubikzentimetern in etwa 6 Stunden durchgeführt werden kann.

Ferner werden die Bedingungen festgestellt, unter denen sich das Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Natriums aus reinen Natriumsalzlösungen eignet.

Da die Literaturangaben über die Störung dieser Fällung durch verschiedene Begleit-Ionen weit auseinandergehen, wurden bei weiteren Versuchen Ionen, die in natürlichen Mineralwässern enthalten sind, in relativen Mengen, die in den Wässern maximal vorliegen, zugesetzt und festgestellt, daß das Magnesium-Uranyl-Acetatreagens zu einer einfachen, direkten, mikrogravimetrischen Natriumbestimmung aus Mineralwässern, und zwar in fast allen Fällen, ohne vorherige Abscheidung anderer Stoffe geeignet ist. Zu einer solchen Bestimmung ist gewöhnlich kaum 1 ccm Untersuchungsmaterial erforderlich, und man erhält, wie an zwei Mineralwässern gezeigt wird, unter Einhaltung der gegebenen Arbeitsvorschrift Resultate, die der üblichen, langwierigen Makrobestimmung an Genauigkeit nicht nachstehen.

Summary.

Experiments have been conducted for strictly defining the conditions under which the chlorides and sulfates, respectively, of the alkali metals (lithium, sodium, and potassium) may represent suitable forms of weighing and be used for the summary determination of the alkalis, both in exact macro analysis and in micro-determinations.

Subsequently, a procedure is described for determining, micro-analytically, the sum of alkalis in a few ccm. of mineral water. This analysis requires about 6 hours.

Furthermore, the authors laid down the conditions under which sodium-magnesium-uranyl-acetate becomes a useful reagent for determining sodium, micro-gravimetrically, in pure sodium salt solutions.

There are considerable discrepancies between those indications of literature dealing with the interference the above-mentioned precipitation is subjected to by various accompanying ions. Thus, further experiments have been performed by adding, to the solutions to be tested, ions contained in natural mineral waters; the relative quantities of these ions amounted to the maxima quantities known to be contained in natural mineral sources. It has been established that a simple, direct, micro-gravimetric sodium determination in mineral waters may be successfully performed by means of magnesium uranyl acetate reagent. This determination, in nearly all cases, can be made without previous precipitation of other substances; it usually requires a sample of 1 ccm., hardly. The results obtained by following the procedure given above do not yield, in accuracy, to the usual lengthy macro-determination, a fact which is demonstrated by analytical data of two mineral waters.

Résumé.

Par moyen d'expériences, les auteurs déterminent exactement les conditions sous lesquelles les chlorides et les sulfates, des métaux alcalins (lithium, sodium et potassium) ¹ constituent des formes de pesage pratiques, et

2° peuvent servir au dosage global exact, macroanalytique ainsi que microanalytique, des alcalis.

Puis, les auteurs décrivent un procédé opératoire pour le dosage global microanalytique des alcalis dans les eaux minérales, dosage qui peut être exécuté, en 6 heures environ, dans un échantillon de quelques cm. Enfin, les conditions sous lesquelles l'acétate de sodium-magnésium-uranyle se prête à la détermination microgravimétrique du sodium dans les solutions de sels sodiques pures, sont fixées.

Comme les données de la littérature concernant l'empêchement de cette précipitation par de divers ions accompagnants, diffèrent largement, les ions présents dans les eaux minérales naturelles ont été ajoutées, dans une nouvelle série d'expériences, en quantités relatives au taux maxima qui s'en trouve dans ces eaux. Or, on a constaté que le réactif d'acétate uranylo-magnésien se prête à un dosage simple, direct et microgravimétrique du sodium dans les eaux minérales, et cela dans presque tous les cas, sans précipiter d'autres substances antérieurement. En général, ce dosage nécessite — à peine — 1 cm. d'échantillon; en suivant la prescription donnée ci-dessus, on obtient des résultats qui ne sont pas inférieurs à ceux du macrodosage usuel, ce qui est démontré par deux exemples (eaux minérales).