

Lithium. Natrium. Kalium. Ammonium.
Rubidium. Caesium

E. BRENNECKE

 Springer

HANDBUCH DER ANALYTISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

R. FRESENIUS UND G. JANDER

WIESBADEN

GREIFSWALD

DRITTER TEIL
QUANTITATIVE BESTIMMUNGS- UND
TRENNUMSMETHODEN

BAND Ia
ELEMENTE DER ERSTEN HAUPTGRUPPE
(EINSCHL. AMMONIUM)



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1940

ELEMENTE DER
ERSTEN HAUPTGRUPPE
⟨EINSCHL. AMMONIUM⟩

LITHIUM · NATRIUM · KALIUM · AMMONIUM
RUBIDIUM · CAESIUM

BEARBEITET

VON

E. BRENNECKE · F. BUSCH · L. FRESENIUS†
R. FRESENIUS

MIT 31 ABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH
1940

ISBN 978-3-540-01279-5 ISBN 978-3-662-22104-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-22104-4

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1940 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG
URSPRÜNGLICH ERSCIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1940
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1940

DEM ANDENKEN AN
LUDWIG FRESENIUS
GEWIDMET

Vorwort.

Die wesentlichen, durch jahrzehntelange Forschung erarbeiteten Erkenntnisse auf fast allen Teilgebieten der Chemie, der Physik und ihrer Hilfswissenschaften sind übersichtlich geordnet und kritisch gesichtet in Handbüchern niedergelegt, die zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der weiteren Forschung und der Praxis geworden sind. Nur für eines der ältesten Gebiete der Chemie — für die analytische Chemie — fehlt bisher ein Werk, das die Forschungsergebnisse dieses Wissensgebietes bis zur Gegenwart unter eingehender kritischer Würdigung zusammenfaßt und so den Anforderungen genügen kann, die der moderne Chemiker, und zwar sowohl der Wissenschaftler als auch der Techniker, gerade auf diesem Gebiet stellt. Es überrascht daher nicht, daß die beiden Herausgeber allgemeiner Zustimmung und der ermutigenden Bereitschaft zur aktiven Mitarbeit begegneten, als sie mit dem Plan der Schaffung eines Handbuches der analytischen Chemie an die Fachkollegen an den Hochschulen des In- und Auslandes und an den chemischen Laboratorien der Industrie herantraten.

Das neue Handbuch der analytischen Chemie, dessen einzelne Abschnitte von bekannten Fachgelehrten bearbeitet werden, will das Wesentliche und Wichtige der analytischen Chemie hervorheben und die im Laufe der Zeit vorgeschlagenen analytischen Methoden und Arbeitsweisen zur Bestimmung und Trennung der Elemente und ihrer einfachen Verbindungen kritisch gesichtet bringen. Hierbei werden nicht nur die klassischen Methoden der analytischen Chemie, sondern auch die modernen, auf physikalisch-chemischer Grundlage beruhenden Verfahren behandelt werden. Selbstverständlich findet sowohl die deutsche und europäische als auch die außereuropäische, insbesondere die amerikanische Fachliteratur Berücksichtigung. Bei ihrer Zusammenarbeit haben die Herausgeber des Handbuches, das die Tradition der analytischen Arbeiten und Veröffentlichungen von C. R. FRESSENIUS in neuzeitlicher Form fortführt, stets mit Befriedigung feststellen können, daß sie in allen wesentlichen Punkten die gleiche Auffassung vertreten.

Das Handbuch ist folgendermaßen eingeteilt: Teil I: Allgemeine Methodik, Teil II: Qualitative Analyse, Teil III: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Teil IV: Spezielle Verfahren. Jeder Teil wird je nach den sachlichen Erfordernissen mehrere Bände umfassen.

Die Anordnung der Kapitel in dem qualitativen und dem quantitativen Teil des Handbuches erfolgt nach der Stellung der jeweils behandelten Elemente im periodischen System; da jedes Kapitel möglichst gleichartig bearbeitet ist, wird das Aufsuchen von Nachweisen oder Bestimmungs- und Trennungsvorgängen sehr einfach. Auch sonst ist in jeder Weise versucht worden, die Benutzung des Handbuches zu erleichtern. Jedem Kapitel geht ein Inhaltsverzeichnis voraus, aus dem die Anordnung des Stoffes zu erkennen ist; ein Sachverzeichnis für jeden einzelnen Band wird hierdurch entbehrlich. Zu den zahlreichen Bänden des Teiles III soll ein Sachverzeichnis am Schluß dieser Bandreihe herausgegeben werden. Die Übersicht über die ausführlich herangezogene Literatur ist am Schluß eines jeden Paragraphen zu finden.

An dieser Stelle sei des viel zu früh verstorbenen LUDWIG FRESSENIUS gedacht, der bei der ersten Planung des Handbuches und auch bei der Bearbeitung der Kapitel „Kalium“ und „Natrium“ mitgewirkt hat. Seinem Andenken widmen Herausgeber und Verlag den zuerst erscheinenden Band.

Mai 1940.

Die Herausgeber.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Lithium. Von Dr. FRANZ BUSCH, Merkers	1
Natrium. Von Dr. LUDWIG FRESENIUS † und Dr. ERNA BRENNECKE, Wiesbaden. (Mit 5 Abbildungen)	16
Kalium. Von Dr. LUDWIG FRESENIUS †, Professor Dr. REMIGIUS FRESENIUS und Dr. ERNA BRENNECKE, Wiesbaden. (Mit 2 Abbildungen)	113
Ammonium. Von Dr. ERNA BRENNECKE, Wiesbaden. (Mit 24 Abbildungen)	267
Rubidium und Caesium. Von Dr. FRANZ BUSCH, Merkers.	385

Verzeichnis der Zeitschriften und ihrer Abkürzungen.

Abkürzung	Zeitschrift
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie; bis 172 (1874): Annalen der Chemie und Pharmacie.
<i>Acc. Sci. med. Ferrara</i>	Accademia delle scienze mediche di Ferrara. (?)
<i>A. Ch.</i>	Annales de Chimie; vor 1914: Annales de Chimie et de Physique.
<i>Acta Comment. Univ. Tartu</i>	Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis).
<i>Acta med. Scand.</i>	Acta Medica Scandinavica.
<i>Agricultura</i>	Agricultura
<i>Am. Chem. J.</i>	American Chemical Journal; seit 1917 vereinigt mit Am. Soc.
<i>Am. Fertilizer</i>	The American Fertilizer.
<i>Am. J. Physiol.</i>	American Journal of Physiology.
<i>Am. J. Sci.</i>	American Journal of Science.
<i>Am. Soc.</i>	Journal of the American Chemical Society.
<i>Analyst</i>	The Analyst.
<i>An. Argentina</i>	Anales de la asociacion quimica Argentina.
<i>An. Españ.</i>	Anales de la sociedad española de física y química.
<i>An. Farm. Bioquim.</i>	Anales de farmacia y bioquímica (Buenos Aires).
<i>Angew. Ch.</i>	Angewandte Chemie, vor 1932: Zeitschrift für angewandte Chemie.
<i>Ann. Acad. Sci. Fenn.</i>	Annales academiae scientiarum fennicae.
<i>Ann. agronom.</i>	Annales agronomiques.
<i>Ann. Chim. anal.</i>	Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquée.
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di chimica applicata.
<i>Ann. Falsific.</i>	Annales des Falsifications et des Fraudes.
<i>Ann. Phys.</i>	Annalen der Physik (GRÜNEISEN und PLANCK).
<i>Ann. Sci. agronom. Franç.</i>	Annales de la Science agronomique française et étrangère; nach 1930: Annales agronomiques.
<i>Ann. Soc. Sci. Bruxelles</i>	Annales de la société scientifique de Bruxelles, Série A: Sciences mathématiques; Série B: Sciences physiques et naturelles.
<i>Anz. Krakau. Akad.</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau.
<i>Apoth. Z.</i>	Apotheker-Zeitung.
<i>Ar.</i>	Archiv der Pharmazie.
<i>Arch. Eisenhüttenw.</i>	Archiv für das Eisenhüttenwesen.
<i>Arch. exp. Pathol.</i>	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie (NAUNYNSCHMIEDEBERG).
<i>Arch. Néerland. Physiol.</i>	Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux.
<i>Arch. Phys. biol.</i>	Archives de Physique biologique et de Chimie-Physique des Corps organisés.
<i>Arch. Physiol.</i>	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER).
<i>Arch. Sci. biol.</i>	Archivio di scienze biologiche (Italy).
<i>Arch. Sci. phys. nat. Genève</i>	Archives des Sciences physiques et naturelles, Genève.
<i>Atti Accad. Lincei</i>	Atti della Reale Accademia nazionale dei Lincei.
<i>Atti Accad. Sci. Torino</i>	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
<i>Atti Congr. naz. Chim. pura applic.</i>	Atti del congresso nazionale di chimica pura ed applicata.
<i>Austr. J. exp. Biol. med. Sci.</i>	Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science.
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
<i>Ber. Dtsch. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.
<i>Ber. oberhess. Ges. Naturk.</i>	Bericht der oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.
<i>Ber. Wien. Akad.</i>	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien.

Abkürzung	Zeitschrift
<i>Betriebslab.</i> <i>Biochem. J.</i> <i>Biol. Bl.</i>	Betriebslaboratorium; russ.: Sawodskaja Laboratorija. Biochemical Journal. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory; seit 1930: Biological Bulletin.
<i>Bio. Z.</i> <i>Bl.</i>	Biochemische Zeitschrift. Bulletin de la Société chimique de France; vor 1907: Bulletin de la Société chimique de Paris.
<i>Bl. Acad. Roum.</i> <i>Bl. Acad. Russie</i>	Bulletin de la section scientifique de l'Académie Roumaine. Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie; seit 1925: Bl. Acad. URSS.
<i>Bl. Acad. Sci. Pétersb.</i>	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences, Pétersbourg; seit 1917: Bl. Acad. Russie.
<i>Bl. Acad. URSS.</i>	Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U[nion des] R[épubliques] S[oviétiques] S[ocialistes].
<i>Bl. agric. chem. Soc.</i> <i>Japan</i>	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan.
<i>Bl. Am. phys. Soc.</i> <i>Bl. Biol. pharm.</i>	Bulletin of the American Physical Society. Bulletin des Biologistes pharmaciens.
<i>Bl. Bur. Mines</i> <i>Washington</i>	Bulletin, Bureau of Mines, Washington.
<i>Bl. Inst. physic. chem.</i> <i>Res. (Abstr.) Tôkyô</i>	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research, Abstracts, Tôkyô.
<i>Bl. Sci. pharmacol.</i>	Bulletin des Sciences pharmacologiques.
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
<i>Bl. Soc. Chim. biol.</i>	Bulletin de la Société de Chimie biologique.
<i>Bl. Soc. chim. Paris</i>	vgl. Bl.
<i>Bl. Soc. Min.</i>	Bulletin de la Société française de Minéralogie.
<i>Bl. Soc. Mulhouse</i>	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
<i>Bl. Soc. Pharm. Bordeaux</i>	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux.
<i>Bl. Soc. România</i> <i>Bodenkunde Pflanzen-</i> <i>ernähr.</i>	Buletinul societatii de chimie din România. Bodenkunde und Pflanzenernährung; 1. Folge (Band 1 bis 45) heißt: Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde.
<i>Boll. chim. farm.</i>	Bolletino chimico-farmaceutico.
<i>Brit. chem. Abstr.</i>	British Chemical Abstracts.
<i>Bur. Stand. J. Res.</i>	Bureau of Standards Journal of Research.
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt.
<i>Canadian J. Res.</i>	Canadian Journal of Research.
<i>Časopis českoslov. Lékárn.</i>	Časopis československého, Lékárnictva.
<i>Cereal Chem.</i>	Cereal Chemistry.
<i>Chem. Abstr.</i>	Chemical Abstracts.
<i>Chem. Age</i>	Chemical Age.
<i>Chem. eng. min. Rev.</i>	Chemical Engineering and Mining Review.
<i>Chem. Ind.</i>	Chemistry and Industry.
<i>Chemist-Analyst</i>	The Chemist-Analyst.
<i>Chem. J. Ser. A</i>	Chemisches Journal Serie A, Journal für allgemeine Chemie; russ.: Chimitscheski Shurnal Sser. A, Shurnal obschtschei Chimii.
<i>Chem. J. Ser. B</i>	Chemisches Journal Serie B, Journal für angewandte Chemie; russ.: Chimitscheski Shurnal Sser. B, Shurnal prikladnoi Chimii.
<i>Chem. Listy</i>	Chemické Listy pro vedu a prumysl.
<i>Chem. N.</i>	Chemical News.
<i>Chem. Obzor</i>	Chemický Obzor.
<i>Chem. social. Agric.</i>	Chemisation of socialistic Agriculture; russ.: Chimisazia ssozialistsitscheskogo Semledelija.
<i>Chem. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad.
<i>Ch. Fabr.</i>	Die chemische Fabrik.
<i>Chim. Ind.</i>	Chimie & Industrie.
<i>Chim. Ind. 17. Congr.</i> <i>Paris</i> <i>Ch. Ind.</i>	Chimie & Industrie, 17. Congrès, Paris. Die chemische Industrie.
<i>Ch. Z.</i>	Chemiker-Zeitung.
<i>Ch. Z. Chem. techn.</i> <i>Übersicht</i>	Chemiker-Zeitung, Chemisch-technische Übersicht.

Abkürzung	Zeitschrift
<i>Ch. Z. Repert.</i>	Chemiker-Zeitung, Repertorium.
<i>Coll. Trav. chim. Tchecosl.</i>	Collection des Travaux chimiques de Tchécoslovaquie.
<i>C. r.</i>	Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
<i>C. r. Acad. URSS.</i>	Comptes rendus (Doklady) de l'académie des sciences de l'U[union des] R[épubliques] S[oviétiques] S[ocialistes].
<i>C. r. Carlsberg</i>	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg.
<i>C. r. Soc. Biol.</i>	Comptes rendus de la Société de Biologie.
<i>Dansk Tidsskr. Farm.</i>	Dansk Tidsskrift for Farmaci.
<i>Dingl. J.</i>	DINGLERS Polytechnisches Journal.
<i>Dtsch. med. Wchschr.</i>	Deutsche medizinische Wochenschrift.
<i>Dtsch. tierärztl. Wschr.</i>	Deutsche tierärztliche Wochenschrift.
<i>Fenno-Chem.</i>	Fenno-Chemica.
<i>Finska Kemistsamfundets Medd.</i>	Finska Kemistsamfundets Meddelanden; fortgesetzt unter der Bezeichnung: Fenno-Chemica.
<i>Fr.</i>	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS).
<i>G.</i>	Gazzetta chimica italiana.
<i>Gas- und Wasserfach</i>	Das Gas- und Wasserfach; vor 1922: Journal für Gasbeleuchtung sowie für Wasserversorgung.
<i>Giorn. Chim. ind. ed applic.</i>	Giornale di Chimica industriale ed applicata.
<i>Glückauf</i>	Glückauf, berg- und hüttenmännische Zeitschrift.
<i>H.</i>	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER).
<i>Helv.</i>	Helvetica chimica acta.
<i>Ind. Chemist</i>	The Industrial Chemist and Chemical Manufacturer.
<i>Ind. chimica</i>	L'Industria chimica, mineraria e metallurgica.
<i>Ind. eng. Chem.</i>	Industrial and Engineering Chemistry.
<i>Ind. eng. Chem. Anal. Edit.</i>	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition.
<i>Internat. Sugar J.</i>	International Sugar Journal.
<i>J. agric. Sci.</i>	Journal of Agricultural Science.
<i>J. Am. ceram. Soc.</i>	Journal of the American Ceramic Society.
<i>J. Am. Leather Chem.</i>	Journal of the American Leather Chemists' Association.
<i>J. Am. med. Assoc.</i>	Journal of the American Medical Association.
<i>J. Am. Soc. Agron.</i>	Journal of the American Society of Agronomy.
<i>J. Am. Water Works Assoc.</i>	Journal of the American Water Works Association.
<i>J. Assoc. offic. agric. Chem.</i>	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists.
<i>J. Biochem.</i>	Journal of Biochemistry (Japan).
<i>J. biol. Chem.</i>	Journal of Biological Chemistry.
<i>Jbr.</i>	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (LIEBIG u. KOPP), 1847—1910.
<i>Jb. Radioakt.</i>	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik.
<i>J. Chem. Education</i>	Journal of Chemical Education.
<i>J. chem. Ind.</i>	Journal der chemischen Industrie; russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyshlennosti.
<i>J. chem. Soc. Japan</i>	Journal of the Chemical Society of Japan.
<i>J. Chim. phys.</i>	Journal de Chimie physique; seit 1931: . . . et Revue générale des Colloïdes.
<i>J. chos. med. Assoc.</i>	Journal of the Chosen Medical Association (Japan).
<i>Jernkont. Ann.</i>	Jernkontorets Annaler.
<i>J. ind. eng. Chem.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry; seit 1923: Ind. eng. Chem.
<i>J. Indian chem. Soc.</i>	Journal of the Indian Chemical Society.
<i>J. Indian Inst. Sci.</i>	Journal of the Indian Institute of Science.
<i>J. Inst. Brew.</i>	Journal of the Institute of Brewing.
<i>J. Inst. Petrol. Tech.</i>	Journal of the Institution of Petroleum Technologists.
<i>J. Labor. clin. Med.</i>	Journal of Laboratory and Clinical Medicine.
<i>J. Landwirtsch.</i>	Journal für Landwirtschaft.
<i>J. opt. Soc. Am.</i>	Journal of the Optical Society of America.
<i>J. Pharm. Belg.</i>	Journal de Pharmacie de Belgique.
<i>J. Pharm. Chim.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie.
<i>J. pharm. Soc. Japan</i>	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan.

Abkürzung	Zeitschrift
<i>J. physic. Chem.</i>	Journal of Physical Chemistry.
<i>J. Physiol.</i>	Journal of Physiology.
<i>J. pr.</i>	Journal für praktische Chemie.
<i>J. Pr. Austr. chem. Inst.</i>	Journal and Proceedings of the Australian Chemical Institute.
<i>J. Res. Nat. Bureau of Standards</i>	Journal of Research of the National Bureau of Standards, früher: Bur. Stand. J. Res.
<i>J. Russ. phys.-chem. Ges.</i>	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.
<i>J. S. African chem. Inst.</i>	Journal of the South African Chemical Institute.
<i>J. Sci. Soil Manure</i>	Journal of the Science of Soil and Manure (Japan).
<i>J. Soc. chem. Ind.</i>	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry).
<i>J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.)</i>	Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplement.
<i>J. Zucker-Ind.</i>	Journal der Zuckerindustrie; russ.: Shurnal Sakharnoi Promyshlennosti.
<i>Keem. Teated</i>	Keemia Teated (Tartu).
<i>Kem. Maanedsl. nord. Handelsbl. kem. Ind.</i>	Kemisk Maanedslad og Nordisk Handelsblad for Kemisk Industri.
<i>Klin. Wchschr.</i>	Klinische Wochenschrift.
<i>Kolloid-Z.</i>	Kolloid-Zeitschrift.
<i>Lantbruks-Akad. Handl. Tidskr.</i>	Kungl. Lantbruks-Akademiens Handlingar och Tidskrift.
<i>Lantbruks-Högskol. Ann. L. V. St.</i>	Lantbruks-Högskolans Annaler.
<i>M.</i>	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
<i>Magyar Chem. Folyóirat</i>	Monatshefte für Chemie.
<i>Malayan agric. J.</i>	Magyar Chemiai Folyóirat (Ungarische chemische Zeitschrift).
<i>Medd. Centralanst. För-söksväs. jordbruks-, landwirtsch.-chem. Abt.</i>	Malayan Agricultural Journal.
<i>Medd. Nobelinst.</i>	Meddelanden från Centralanstalten Försöksväsendet på Jordbrukssområdet, landbrukskemi.
<i>Med. Doswiadczalna i Spoleczna</i>	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut.
<i>Mem. Sci. Kyoto Univ.</i>	Medycyna Doswiadczalna i Spoleczna.
<i>Met. Erz</i>	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University.
<i>Mikrochim. A.</i>	Metal und Erz.
<i>Milchw. Forsch.</i>	Mikrochimica acta.
<i>Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität Sopron</i>	Milchwirtschaftliche Forschungen.
<i>Mitt. Kali-Forsch.-Anst. Nachr. Götting. Ges.</i>	Mitteilungen der berg- und hüttenmännischen Abteilung der königlich ungarischen Palatin-Joseph-Universität, Sopron.
<i>Nature</i>	Mitteilungen der Kali-Forschungsanstalt.
<i>Naturwiss.</i>	Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen; seit 1923 fällt „Kgl.“ fort.
<i>Natuurwetensch. Tijdschr. Nederl. Tijdschr. Geneesk. Neues Jahrb. Mineral. Geol.</i>	Nature (London).
<i>New Zealand J. Sci. Tech.</i>	Naturwissenschaften.
<i>Öst. Ch. Z.</i>	Naturwissenschaftappellijk Tijdschrift.
<i>Onderstepoort J. Vet. Sci. P. C. H.</i>	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde.
<i>Ph. Ch.</i>	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie.
<i>Pharm. Weekbl.</i>	Nature (London).
<i>Pharm. Z.</i>	Naturwissenschaften.
<i>Phil. Mag.</i>	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift.
<i>Phil. Trans.</i>	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde.
<i>Phys. Rev.</i>	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie.
<i>Phys. Z.</i>	New Zealand Journal of Science and Technology.
<i>Plant Physiol.</i>	Österreichische Chemiker-Zeitung.
	Onderstepoort Journal of Veterinary Science and Animal Industry.
	Pharmazeutische Zentralthalle.
	Zeitschrift für physikalische Chemie.
	Pharmaceutisch Weekblad.
	Pharmaceutische Zeitung.
	Pharmazentische Zeitung.
	Philosophical Magazine and Journal of Science.
	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
	Physical Review.
	Physikalische Zeitschrift.
	Plant Physiology.

Abkürzung	Zeitschrift
<i>Pogg. Ann.</i>	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von POGGENDORFF (1824—1877); dann Wied. Ann. (1877—1899); seit 1900: Ann. Phys.
<i>Pr. Am. Acad.</i>	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, Boston.
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society (London).
<i>Pr. internat. Soc. Soil Sci.</i>	Proceedings of the International Society of Soil Science.
<i>Pr. Leningrad Dept. Inst. Fert.</i>	Proceedings of the Leningrad Departmental Institute of Fertilizers.
<i>Pr. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
<i>Pr. Roy. Soc. London Ser. A</i>	Proceedings of the Royal Society (London). Serie A: Mathematical and Physical Sciences.
<i>Pr. Soc. Cambridge Problems Nutrit.</i>	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Problems of Nutrition; russ.: Woprossy Pitanija.
<i>Pr. Oklahoma Acad. Sci.</i>	Proceedings of the Oklahoma Academy of Science.
<i>Pr. Roy. Soc. New South Wales</i>	Proceedings of the Royal Society of New South Wales.
<i>Pr. Soc. exp. Biol. Med.</i>	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine.
<i>Pr. Utah Acad. Sci.</i>	Proceedings of the Utah Academy of Sciences.
<i>Przemysl Chem.</i>	Przemysl Chemiczny.
<i>Publ. Health Rep.</i>	Public Health Reports.
<i>R.</i>	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
<i>Radium</i>	Le Radium, seit 1920: Journal de Physique et Le Radium.
<i>Rep. Connecticut agric. Exp. Stat.</i>	Report of the Connecticut Agricultural Experiment Station.
<i>Repert. anal. Chem.</i>	Repertorium der analytischen Chemie (1881—1887).
<i>Répert. Chim. appl.</i>	Répertoire de Chimie pure et appliquée (von 1864 ab: Bulletin de la Société chimique de France).
<i>Rev. Centro Estud. Farm. Bioquim.</i>	Revista del centro estudiantes de farmacia y bioquímica.
<i>Rev. Met.</i>	Revue de Métallurgie.
<i>Roczniki Chem.</i>	Roczniki Chemji.
<i>Rev. univ. des Min.</i>	Revue universelle des Mines.
<i>Schweiz. Apoth. Z.</i>	Schweizerische Apotheker-Zeitung.
<i>Schweiz. med. Wchschr.</i>	Schweizerische medizinische Wochenschrift.
<i>Schw. J.</i>	SCHWEIGGERS Journal für Chemie und Physik (Nürnberg, Berlin 1811—1833, 68 Bde.).
<i>Science</i>	Science (New York).
<i>Sci. Pap. Inst. Tôkyô</i>	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research Tôkyô.
<i>Sci. quart. nat. Univ. Peking</i>	Science Quarterly of the National University of Peking.
<i>Skand. Arch. Physiol. Soc.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie. Journal of the Chemical Society of London.
<i>Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.)</i>	Society of Chemical Industry of Victoria, Proceedings.
<i>Soil Sci.</i>	Soil Science.
<i>Sprechsaal</i>	Sprechsaal für Keramik-Glas-Email.
<i>Stahl Eisen</i>	Stahl und Eisen.
<i>Svensk Tekn. Tidskr.</i>	Svensk Teknisk Tidskrift.
<i>Techn. Mitt. Krupp</i>	Technische Mitteilungen KRUPP.
<i>Tôhoku J. exp. Med.</i>	Tôhoku Journal of Experimental Medicine.
<i>Trans. Am. electrochem. Soc.</i>	Transactions of the American Electrochemical Society.
<i>Trans. Butlerov Inst. chem. Technol. Kazan</i>	Transactions of the BUTLEROV Institute. (seit 1935: KIROV Institute) for Chemical Technology of Kazan.
<i>Trans. Dublin Soc.</i>	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
<i>Trans. Faraday Soc.</i>	Transactions of the FARADAY Society.
<i>Trans. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Transactions of the Royal Society of Edinburgh.

Abkürzung	Zeitschrift
<i>Trans. sci. Inst. Fert.</i>	Transactions of the Scientific Institute of Fertilizers and Insectofungicides (USSR.).
<i>Trans. Sci. Soc. China</i>	Transactions of the Science Society of China.
<i>Trav. Lab. biogéochim.</i>	Travaux du laboratoire biogéochimique de l'académie des sciences de l'U[nion des] R[épubliques] S[oviétiques] S[ocialistes].
<i>Acad. Sci. U R S S.</i>	Uchenye Zapiski Kazanskogo Gosudarstvennogo Universiteta (USSR.).
<i>Uchen. Zapiski Kazan. Gosud. Univ.</i>	Ukrainian Chemical Journal (Journal chimique de l'Ukraine).
<i>Ukrain. chem. J.</i>	Union pharmaceutique.
<i>Union pharm.</i>	Union of South Africa, Department of Agriculture.
<i>Union S. Africa Dept. Agric.</i>	University of Illinois, Bulletin.
<i>Univ. Illinois Bull.</i>	United States Department of Agriculture, Bulletins.
<i>U. S. Dept. Agric. Bull.</i>	Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft.
<i>Verh. phys. Ges.</i>	Wochenschrift für Brauerei.
<i>Wchschr. Brauerei</i>	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von WIEDEMANN; s. Pogg. Ann.
<i>Wied. Ann.</i>	Wiener klinische Wochenschrift.
<i>Wien. klin. Wchschr.</i>	Wiener medizinische Wochenschrift.
<i>Wien. med. Wchschr.</i>	Wissenschaftliche Nachrichten der Zuckerindustrie (ukrain.).
<i>Wiss. Nachr. Zucker-Ind.</i>	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem SIEMENS-Konzern (seit 1935: -Werken).
<i>Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern</i>	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
<i>Z. anorg. Ch.</i>	Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Abt. A: Mineralogie und Petrographie.
<i>Zbl. Min. Geol. Paläont. Abt. A</i>	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide; seit 1913: Kolloid-Zeitschrift.
<i>Z. Chem. Ind. Kolloide</i>	Zeitschrift für Elektrochemie.
<i>Z. El. Ch.</i>	Zentrales wissenschaftliches Forschungsinstitut für die Lederindustrie; russ.: Zentralny nauchno-issledowatel'ski Institut koshennoi Promyshlennosti, Sbornik Rabot.
<i>Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind.</i>	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen.
<i>Z. ges. Brauw.</i>	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten.
<i>Z. Hygiene</i>	Zeitschrift für klinische Medizin.
<i>Z. klin. Med.</i>	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.
<i>Z. Kryst.</i>	Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Deutschland; 1925—1933 genannt: Fortschritte der Landwirtschaft.
<i>Z. landw. Vers.-Wes. Österr.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel; bis 1925: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände.
<i>Z. Lebensm.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie.
<i>Z. öffentl. Ch.</i>	Vgl. Bodenkunde Pflanzenernähr.
<i>Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde</i>	Zeitschrift für Physik.
<i>Z. Phys.</i>	Zeitschrift für praktische Geologie.
<i>Z. pr. Geol.</i>	Zprávy československé keramické společnosti.
<i>Zprávy česk. keram. společnosti</i>	

Abkürzungen oft benutzter Sammelwerke.

Abkürzung	Sammelwerk
<i>Berl-Lunge</i>	BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Berlin 1931—1934. Bis zur 7. Aufl. „LUNGE-BERL“ genannt.
<i>GM.</i>	GMELIN'S Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Berlin.
<i>Handb. Pflanzenanal.</i>	Handbuch der Pflanzenanalyse (KLEIN).
<i>Lunge-Berl</i>	Vgl. BERL-LUNGE.

Lithium.

Li, Atomgewicht 6,940, Ordnungszahl 3.

Von FRANZ BUSCH, Merkers (Rhöngebirge).

Inhaltsübersicht.

	Seite
Bestimmungsmöglichkeiten	2
Eignung der wichtigsten Verfahren	2
Auflösung des Untersuchungsmaterials	2
Bestimmungsmethoden	3
§ 1. Bestimmung als Lithiumsulfat	3
Allgemeines	3
Bestimmungsverfahren	3
Arbeitsvorschrift	3
Bemerkungen	3
Literatur	3
§ 2. Bestimmung als Lithiumchlorid	3
Allgemeines	3
Bestimmungsverfahren	4
Arbeitsvorschrift	4
Bemerkungen	4
I. Genauigkeit	4
II. Arbeitsweise in besonderen Fällen	4
Literatur	4
§ 3. Bestimmung als Lithiumphosphat	4
Allgemeines	4
Bestimmungsverfahren	4
A. Gewichtsanalytische Bestimmung	4
Arbeitsvorschrift	4
Bemerkungen	5
I. Genauigkeit	5
II. Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei Fällung und Auswaschen	5
III. Prüfung des Niederschlages	5
B. Volumetrisches (sedimetrisches) Verfahren	5
Literatur	6
§ 4. Bestimmung als Lithiumaluminat	6
Allgemeines	6
Bestimmungsverfahren	6
Arbeitsvorschrift	6
Bemerkungen	6
Literatur	6
§ 5. Sonstige Verfahren	6
1. Bestimmung als Lithiumfluorid	7
2. Bestimmung als Lithiumzinkuranylacetat	7
3. Bestimmung des Hydroxydes bzw. Carbonates durch Titration mit Säure	8
Literatur	8
§ 6. Physikalisch-chemische Verfahren	8
1. Elektroanalytische Bestimmung	8
2. Spektralanalytische Bestimmung	9
Literatur	10
Trennungsmethoden	11
1. Trennung von den Nichtalkalien	11
2. Trennung von Kalium, Rubidium und Caesium	12
3. Trennung von Natrium	13
a) Gravimetrische Methoden	13
b) Indirekte Methode	15
Literatur	15

Bestimmungsmöglichkeiten.

I. Für die gewichtsanalytische Methode kommen *in erster Linie* folgende Abscheidungsformen in Betracht:

1. Lithiumsulfat § 1, S. 3.
2. Lithiumchlorid § 2, S. 3.
3. Lithiumphosphat § 3, S. 4.
4. Lithiumaluminat § 4, S. 6.

Von geringerer Bedeutung ist die Auswägung als

5. Lithiumfluorid § 5, S. 7.
6. Lithiumzinkuranylacetat § 5, S. 7.

II. Die maßanalytische Bestimmung ist möglich: acidimetrisch durch *Titration des Lithiumhydroxydes bzw. -carbonates* § 5, S. 8.

III. Direkte volumetrische (sedimentrische) Bestimmung: Messung des Niederschlagsvolumens von Lithiumphosphat § 3, S. 5.

IV. Physikalisch-chemische Methoden:

1. Elektroanalytische Bestimmung § 6, S. 8.
2. Spektralanalytische Bestimmung durch Vergleich mit Standardlösungen durch direkte Beobachtung oder durch Photometrierung nach LUNDEGÅRDH § 6, S. 9.

Eignung der wichtigsten Verfahren.

Für die Ermittlung des Lithiumgehaltes reiner Lithiumsalzlösungen ist in jedem Fall die Bestimmung als *Sulfat* nach § 1 allen anderen Methoden vorzuziehen. Falls es sich um die Ermittlung von Lithium in einer Lösung handelt, in der sich außer Lithium nur andere Alkalien befinden, dürfte sich die Bestimmung als *Phosphat* nach § 3 oder als *Aluminat* nach § 4 empfehlen, wenn die anderen Alkalien nicht ermittelt werden sollen. Müssen diese aber auch bestimmt werden, so ist nach S. 12 zunächst die Alkaligruppe zu teilen und dann das Lithium vom Natrium nach S. 13 zu scheiden, oder das Lithiumchlorid mittels eines der vorgeschlagenen *organischen Lösungsmittel* von den übrigen Alkalichloriden zu trennen.

Handelt es sich um die **Bestimmung kleiner Mengen Lithium**, besonders in organischem Material, Mineralien, Böden u. dgl., so ist ohne Zweifel die *flammspektroskopische Methode* in einer der in § 6 angegebenen Formen allen anderen vorzuziehen.

Auflösung des Untersuchungsmaterials.

Sämtliche einfachen Lithiumsalze sind in Wasser und verdünnten Säuren leicht löslich. Schwierigkeiten stellen sich nur ein, wenn die Lithiumsalze von schwerlöslichen anderen Salzen umschlossen oder Bestandteile schwerlöslicher Verbindungen sind, wie es bei Gesteinen der Fall ist. Die in allen Fällen, in denen Lithium in Mineralien zu bestimmen ist, günstigste Methode ist der Aufschluß mittels Ammoniumchlorides und Calciumcarbonates nach LAWRENCE SMITH, s. S. 12.

Der Aufschluß von lithiumhaltigen Silicaten geschieht nach einer Arbeit des FREIHERRN v. GIRSEWALD in den Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft Nr. 2 (1922) zweckmäßig mit Kaliumsulfat. Hierauf baut dieser Autor auch eine quantitative Analysenmethode auf, die bedeutend einfacher und sicherer sein soll als die sonst übliche. Leider hat er Einzelheiten des Verfahrens nicht veröffentlicht.

Bestimmungsmethoden.**§ 1. Bestimmung als Lithiumsulfat.** Li_2SO_4 , Molekulargewicht 109,94.**Allgemeines.**

Das Verfahren beruht auf vorsichtigem Eindampfen der das Lithiumsulfat enthaltenden Lösung und nachfolgendem Glühen bis zur Gewichtskonstanz.

Eigenschaften des Lithiumsulfates. Unterhalb von 185° ist das *Monohydrat* $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ beständig; es kristallisiert in monoklinen Tafeln. Schmelzpunkt 849° .

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 25,7 g, bei 100° 22,8 g wasserfreies Salz.

Beim Erhitzen der *Lithiumsulfatlösung* tritt leicht ein Versprühen ein; dieses wird am besten durch Eindampfen der Lösung mit Ammoniumsulfat, dann mit Schwefelsäure, vermieden. Das Wasser läßt sich bei 185° restlos entfernen. Das beim Eindampfen eines Lithiumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure sich zunächst bildende Lithiumhydrosulfat $\text{Li}(\text{HSO}_4)$ ist sehr unbeständig und geht leicht in das beständige Lithiumsulfat über.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. In reinen Lithiumsulfatlösungen, denen man zweckmäßig ein wenig Schwefelsäure zusetzt, kann die Bestimmung durch vorsichtiges Eindampfen und darauffolgendes Glühen bei dunkler Rotglut erfolgen. Nach L. W. WINKLER arbeitet man am besten mit reinstem Ammoniumsulfat statt mit Schwefelsäure, insbesondere, wenn es sich darum handelt, Lithiumchlorid in Sulfat überzuführen. Auch WINKLER gibt als Höchsttemperatur dunkle Rotglut an. Im übrigen sind die im Kapitel Kalium ausführlich behandelten kleinen Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden.

Bemerkungen. Bei Beachtung der entsprechenden Vorsichtsmaßregeln ist die Methode sehr genau; es ist nur dafür zu sorgen, daß nicht durch Reduktion mittels geringer Mengen Kohle Lithiumsulfid (Li_2S) entsteht, das Platin stark angreift.

Literatur.

- DIEHL, K.: A. 121, 93 (1862).
ROSENSTIEHL, A.: Bl. [4] 9, 284 (1911).
TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. 2. Leipzig u. Wien 1923.
WALLER, E.: Am. Soc. 12, 214 (1890). — WINKLER, L. W.: Fr. 52, 628 (1913).

§ 2. Bestimmung als Lithiumchlorid. LiCl , Molekulargewicht 42,397.**Allgemeines.**

Die Bestimmung erfolgt durch Eindampfen der neutralen Lösung von Lithiumchlorid oder eines zersetzlichen Lithiumsalzes mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen des Rückstandes. Die Menge des so erhaltenen Lithiumchlorides kann durch Wägung oder durch Chloridtitration ermittelt werden.

Eigenschaften des Lithiumchlorides. Farblose, stark hygroskopische reguläre Krystalle vom Schmelzpunkt 606° ; Dichte bei 20° 2,068; Siedepunkt 1382° .

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 44,7 g, bei $100,5^\circ$ 56,7 g. Löslichkeit bei 25° in Äthylalkohol 2,48 g/100 g, in Methylalkohol 5,2 g/100 g, in Aceton 3,94 g/100 g.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Da das Lithiumchlorid ein sehr hygroskopisches Salz ist, empfehlen die meisten Autoren die Überführung in Sulfat und die Wägung als solches. Soll aber das Chlorid gewogen werden, so muß man sorgfältig auf den Abschluß von feuchter Luft achten. Nach TREADWELL stellt man den Platintiegel, nachdem er schwach geglüht worden ist, in einen mit einem Calciumchloridrohr versehenen Exsiccator und daneben ein gut schließendes Wägegglas. Nachdem Tiegel und Glas erkaltet sind, bringt man den Tiegel rasch in das Glas und verschließt dieses. Nach 20 Min. langem Belassen des Glases an der Waage wird die Wägung vorgenommen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Trotz der in der Literatur immer wiederkehrenden Feststellung, daß das Lithiumchlorid zur Bestimmung des Lithiums sehr ungeeignet ist, läßt sich die Wägung des Lithiums als Chlorid oft nicht vermeiden, da die Trennung des Lithiums vom Natrium häufig über die Chloride erfolgt. Zu diesem Zwecke müssen dann vorher andere Ionen sorgfältig beseitigt werden. Besondere Schwierigkeiten macht dabei die Entfernung des Sulfat-Ions, da seine Fällung als Bariumsulfat nicht anwendbar ist, weil dabei wechselnde Mengen Lithium mit in den Niederschlag gehen.

Die Wägung der Summe der Chloride muß jedenfalls unter den beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen erfolgen, da sonst zu hohe Werte gefunden werden.

Auf eine weitere Schwierigkeit machen RAMMELSBERG, ferner DIEHL sowie PALKIN u. a. aufmerksam, nämlich darauf, daß das Lithiumchlorid leicht beim Trocknen alkalisch wird, indem es Salzsäure abgibt. Dies soll auch hin und wieder trotz Eindampfens in saurer Lösung erfolgen.

II. Arbeitsweise in besonderen Fällen. In vielen Fällen wird man die Menge des Lithiumchlorides auch durch Chloridtitration ermitteln können.

Literatur.

- DIEHL, K.: A. 121, 93 (1862).
 PALKIN, S.: Am. Soc. 38, 2326 (1916).
 RAMMELSBERG, C.: Pogg. Ann. 76, 261 (1849).
 TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. 2, S. 46. Leipzig u. Wien 1923.

§ 3. Bestimmung als Lithiumphosphat.

Li_3PO_4 , Molekulargewicht 115,84.

Allgemeines.

Die Bestimmung erfolgt durch Fällung mittels Natriumphosphates und Natronlauge, Eindampfen des Gemisches, Herauslösen der löslichen Phosphate mit verdünntem Ammoniak und Glühen des Rückstandes. Der Niederschlag kann auch durch Vergleich mit Fällungen in Standardlösungen nach dem Zentrifugieren volumetrisch gemessen werden.

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Arbeitsvorschrift. Nach einer Vorschrift von W. MAYER — in der Fassung von R. FRESENIUS — wird die lithiumhaltige Lösung mit einer genügenden Menge von reinem Natriumphosphat und von soviel Natronlauge eingedampft, daß die Reaktion alkalisch bleibt. Die auf dem Wasserbad zur Trockne gebrachte Masse wird zur Lösung der Natriumsalze mit Wasser unter gelindem Erwärmen behandelt, mit einem gleichen Volumen Ammoniakflüssigkeit versetzt und in gelinder Wärme digeriert; nach 12 Std. wird filtriert. Der Niederschlag wird mit einer

Mischung von gleichen Raumteilen Ammoniak und Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser dampft man wieder ab und behandelt den Rückstand noch einmal wie vorher. Die erhaltenen beiden Lithiumphosphatanteile werden dann entweder bei 100° getrocknet oder geglüht. Filter und Niederschlag sind vor dem Glühen möglichst zu trennen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Methode ist schon sehr alt und geht auf BERZELIUS zurück, der die Fällung mittels Natriumphosphates und Sodalösung durchgeführt hat. W. MAYER hat dann die Methode dahin abgeändert, daß statt Soda Natronlauge beim Ausfällen benutzt wird; außerdem gibt MAYER an, daß beim Vorhandensein großer Mengen anderer Alkalien diese erst mittels Alkohol-trennung entfernt werden müssen.

Nach MERLING ist 3maliges Eindampfen des Filtrates erforderlich; dieses hat unbedingt in Platingefäßen zu erfolgen. Das zum Waschen benutzte Ammoniakwasser wird als 2,5%ig angegeben.

Entgegen den oben angeführten Autoren geben einige andere Forscher, unter anderen RAMMELSBURG und MURMANN, an, daß das Verfahren wegen der nicht immer gleichmäßigen Zusammensetzung des ausgefällten Niederschlages nicht brauchbar sei.

In neuerer Zeit haben GROTHE und SAVELSBERG die Methode auf ihre Genauigkeit geprüft und gefunden, daß sie nur bei Auswägen von 0,1 bis 0,2 g hinreichend genau ist, weil nur dann die Löslichkeit des Lithiumphosphates durch mitfallendes Natriumphosphat im richtigen Ausmaß ausgeglichen wird.

II. Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei Fällung und Auswaschen. Nach den Untersuchungen von SANFOURCHE beträgt die Löslichkeit des Lithiumphosphates in 1000 g Wasser 0,375 g; wird dagegen die Lösung so alkalisch gehalten, daß die Alkalität einem Verhältnis von 4 LiOH : 1 H₃PO₄ entspricht, so sinkt die Löslichkeit auf das Minimum von 0,012 g in 1000 g Wasser. Bei starkem Überschuß an Natronlauge fällt ein Niederschlag aus, der Lithiumhydroxyd enthält; ein solcher würde das Lithiumhydroxyd beim Auswaschen mit einer Ammoniaklösung, die der obigen Wasserstoff-Ionen-Konzentration entspricht, wieder abgeben. Aus Lösungen mit äquivalenten Mengen Lithiumhydroxyd und Phosphorsäure erhielt SANFOURCHE Li₃PO₄ · 1/2 H₂O. Dieses Salz hält er aus Analogiegründen für einen Lithiumhydroxy-Apatit. Es hat das Wasser offenbar sehr fest gebunden, so daß zur Entfernung desselben auf über 500° erhitzt werden muß. Bei Berücksichtigung der in diesen Ausführungen dargelegten Erkenntnisse bei der Durchführung der Analyse nach BERZELIUS in der von W. MAYER abgeänderten Form dürfte sich eine hinreichende Genauigkeit bei der Bestimmung des Lithiums nach dieser Methode erzielen lassen, die ja auch schon von verschiedenen älteren Autoren als sehr genau bezeichnet wird.

III. Prüfung des Niederschlages. MERLING empfiehlt in gewissen Fällen eine Kontrolle der Reinheit des Phosphatniederschlages durch die Bestimmung des von diesem aus Ammoniumchlorid nach der Gleichung



entwickelten Ammoniaks.

B. Volumetrisches (sedimentrisches) Verfahren.

Nach BRAUNER kann die Menge des nach dem obigen Verfahren ausgefällten Lithiumphosphates mittels verdünnten Ammoniaks in einseitig geschlossene Capillaren übergeführt und nach mehrmaligem Zentrifugieren bis zur Konstanz der Niederschlagshöhe durch Ausmessen derselben bestimmt werden. Erforderlich ist dazu, daß man die jeweils benutzte Capillare eicht durch Fällungen in Lösungen bekannten Gehaltes.

Literatur.

- BERZELIUS: Pogg. Ann. 4, 245 (1825). — BRAUNER, B.: Coll. Trav. chim. Tchecosl. 2, 442 (1930); durch C. 102 I, 489 (1931).
 FRESSENIUS, R.: Fr. 1, 42 (1862).
 GROTHE, H. u. W. SAVELSBERG: Fr. 110, 81 (1937).
 KRAUT, K.: A. 182, 165 (1876).
 MAYER, W.: A. 98, 193 (1856). — MERLING, G.: Fr. 18, 563 (1879). — MURMANN, E.: Fr. 50, 171 (1911).
 RAMMELSBERG, C.: Pogg. Ann. 76, 261 (1849).
 SANFOURCHE, A. A.: C. r. 206, 1821 (1938).
 WALLER, E.: Am. Soc. 12, 214 (1890). — WELLS, R. C. u. R. E. STEVENS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 439 (1934).

§ 4. Bestimmung als Lithiumaluminat.

$2 \text{Li}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$, Molekulargewicht 507,70.

Allgemeines.

Das Verfahren beruht auf der Fällung einer Lithiumlösung von der p_{H} -Zahl 12,6 mittels einer aus Kalium-Aluminium-Alaun und Natronlauge hergestellten, Aluminat enthaltenden Lösung und nachherigem Glühen des mit Wasser alkalifrei gewaschenen Niederschlages.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Nach GROTHE und SAVELSBERG löst man 50 g Kalium-Aluminium-Alaun unter Erwärmen in 900 cm³ Wasser, kühlt die Lösung ab und versetzt sie unter Umrühren und Kühlen mit einer konzentrierten Lösung von 20 g Natriumhydroxyd, bis sich der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst hat. Nach längerem Stehen (über Nacht) filtriert man ab, stellt auf einen p_{H} -Wert von 12,6 ein und füllt auf 1 l auf.

Ausführung der Bestimmung. Die Lithiumlösung wird auf einen p_{H} -Wert von etwa 3 gebracht und in der Kälte für je 10 mg Lithium mit 40 cm³ des Fällungsmittels versetzt. Die Lösung wird dann mit einigen Tropfen 1 n Natronlauge auf den p_{H} -Wert 12,6 eingestellt; nach kurzer Zeit kann filtriert werden. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser dekantiert, auf das Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser Phenolphthalein nicht mehr rötet. Das Filter wird verascht und der Rückstand als $2 \text{Li}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ gewogen. Der Faktor zur Umrechnung auf Lithium ist 0,0488. Die in der Originalarbeit angegebenen Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Bemerkungen. Wie aus dem Gang dieses Verfahrens hervorgeht, ist bei der Analyse von Aluminiumlegierungen und Aluminium enthaltenden Verbindungen, die auch Lithium enthalten, die Ausfällung des Aluminiums als Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks nicht möglich. Es würde dann das Lithium zusammen mit dem Aluminiumhydroxyd als Lithiumaluminat ausfallen. Man würde also eine Erhöhung des Aluminiumwertes erhalten und außerdem das Lithium nicht erfassen (s. Trennungsmethoden).

Literatur.

- GROTHE, H. u. W. SAVELSBERG: Fr. 110, 81 (1937).

§ 5. Sonstige Verfahren.

Die folgenden Verfahren werden der Vollständigkeit halber mit angeführt, obschon sie nur wenig angewendet werden bzw. sich nicht bewährt haben.

1. Bestimmung als Lithiumfluorid (LiF).

Das Verfahren wurde von CARNOT ausgearbeitet und beruht auf der geringen Löslichkeit des Lithiumfluorides in ammoniumfluoridhaltigem Ammoniak. Die vergleichsweise angeführten Löslichkeitszahlen sind folgende: K(Rb, Cs)F sehr leicht löslich in Wasser, 1 Teil NaF in 25 Teilen; 1 Teil LiF in 800 Teilen Wasser; 1 Teil NaF in 70 Teilen einer ammoniumfluoridhaltigen Mischung von Ammoniak und Wasser (1:1); in diesem Lösungsmittel ist LiF im Verhältnis 1 : 3500 löslich.

Die Arbeitsweise ist folgende: Eine Lösung, die höchstens 10- bis 15mal soviel andere Alkalisalze als Lithiumsalze enthalten darf, wird in einer Platinschale auf wenige Kubikzentimeter eingedampft. Dann wird mit einer ammoniumfluoridhaltigen Ammoniaklösung auf etwa 15 bis 20 cm³ aufgefüllt, umgerührt und bis zum Absitzen gewartet. Nach 12stündigem Stehen wird durch ein kleines Filter dekantiert und 3mal mit Ammoniak und Ammoniumfluorid gewaschen, wobei jedesmal nur wenige Kubikzentimeter gebraucht werden. Unter Umrühren mit einem Platinspatel wird das Filter verbrannt, dann der Rückstand mit Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat abgeraucht und die Sulfatmenge gewogen. Entsprechend der Löslichkeit des Lithiumfluorides muß zur Auswage der empirisch gefundene Wert von 1 mg für je 7 cm³ Filtrat + Waschwasser zugezählt werden.

Nach FEIGENBERG kann die Fällung auch in 50- bis 60%igem Alkohol vorgenommen werden; das Auswaschen erfolgt dann mit einem entsprechend verdünnten Alkohol.

GUNTZ und BENOIT haben diese Methode bei der *Bestimmung von Lithium in Mineralien* angewendet. Da sich das Lithiumfluorid leicht in Lithiumsulfat umwandeln läßt, hat man diese Tatsache zur Reinheitskontrolle benutzt. Man hat zuerst das Lithiumfluorid gewogen, dann dieses nach einer der in § 1 beschriebenen Methoden in Sulfat übergeführt und nochmals zur Wägung gebracht. Das Verhältnis $\text{Li}_2\text{SO}_4/2 \text{LiF}$ ist 2,115.

GROTHER und SAVELSBERG geben an, daß der Zuschlag, der zum Ausgleich der Löslichkeit von Lithiumfluorid zu dem gefundenen Wert addiert werden soll, zu großen Fehlern führt, wenn das Lithium in sehr verdünnter Lösung vorliegt.

2. Bestimmung als Lithiumzinkuranylacetat $[\text{LiZn}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$.

Nach MILLER und TRAVES läßt sich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen eine Arbeitsweise angeben, die die Bestimmung von 0,6 bis 1 mg Lithium mit guter Genauigkeit durchzuführen gestattet. Die Anwesenheit von geringen Mengen Kalium stört nicht, Natrium darf nicht vorhanden sein, geringe Mengen von Calcium machen eine 2malige Fällung erforderlich, viel Calcium stört, da die Fällung unvollständig wird; nach GROTHE und SAVELSBERG stört ferner die Anwesenheit von Magnesium die Fällung derartig, daß ganz falsche Werte entstehen.

MILLER und TRAVES benutzen zur Trennung des Lithiums von den Alkalien und von der Hauptmenge des Calciums die Methode der Extraktion der wasserfreien Chloride mit Aceton nach BROWN und REEDY (s. S. 12 ff.). Das zur Fällung des Lithiums erforderliche Reagens wird durch Auflösen von 125 g Zinkacetat-trihydrat in 600 cm³ Eisessig und durch Auffüllen auf 1000 cm³ unter Hinzufügung eines geringen Überschusses an Uranylacetat und von soviel Lithiumsalz hergestellt, daß die Lösung an Lithiumzinkuranylacetat übersättigt ist. Im Dunkeln bei konstanter Temperatur aufbewahrt, soll sich die Lösung etwa 1 Monat halten. Vor der Fällung muß man die anzuwendende Reagensmenge gut durchrühren, um Übersättigungen aufzuheben. Das Reagens wird dann filtriert und zum trockenen Lithiumchlorid gegeben (10 cm³). Nach einer Rührdauer von 15 Min. und ebensolanger Belassung in Ruhe wird durch einen mit dünner Asbestschicht versehenen Glasfiliertiegel filtriert. Das Auswaschen erfolgt 5mal mit je 2 cm³ Reagens, dann 5mal mit je 2 cm³ 95%igem Methylalkohol, der vorher mit Lithiumzink-

uranylacetat gesättigt worden ist, und dann mit wasserfreiem Äther. Falls Umfällung erforderlich ist, wird der erste Niederschlag nur wenig mit Alkohol gewaschen und mit 0,1 n Salzsäure vom Filter gelöst; das Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und nach obigem Verfahren abermals gefällt.

3. Bestimmung des Hydroxydes bzw. Carbonates durch Titration mit Säure.

Falls reines Lithiumhydroxyd, wie es z. B. durch Zersetzung des Lithiumamalgams mit Wasser erhalten wird, oder reines Lithiumcarbonat vorliegt, läßt sich dieses acidimetrisch durch Titration bestimmen. Da gegenüber dem Verfahren beim Kalium oder Natrium keine Besonderheiten vorliegen, sei hier auf die entsprechenden Abschnitte dieser Kapitel hingewiesen.

Literatur.

- CARNOT, A.: Bl. [3] 1, 280 (1889); durch Fr. 29, 332 (1890).
 FEIGENBERG: Diss. Berlin 1905; durch Gm., System-Nummer 20: Lithium, S. 66.
 GROTHE, H. u. W. SAVELSBERG: Fr. 110, 81 (1937). — GUNTZ, A. u. F. BENOIT: Bl. [4] 37, 1294 (1925).
 MILLER, C. C. u. F. TRAVES: Soc. 1936, 1395.

§ 6. Physikalisch-chemische Verfahren.

1. Elektroanalytische Bestimmung.

Wie bei den anderen Alkalien besteht auch beim Lithium die Möglichkeit, die bei der Entladung der Lithium-Ionen durch den elektrischen Strom an einer Quecksilberkathode stattfindende Bildung eines verhältnismäßig reaktionsträgen Amalgams zur analytischen Bestimmung des Lithiums zu benutzen. Die Verhältnisse liegen hier fast ebenso wie beim Natrium, im folgenden sollen aber nur die für das Lithium in Frage kommenden Literaturangaben besonders hervorgehoben werden.

a) Methode von HILDEBRAND. Die Bestimmung des Lithiums im Lithiumchlorid ist ebenso auszuführen wie die Bestimmung des Natriums im Natriumchlorid, s. Na, § 8. Das Lithiumamalgam wandert in die äußere Zelle, in der es durch Wasser zersetzt wird. Die Bestimmung ist möglich durch Titration dieser Lösung mit Säure oder auch durch Wägung des an der Silberanode abgeschiedenen Chlors.

b) Anwendung zu Trennungen. Nach Angaben von GOLDBAUM und SMITH ist das Verfahren besonders geeignet zur Durchführung der Abtrennung des Lithiums von den anderen Alkalien. Durch genaue Einhaltung der erforderlichen Badspannung soll es möglich sein, die Trennung mit größerer Genauigkeit durchzuführen, als es mittels irgendeiner der gravimetrischen Methoden möglich ist. Es seien hier die für die Trennung des Lithiums von den übrigen Alkalien erforderlichen *Badspannungen und Stromdichten* angegeben.

Zur Trennung des Lithiums von Natrium: 2,23 bis 2,27 Volt bei 0,02 bis 0,024 Ampere. Dabei scheidet sich das Natrium vollständig ab, in 90 bis 100 Min. wird 0,1 g Salz zersetzt.

Zur Trennung des Lithiums von Kalium: 2,27 bis 2,30 Volt bei 0,017 bis 0,020 Ampere. Das Kalium scheidet sich vollkommen ab, in 85 bis 90 Min. wird 0,1 g Salz zersetzt.

Zur Trennung des Lithiums von Rubidium: 2,24 bis 2,47 Volt bei 0,012 bis 0,017 Ampere. Das Lithium scheidet sich vollständig ab, in 70 bis 75 Min. wird 0,1 g Salz zersetzt.

Zur Trennung des Lithiums von Caesium: 2,30 Volt und 0,012 bis 0,015 Ampere. Das Lithium scheidet sich vollkommen ab, in 120 Min. 0,03 g Lithium.

2. Spektralanalytische Bestimmung.

Schon in früherer Zeit hat man sich bemüht, die leicht anregbare Linie des Lithiumspektrums von der Wellenlänge 6707,9 Å nicht nur zum Nachweis des Elementes, sondern auch zu seiner quantitativen Bestimmung zu benutzen, insbesondere, um Spuren des Elementes in Böden und in biologischen Flüssigkeiten ihrer Größenordnung nach zu bestimmen. Da auch heute noch in Fällen, wo ausgesprochene spektrographische Apparaturen nicht zur Hand sind, aber eine orientierende, grob quantitative Bestimmung des Lithiums genügt, diese Methoden Anwendung finden können, seien sie hier kurz erwähnt.

TRUCHOT hat die auf Lithium zu untersuchende Lösung mit einer Lösung bekannten Gehaltes verglichen, indem er mittels einer Platin-Öse immer gleich große Tropfen in eine BUNSEN-Flamme brachte und mit dem Spektroskop und dem bloßen Auge Intensitätsvergleiche anstellte. Nach seinen Angaben sollen Differenzen von 3 bis 4 mg Lithium erkennbar sein.

BALLMANN gibt an, daß man nach der Extinktionsmethode, d. h. einer Methode, nach der man die Lithium enthaltende Lösung soweit verdünnt, daß die Lithiumlinie gerade verschwindet, sehr genaue Werte erhalten kann. Es ist dabei die Empfindlichkeit des beobachtenden Auges für die Lithiumlinie vorher festzustellen. Ein etwas abgeändertes Verfahren schlägt FÖHR vor. Die Lithiumlösung wird tropfenweise in 1 l reines Wasser gegeben und diese Mischung mittels eines Spektroskopes in der BUNSEN-Flamme geprüft. Das erste Aufblitzen der Lithiumlinie im Spektrum ist der Punkt, von dem aus die Vergleiche mit Standardlösungen möglich sind.

HEMPEL und v. KLEMPERER haben die obigen Methoden wesentlich verbessert, indem sie die Verteilung der Lithium enthaltenden Lösung in der Flamme durch elektrolytische Zerstäubung statt durch Einbringung eines Tropfens vornahmen. Sie haben erreicht, daß sie in guter Übereinstimmung mit den gewichtsanalytischen Befunden bei geringen Lithiumgehalten die Bestimmung dieses Elementes in Böden durchführen konnten.

Verfahren nach LUNDEGÅRDH. Die bisher erwähnten Verfahren dürften seit der neueren Entwicklung der Versuchstechnik, für die Flammenspektralanalyse durch LUNDEGÅRDH, für die Funken- und Bogenspektralanalyse durch DE GRAMONT, ferner GERLACH und SCHWEITZER, SCHEIBE u. a. nur noch ganz geringe Bedeutung haben. Da die Bestimmung des Lithiums im allgemeinen der des Kaliums sehr ähnlich ist, sei hier auf die entsprechenden Ausführungen im Kapitel Kalium verwiesen. Die allgemein geltenden Verfahrensweisen sowie die Beschreibung von Apparaturen zur Spektralanalyse, zur direkten Photometrierung des Spektrums und zur Auswertung der Photogramme, ferner die Hinweise auf Fehlermöglichkeiten und deren Vermeidung, sind in einer zusammenfassenden Darstellung von LUNDEGÅRDH ausführlich beschrieben worden. Im folgenden seien aus diesem Werk die wichtigsten, die Lithiumbestimmung betreffenden Zahlen und Bemerkungen aufgeführt.

Die Lithiumbestimmung ist nur mittels der flammenspektroskopischen Methode quantitativ durchführbar. Lithium kann also nur in Lösungen bestimmt werden. Bei Spektralaufnahmen von Mineralien, die Lithium enthalten oder mit Lithiumcarbonat aufgeschlossen worden sind, werden im Funken- oder Bogenspektrum die Linien der Wellenlängen 3232,7 Å und 4603,2 Å mit aufgenommen. Diese sind aber zur Bestimmung wenig geeignet. Bei der Analyse mittels der Acetylen-Sauerstoff-Flamme wird die Linie der Wellenlänge 6707,9 Å zur Auswertung benutzt. Da die Linie weit im roten Teil des Spektrums liegt, ist dies nur bei Anwendung panchromatischer Platten oder bei direkter Photometrierung möglich.

Die Empfindlichkeit der Methode ist außerordentlich groß; 3 cm³ Lösung mit einem Gehalt von 0,001 mg Lithium genügen für eine Bestimmung. Da nur $\frac{1}{90}$

der angegebenen Menge bei einer Bestimmung in die Flamme gelangen muß, lassen sich Anordnungen treffen, durch die die Empfindlichkeit noch etwas gesteigert werden kann.

Für die Bestimmung ist es gleichgültig, an welche Anionen das Lithium gebunden ist. Wesentlich wichtiger ist noch, daß auch andere Kationen die Bestimmung bei gleichen Konzentrationen nicht oder nur unwesentlich beeinflussen. Wenn solche, z. B. Natrium, in höheren Konzentrationen vorliegen, läßt sich der Einfluß ganz ausschalten, entweder durch besondere Filter oder durch entsprechende Zugaben des fremden Kations zu den Standardlösungen.

Verfahren nach RUSSANOW und BODUNKOW. Eine etwas abgeänderte Methode zur Auswertung des Lithiumspektrums geben RUSSANOW und BODUNKOW an. Die Spektralanalyse wird nach dem Verfahren von LUNDEGÅRDH durchgeführt, die Photometrierung erfolgt mittels Löschung der Lithiumlinie durch eine farbige Keilschicht bei Beobachtung mit dem bloßen Auge.

Die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinie von der Konzentration des Lithiums in der Lösung wurde durch Ausmessung für eine Reihe Standardlösungen mit allmählich wachsender Konzentration des Elementes bestimmt. Die Photometrierung erfolgte mit einer keilförmigen Küvette, die, mit der das Licht absorbierenden Flüssigkeit gefüllt, vor dem Spalt des Spektroskopes aufgestellt wurde. Die Photometrierung gründet sich auf die Fähigkeit des Auges, nach 5 Min. langem Verweilen im verdunkelten Zimmer den Zeitpunkt der Löschung der Spektrallinie beim Einschieben des Keiles vor den Spalt des Spektroskopes festzustellen. Die kritische Dicke der das Licht absorbierenden Keilschicht, bei der man die Löschung der Spektrallinie feststellt, wird als Maß der Intensität benutzt. Die Küvettenverschiebung kann auf 1 mm genau abgeschätzt werden. Die Verfasser benutzten eine Küvette von 15 mm Breite und 260 mm Länge. Sie bestimmten die Konzentrationen der unbekanntem Lösungen durch graphische Darstellung der Auslöschungsdicke d als Funktion des Logarithmus der Konzentration c des Elementes, die bei kleinen Konzentrationen durch eine gerade Linie ausgedrückt wird. Das Verfahren ist anwendbar zur Analyse von Legierungen des Lithiums mit Natrium, Calcium, Strontium, Aluminium und Blei, wenn der Einfluß der fremden Elemente festgestellt wird. Weiterhin berichtet RUSSANOW über ein Verfahren, fein gepulverten Gesteinsstaub direkt in die Flamme zu blasen und damit die Bestimmung durchzuführen.

Über weitere Anwendungen der Spektralanalyse zur Bestimmung des Lithiums u. a. in Mineralquellen und anderen Wässern berichten JANSEN und HEYES sowie BOSSUET.

Da die Verfahren sich prinzipiell von den vorher erwähnten nicht unterscheiden, sei hier nur auf diese Arbeiten hingewiesen.

Literatur.

- BALLMANN, H.: Fr. 14, 299 (1875). — BOSSUET, R.: C. r. 199, 131 (1934).
 FÖHR, C. F.: Ch. Z. 9, 1013 (1885).
 GERLACH, W. u. E. SCHWETZER: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1930. —
 GOLDBAUM, J. S. u. E. F. SMITH: Am. Soc. 30, 1705 (1908). — GRAMONT, A. DE: (a) C. r. 171, 1106 (1920). (b) Bl. Soc. Min. 44, 85 (1921). (Eine Zusammenfassung sämtlicher Arbeiten von A. DE GRAMONT findet sich bei F. TWYMAN u. D. M. SMITH: Wavelength Tables for Spectrum Analysis. London 1931.)
 HEMPEL, W. u. R. L. v. KLEMPERER: Angew. Ch. 23, 1756 (1910). — HILDEBRAND, J. H.: Am. Soc. 29, 447 (1907).
 JANSEN, W. H. u. J. HEYES: H. 211, 75 (1932).
 LUNDEGÅRDH, H.: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena 1929.
 RUSSANOW, A. K.: Z. anorg. Ch. 214, 77 (1933). — RUSSANOW, A. K. u. B. I. BODUNKOW: Fr. 106, 419 (1936).
 SCHEIBE, G.: Chemische Spektralanalyse, in: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von W. BÖTTGER, 1. Teil. Leipzig 1933.
 TRUCHOT, P.: C. r. 78, 1022 (1874); durch Fr. 13, 314 (1874).

Trennungsmethoden.

1. Trennung von den Nichtalkalien.

Die Abscheidung der Nichtalkalien vor der Bestimmung des Lithiums erfolgt nach einer der bei den anderen Elementen beschriebenen Methoden. Mit Rücksicht auf eine später vorzunehmende Bestimmung des Lithiums ist das eine oder andere der dabei üblichen Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar. Im folgenden seien deshalb einige für besondere Fälle ausgearbeitete Verfahren hervorgehoben.

Zur Bestimmung des Lithiums in Bleilegierungen schlagen SCHÜRMAN und BÖHM (a) folgendes Verfahren vor:

100 g der Bleilegierung werden in 250 cm³ Salpetersäure (D 1,2) und 250 cm³ Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Ist vollständige Lösung erfolgt, so verdünnt man auf etwa 800 cm³, versetzt mit 65 cm³ Salzsäure (D 1,12) und läßt nach dem Umrühren absetzen. Die geklärte Lösung wird durch ein Filter dekantiert und der Niederschlag 3mal mit etwa 200 cm³ eiskaltem, schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Man dampft die Filtrate zur Trockne, filtriert nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser von ausgeschiedenem Bleichlorid ab und wäscht mit Wasser nach; der Inhalt des Filters wird ebenso wie die Hauptmenge des Bleichlorides in ein Becherglas zurückgespritzt. Diesen Niederschlag kocht man nochmals mit salzsäurehaltigem Wasser aus, filtriert nach dem Erkalten, vereinigt die Filtrate und entfernt das Chlor mittels Silbernitrates. Nach dem Filtrieren wird das Blei elektrolytisch als PbO₂ niedergeschlagen und der Elektrolyt zur Trockne verdampft. Dann werden die Nitrate durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure quantitativ in die Chloride verwandelt. Nach dem Lösen in etwa 300 cm³ Wasser wird der Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffes eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und das Calcium als Oxalat gefällt. Diese Fällung ist zu wiederholen. Das Calcium wird in einem aliquoten Teil bestimmt; die Filtrate vom Calciumoxalatniederschlag werden eingedampft und die Ammoniumsalze vertrieben; in dem so erhaltenen Rückstand wird die Trennung des Natriums und Lithiums nach der Methode von GOOCH mittels Amylalkohols vorgenommen (s. S. 13, Abschnitt 3a).

Zur Bestimmung des Lithiums in Aluminiumlegierungen geben SCHÜRMAN und Mitarbeiter folgende Arbeitsvorschriften:

Das Aluminium wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei -17° als Chlorid gefällt; Lithium geht nicht in den Niederschlag, der in einem Glasfrittentiegel ausgewaschen werden kann. Aus dem Filtrat scheidet man geringe Aluminiummengen mit Ammoniak ab, fällt nach dem Filtrieren Calcium mittels Ammoniumoxalates und bestimmt dann Natrium und Lithium gemeinsam als Sulfate. Nach der Überführung der Sulfate in Chloride mittels Bleichlorides und Ausfällung des Bleies mittels Schwefelwasserstoffes wird das Lithium nach GOOCH bestimmt. Sind in einer solchen Legierung auch noch Zink und Kupfer zugegen, so werden diese nach 2maliger Fällung des Aluminiums mittels Salzsäure und Einengen des Filtrates mit Oxalsäure gefällt. Diese Fällung muß nach dem Zersetzen des Niederschlages mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure wiederholt werden, da der Zinkoxalatniederschlag sonst nicht frei von Lithium ist. Man dampft die beiden Filtrate ein, raucht die Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt den Rest Zink als Zinksulfid. Aus dem Filtrat werden die übrigen Fremd-Ionen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt.

Nach GROTHE und SAVELSBERG besteht die Gefahr, daß bei der Bestimmung des Aluminiums als Hydroxyd mittels Ammoniaks das Lithium als Aluminat mitfällt. Die Verfasser schlagen daher vor, bei der Abscheidung des Aluminiums aus Lösungen, die Lithium enthalten, das Aluminium nach einem anderen Verfahren, z. B. aus essigsaurer Lösung als Phosphat, zu entfernen.

Bei der Trennung des Lithiums vom Magnesium ist die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat nicht anwendbar. Die Trennung des Magnesiums hat nach einer der anderen Methoden, z. B. der für diesen Zweck besonders geeigneten Methode von SCHAFFGOTSCH zu erfolgen (vgl. Mg, Band II a).

Für die Bestimmung des Lithiums in Mineralien und Gesteinen sind bei der Bestimmung der anderen Elemente außer den sich aus den obigen Ausführungen ergebenden Vorsichtsmaßnahmen keine weiteren Besonderheiten zu erwähnen. Als Aufschlußmethode wird auch in diesem Falle, wie allgemein für Aufschlüsse, in denen die Alkalien bestimmt werden sollen, die Methode von LAWRENCE SMITH, Erhitzen mit Ammoniumchlorid und Calciumcarbonat, empfohlen.

2. Trennung von Kalium, Rubidium und Caesium.

Die Trennung des Lithiums von den anderen Alkalien hat immer erhebliche Schwierigkeiten gemacht; es hat deshalb auch bis in die neueste Zeit hinein nicht an Vorschlägen der verschiedensten Art gefehlt, diese Trennung durchzuführen.

Außer in den seltenen Fällen, in denen eins der drei Alkalimetalle Kalium, Rubidium oder Caesium allein mit Lithium zusammen zu bestimmen ist, in denen also die indirekte Bestimmung der beiden Kationen durch Bestimmung der Summe der Chloride oder Sulfate und des Anions möglich ist (s. S. 15, Abschnitt 3b), wird die Trennung der Alkalien durch Ausfällung von Kalium, Rubidium und Caesium nach einem der geeigneten Verfahren als Chloroplatinate, als Perchlorate oder nach einem anderen brauchbaren Verfahren erforderlich sein. Das Lithium und das Natrium müssen dann im Filtrat bestimmt werden. Geeignet zur direkten Bestimmung des Lithiums in solchen Substanzen ohne Abtrennung der übrigen Alkalien sind auch die Bestimmungsverfahren, bei denen die Anwesenheit der anderen Alkalien die Bestimmung des Lithiums nicht stört, nämlich die Bestimmung als Lithiumphosphat (§ 3), als Lithiumaluminat (§ 4), als Lithiumfluorid (§ 5) oder die physikalisch-chemischen Verfahren (§ 6).

Im folgenden sei die Arbeitsvorschrift von WELLS und STEVENS zur Bestimmung aller Alkalimetalle ausführlich mitgeteilt. Die Vorschrift soll besonders zur Bestimmung von Lithium, Rubidium und Caesium in Mineralien dienen.

Das Verfahren beruht auf der Anwendung von Platinchlorwasserstoffsäure, mit deren Hilfe die Alkalimetalle in die Gruppen Natrium und Lithium einerseits und Kalium, Rubidium, Caesium andererseits getrennt werden, ferner auf der Anwendung eines Alkohol-Äther-Gemisches zur Trennung von Lithium und Natrium. (Die Weiterverarbeitung des Kaliumrubidiumcaesiumchloroplatinatniederschlags s. in den Ausführungen über Rubidium und Caesium in diesem Band.)

Die Trennung der Alkalien wird in der ammoniumsalzfreien Lösung der Chloride vorgenommen, wie sie durch den Aufschluß nach LAWRENCE SMITH erhalten wird. Zur Kontrolle werden die gesamten Alkalichloride gewogen. Dann wird in bekannter Weise die Kaliumgruppe mittels Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, wobei Natrium und Lithium besonders sorgfältig zu entfernen sind (s. K, § 4). Das natrium- und lithiumhaltige Filtrat wird 2mal mit wenig Ameisensäure eingedampft und filtriert. Zur Trennung des Natriums vom Lithium wird die Methode von PALKIN in einer geringen Abänderung benutzt.

Die Lösung, die Natrium und Lithium als Chloride enthält, wird in einem kleinen, etwa 30 cm³ fassenden ERLÉNMEYER-Kolben mit Schliffstopfen zur Trockne gedampft, der Rückstand unter Erwärmen in 0,4 cm³ Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 0,01 cm³ konzentrierter Salzsäure und 5 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Unter Umschütteln werden 15 cm³ Äther hinzugegeben. Nach 15 Min. langem Stehen-

lassen wird durch einen gewöhnlichen Filtertiegel filtriert. Mit einem Gemisch aus 1 Teil Alkohol und 4 bis 5 Teilen Äther wird ausgewaschen. Das Natriumchlorid im Tiegel wird gewogen, das Filtrat eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und das Lithium als Sulfat gewogen. Eine 2malige Durchführung der Trennung ist meistens nicht erforderlich.

3. Trennung von Natrium.

a) Gravimetrische Methoden. Die meisten Methoden zur Trennung des Lithiums vom Natrium, die auch fast alle zur Trennung des Lithiums von den anderen Alkalien anwendbar sind, beruhen auf der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Lithiumchlorides und der meist sehr geringen Löslichkeit der anderen Alkalichloride in organischen Lösungsmitteln. Im folgenden seien ausführlich behandelt die Methoden von GOOCH, von WINKLER, von WILLARD und SMITH. Gestreift werden sollen die Verfahren nach RAMMELSBURG, nach SINKA, nach BROWN und READY sowie nach KAHLENBERG und KRAUSKOPF.

Auf anderen Prinzipien beruhende Verfahren wurden vorgeschlagen von GINTL und außerdem von REICHARD, die noch kurz erwähnt werden sollen.

Verfahren nach GOOCH in der Fassung von TREADWELL:

Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und der Löslichkeit von Lithiumchlorid in Amylalkohol (wasserfrei). (Löslichkeit: 1 Teil LiCl in 15 Teilen Amylalkohol, 1 Teil NaCl in 30000 Teilen Amylalkohol, 1 Teil KCl in 24000 Teilen Amylalkohol.)

Die Arbeitsvorschrift ist folgende: Die möglichst konzentrierte Lösung, welche nicht mehr als 0,2 g Lithiumchlorid enthalten darf, bringt man in einen 40 bis 50 cm³ fassenden ERLÉNMEYER-Kolben, fügt 5 bis 6 cm³ Amylalkohol hinzu, stellt den Kolben auf eine Asbestplatte und erhitzt sorgfältig. Die untenliegende wäßrige Lösung gerät bald ins Sieden und Wasserdampf entweicht durch die darüberliegende Amylalkoholschicht. Hierbei stößt die Flüssigkeit leicht, wodurch Verluste entstehen können. Versieht man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen und leitet während des Erhitzens dauernd Luft hindurch, so gelingt es, das Wasser sehr viel schneller und ohne jedes Stoßen zu verdampfen. Sobald alles Wasser verjagt ist, scheiden sich Natrium- und Kaliumchlorid aus, während das Lithiumchlorid größtenteils in Lösung bleibt. Während des Eindampfens der wäßrigen Lithiumchloridlösung bildet sich durch Hydrolyse in Amylalkohol unlösliches Lithiumhydroxyd. Um dieses völlig in Lösung zu bringen, versetzt man die Lösung mit 2 bis 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, kocht 2 bis 3 Min. und filtriert noch warm durch ein kleines Asbestfilter, wäscht die zurückbleibenden Krusten von Natrium- und Kaliumchlorid mit heißem, ausgekochtem Amylalkohol aus und dampft das Filtrat zur Trockne. Dann löst man den Rückstand in wenig Wasser. Nach Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure filtriert man vom kohligem Anteil in einen gewogenen Platintiegel ab, verdampft so weit wie möglich auf dem Wasserbad, verjagt die überschüssige Schwefelsäure im schrägliegenden Tiegel über freier Flamme, glüht schwach und wägt. Da das so gefundene Lithiumsulfat stets kleine Mengen Kalium- und Natriumsulfat enthält, ziehe man vom gefundenen Gewicht für je 10 cm³ des Filtrates (ausschließlich des Waschkohls) 0,00041 g ab, wenn nur Natriumchlorid oder 0,00051 g, wenn nur Kaliumchlorid vorhanden ist und 0,00092 g, wenn beide zugegen sind. Sind in dem ursprünglichen Salzgemisch 10 bis 20 mg Lithiumchlorid vorhanden, so löst man den nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Amylalkohol verbleibenden Rückstand in wenig Wasser, wiederholt die obige Behandlung und bestimmt das Lithium in den vereinigten Filtraten.

Nach TREADWELL ist diese Methode recht genau und allen anderen vorzuziehen.

L. W. WINKLER empfiehlt zur Trennung der Chloride die Anwendung von Isobutylalkohol an Stelle des Amylalkohols. Er benutzt dazu die Fraktion, die

bei einer Temperatur von 107 bis 108° überdestilliert und deren spezifisches Gewicht bei 20° 0,8035 ist. Als Korrektionswert für Trennungen von Natriumkaliumchlorid gibt er 0,5 mg für 10 cm³ Filtrat an. Das Gemisch der Alkalichloride muß 3mal nacheinander mit Isobutylalkohol extrahiert werden, wobei jedesmal mit geringen Mengen verrieben wird, bis je 10 cm³ Alkohol verbraucht sind. Zwischendurch muß jedesmal gelöst und wieder eingedampft werden.

An dieser Stelle gibt dann WINKLER eine Arbeitsvorschrift, in der das von ihm vorgeschlagene Verfahren zur Lithiumbestimmung in Mineralwässern angewendet wird.

WILLARD und SMITH beschreiben, wie sich Natrium und Lithium als Perchlorate trennen lassen. Lithium- und Natriumperchlorat löst man mit Butylalkohol und gibt zu dieser Lösung eine Lösung von Chlorwasserstoff in Butylalkohol hinzu. Nach der Gleichung $\text{NaClO}_4 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HClO}_4$ fällt Natriumchlorid aus; die Salzsäurekonzentration muß 6% erreichen, wenn die Fällung quantitativ sein soll. Es wird vom Natriumchlorid abfiltriert, mit salzsäurehaltigem Butylalkohol gewaschen und der Niederschlag zur Natriumbestimmung schwach gegläht. Zur Bestimmung des Lithiums wird das Lösungsmittel verdampft und das Lithium als Sulfat gewogen. Für genaue Bestimmungen ist eine kleine Korrektur für den meist zu vernachlässigenden Anteil an Natriumchlorid, der in das Filtrat geht (0,7 mg Natriumchlorid für 100 cm³ Filtrat + Waschwasser) erforderlich.

Gewarnt werden muß bei diesem Verfahren vor der Explosionsgefahr beim Eindampfen von Lösungen, die Butylalkohol und Perchlorsäure enthalten.

RAMMELSBERG empfiehlt zur Trennung der Chloride ein Gemisch von gleichen Raumteilen absolutem, mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Alkohol und Äther. Eine Fehlerquelle dieses Verfahrens ist die leicht mögliche Bildung von Lithiumhydroxyd beim Eindampfen der Lösung.

Die Methode ist verschiedentlich mit ähnlichem Ergebnis nachgeprüft worden.

SINKA empfiehlt als Trennungsmittel reines Dioxan. Durch Extraktion der Chloride am Rückflußkühler wird das Lithiumchlorid in etwa 3 bis 4 Std. quantitativ von Natrium- und Kaliumchlorid getrennt.

Nach BROWN und REEDY werden die vom Ammoniumchlorid befreiten Alkalichloride mit 25 cm³ Aceton und 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure nach gründlicher Zerkleinerung digeriert. Nach dem Absitzen wird durch ein kleines Filter in eine Platinschale filtriert, der Rückstand noch 2- bis 3mal mit 5 cm³ Aceton ausgewaschen, wieder in Wasser gelöst und nach dem Eindampfen und Zerkleinern wie vorher behandelt. Die vereinigten Filtrate dampft man gemeinsam ein, raucht nach dem Trocknen und Glühen mit Schwefelsäure ab und wägt das Lithium als Sulfat.

Als weiteres Lösungsmittel für Lithiumchlorid empfehlen KAHLENBERG und KRAUSKOPF Pyridin.

Ein Verfahren, das besonders dann anwendbar ist, wenn große Mengen Kalium- und Natriumchlorid vom Lithiumchlorid zu trennen sind, schlägt GINTL vor. Die Chloride werden mit der 4- bis 5fachen Menge konzentrierter Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt; die Salzsäure wird ergänzt. Nach Filtration durch Glaswolle bzw. -fritte wird der Rückstand noch 2mal ebenso behandelt und ausgewaschen, bis Lithium spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist. Die eingedampften Filtrate werden mit der 3fachen Menge Salzsäure versetzt; wiederum fallen Natrium- und Kaliumchlorid aus, die mit konzentrierter Salzsäure lithiumfrei gewaschen werden. Die eingedampften Filtrate enthalten nur wenig Kalium und Natrium und können nach einem Trennungsvorgang mit einem der organischen Lösungsmittel weiterverarbeitet werden, oder es wird das Lithium darin als Phosphat bestimmt.

Die Abtrennung von Kalium und Natrium, die als Chloride vorliegen, als schwerlösliche Silicofluoride sowie die Bestimmung des Kaliums und Natriums in diesem Niederschlag nach einem der bekannten Verfahren und die Berechnung des Lithiums als Rest empfiehlt REICHARD.

b) Indirekte Trennung des Lithiums vom Natrium. Nach TREADWELL wägt man das Gemisch der beiden Chloride und bestimmt darauf möglichst genau das darin enthaltene Chlor nach einem der üblichen Verfahren. Daraus berechnet man den Prozentgehalt an Natrium- bzw. Lithiumchlorid. Die Methode genügt großen Genauigkeitsansprüchen nicht, dürfte aber wegen der schnellen Ausführbarkeit in vielen Fällen Anwendung finden. Voraussetzung ist natürlich, daß ausschließlich zwei Komponenten im Gemisch vorhanden sind, und zwar in nicht allzu verschiedener Menge. Selbst Spuren eines dritten Salzes machen den Gebrauch dieses Verfahrens unmöglich.

Literatur.

- BROWN, M. H. u. J. H. REEDY: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **2**, 304 (1930).
GINTL, W. F.: Ch. Z. **5**, 183 (1881). — GOOCH, F. A.: Pr. Am. Acad. **22**, 177 (1886). — GROTHE, H. u. W. SAVELSBERG: Fr. **110**, 81 (1937).
KAHLENBERG, L. u. F. C. KRAUSKOPF: Am. Soc. **30**, 1104 (1908).
PALKIN, S.: Am. Soc. **38**, 2326 (1916).
RAMMELSBERG, C.: Pogg. Ann. **66**, 79 (1845). — REICHARD, C.: Ch. Z. **29**, 861 (1905).
SCHAFFGOTSCH, F. G.: Pogg. Ann. **104**, 482 (1858). — SCHÜRMAN, E. u. W. BÖHM: (a) Ch. Z. **50**, 709 (1926); (b) **51**, 677 (1927). — SCHÜRMAN, E. u. A. SCHOB: Ch. Z. **48**, 97 (1924). — SINKA, A.: Fr. **80**, 430 (1930). — SMITH, G. F.: Am. Soc. **47**, 762 (1925). — SMITH, G. F. u. J. F. ROSS: Am. Soc. **47**, 779 (1925).
TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. 2. Leipzig u. Wien 1923.
WELLS, C. R. u. R. E. STEVENS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 439 (1934). — WILLARD, H. H. u. G. F. SMITH: Am. Soc. **44**, 2817 (1922); **45**, 286 (1923). — WINKLER, L. W.: Fr. **52**, 628 (1913).

Natrium.

Na, Atomgewicht 22,997, Ordnungszahl 11.

Von L. FRESenius † und ERNA BRENNER,
im Chemischen Laboratorium FRESenius, Wiesbaden.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Bestimmungsmöglichkeiten	19
Eignung der wichtigsten Verfahren	20
Auflösung des Untersuchungsmaterials	21
Bestimmungsmethoden	21
§ 1. Bestimmung als Natriumsulfat	21
Allgemeines	21
Bestimmungsverfahren	22
Arbeitsvorschrift	22
Bemerkungen	22
I. Genauigkeit	22
II. Das Wägen	22
III. Reinheit und Prüfung der Auswage	23
IV. Überführung der Natriumsalze anderer Säuren in Natriumsulfat	23
Literatur	23
§ 2. Bestimmung als Natriumchlorid	23
Allgemeines	23
Bestimmungsverfahren	24
Literatur	24
§ 3. Bestimmung als Natriumperchlorat	24
Allgemeines	24
Bestimmungsverfahren	25
§ 4. Bestimmung durch Abscheidung als Natriummagnesium- oder Natriumzinkuranylacetat	25
Allgemeines	25
Bestimmungsverfahren	28
A. Gewichtsanalytische Bestimmung	28
1. Wägung als Natriummagnesiumuranylacetat	28
Arbeitsvorschrift nach CALEY	28
Bemerkungen	29
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	29
II. Fällungsmittel	30
III. Fällungsbedingungen	31
IV. Zusammensetzung des Niederschlages	32
V. Waschflüssigkeit	32
VI. Störungen durch Fremdstoffe (Beseitigung von Kalium und Phosphat)	32
VII. Sonstige Arbeitsmethoden	35
a) Verfahren von BLANCHETÈRE	35
b) Verfahren von ALTEN	35
c) Methode von KAHANE	36
VIII. Arbeitsvorschriften für besondere Fälle	40
a) Bestimmung in Kaliumsalzen (ALTEN und WEILAND; KÖGLER)	40
b) Bestimmung in Pflanzenaschen und Bodenauszügen (ALTEN, WEILAND und HILLE; VAN KAMPEN und WESTENBERG)	42

Inhaltsübersicht.		17
		Seite
	c) Bestimmung in Leichtmetallen (CALEY; RAUCH) . . .	43
	d) Bestimmung in reinstem Calciumcarbonat (CALEY) . . .	44
	e) Bestimmung in biologischem Material (KAHANE und DUMONT)	44
	f) Sedimentrische Methode für Serienanalysen (CALEY, BROWN und PRICE)	45
	IX. Wiedergewinnung der Uranylsalze	47
2.	Wägung als Natriumzinkuranylacetat	47
	Arbeitsvorschrift nach KOLTHOFF	47
	Bemerkungen	48
	I. Genauigkeit und Anwendbarkeit	48
	II. Fällungsmittel	49
	III. Fällungsbedingungen	49
	IV. Filtrieren und Auswaschen	50
	V. Trocknen	50
	VI. Störungen durch fremde Stoffe	50
	VII. Arbeitsvorschrift von BUTLER und TUTHILL	51
	VIII. Arbeitsvorschriften für besondere Fälle	52
	a) Bestimmung in Kaliumsalzen (BARBER und KOLTHOFF)	52
	b) Bestimmung neben größeren Mengen Calcium (MILLER und TRAVES)	53
	c) Bestimmung in lithiumhaltigem Material (BARBER und KOLTHOFF)	53
	d) Bestimmung neben großen Mengen Aluminium (BRIDGES und LEE)	54
B.	Maßanalytische Bestimmung	54
	Vorbemerkung	54
1.	Oxydimetrische Bestimmung des in den Tripelacetaten enthaltenen Urans	55
	Arbeitsvorschrift nach GALL und HEINIG	55
	Bemerkungen	55
	I. Genauigkeit	55
	II. Reduktion des Urans	55
	III. Sonstige Verfahren	56
	a) Methode von KOLTHOFF und LINGANE (bis zu 0,08 mg Na)	56
	b) Methode von FURMAN, CALEY und SCHOONOVER	57
	c) Methode von WIGGINS und WOOD	58
	d) Sonstige ähnliche Methoden	58
2.	Titration mit Phosphatlösung	59
	a) Methode von RUSZNYÁK und HATZ	59
	b) Methode von CALEY	59
3.	Jodometrische Bestimmung von Natriumzinkuranylacetat nach LANG und MÜCK	60
4.	Acidimetrische Bestimmung von Natriumzinkuranylacetat nach DOBBINS und BYRD (WEINBACH)	61
C.	Colorimetrische Bestimmung	63
1.	Uranylferrocyanidmethode	63
	Arbeitsvorschrift nach TISSIER und BÉNARD	63
	Bemerkungen	63
	I. Genauigkeit	63
	II. Farbreaktion	63
	III. Vergleichslösung	64
	IV. Störungen	64
	V. Besondere Arbeitsvorschriften	64
	a) Methode von McCANCE und SHIPP	64
	b) Methode von SALT	65
2.	Methode von CALEY und FOULK (ohne Zusatz)	67
3.	Methode von ELIAS (mit Salicylat)	67
4.	Methode von ŞUMULEANU und BOTEZATU (mit Brenzcatechin)	67
	Literatur	68
§ 5.	Bestimmung durch Abscheidung als Natriumantimonat	69
	Allgemeines	69
	Bestimmungsverfahren	71
	Vorbemerkung	71

	Seite
A. Gewichtsanalytische Bestimmung	71
B. Maßanalytische Bestimmung	72
Arbeitsvorschrift	72
Bemerkungen	73
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	73
II. Fällungsmittel	74
III. Fällungsbedingungen	75
IV. Zusammensetzung des Niederschlages	75
V. Waschflüssigkeit	75
VI. Titrationsbedingungen	76
VII. Einfluß fremder Stoffe	76
VIII. Sonstige Arbeitsmethoden	77
a) Methode von MÜLLER	77
b) Methode von LEWIN	77
c) Radiometrische Methode von EHRENBURG	77
C. Colorimetrische und nephelometrische Bestimmung	78
1. Methode von YOSHIMATSU	78
2. Methode von LEBERMANN	78
Literatur	79
§ 6. Bestimmung durch Abscheidung als Natriumcaesiumwismutnitrit	79
Allgemeines	79
Bestimmungsverfahren	80
A. Gewichtsanalytische Bestimmung	80
Arbeitsvorschrift nach BALL	80
Bemerkungen	81
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	81
II. Fällungsmittel	81
III. Fällungsbedingungen	82
IV. Filtration	82
V. Waschflüssigkeit	82
VI. Störungen durch in der Lösung vorhandene Stoffe	82
VII. Abänderungen der Arbeitsweise von BALL	83
a) Arbeitsvorschrift nach DOISY und BELL (Bestimmung in Blut und Urin)	83
b) Arbeitsvorschrift von TSCHOPP (elektrolytische Bestimmung des Niederschlages)	84
VIII. Wiedergewinnung des Caesiums	84
B. Maßanalytische Bestimmung	84
1. Arbeitsvorschrift von DOISY und BELL	84
2. Arbeitsvorschrift von TSCHOPP	84
C. Colorimetrische Bestimmung	85
1. Arbeitsvorschrift von DOISY und BELL	85
2. Arbeitsvorschrift von TSCHOPP	85
Literatur	86
§ 7. Sonstige auf der Abscheidung einer Natriumverbindung beruhende Verfahren	86
1. Bestimmung durch Abscheidung als Natriumdioxytartrat	86
2. Bestimmung als Natriumferrocyanid nach DE RADA	87
Literatur	88
§ 8. Bestimmung durch Abscheidung als metallisches Natrium	88
A. Elektroanalytische Bestimmung	88
Allgemeines	88
Bestimmungsverfahren	90
1. Methode von HILDEBRAND	90
Arbeitsvorschrift	90
Bemerkungen	91
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	91
II. Versilberung der Anode	92
III. Das Auftreten von Natriumhydroxyd im Innenraum	93
IV. Das Verhalten sonstiger Anionen und Kationen	94
V. Abänderungen der Arbeitsweise	95
a) Arbeitsweise von PETERS	95
b) Arbeitsweise von DROSSBACH	95
c) Arbeitsweise von GEITH	96

	Seite
VI. Arbeitsweise in besonderen Fällen	96
a) Abtrennung des Natriums von Kalium, Ammonium und den übrigen Alkalimetallen	96
b) Bestimmung sehr kleiner Natriummengen neben großen Mengen Aluminium (GETH)	96
2. Methode von STODDARD	97
Arbeitsvorschrift	97
Bemerkungen	98
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	98
II. Quecksilber und Maßflüssigkeiten	98
III. Arbeitsweise in besonderen Fällen	99
3. Methode von ADAIR und KEYS (Elektrodialyse)	99
Arbeitsvorschrift	100
Bemerkungen	101
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	101
II. Vorprüfungen	101
Literatur	101
B. Polarographische Bestimmung	102
Allgemeines	102
Bestimmungsverfahren	103
Arbeitsvorschrift von MAJER	103
Bemerkungen	104
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	104
II. Abhängigkeit des Diffusionsstromes von den Arbeitsbedingungen	104
III. Ausführbarkeit der Bestimmung in Gegenwart anderer Stoffe	105
IV. Arbeitsweise in besonderen Fällen	107
a) Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes von Mineralwässern	107
b) Rasche Bestimmung kleiner Alkalimengen in Silicaten mit hohem Aluminiumgehalt	107
c) Vereinfachte Arbeitsweise von ABRESCH für Serienbestim- mungen	107
Literatur	107
§ 9. Spektralanalytische Bestimmung	108
Allgemeines	108
Bestimmungsverfahren	108
A. Verwendung des Flammenspektrums	108
1. Methode von LUNDEGÅRDH; Photometrierung des Spektrogrammes	108
Arbeitsvorschrift	108
Bemerkungen	109
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	109
II. Arbeitsweise in besonderen Fällen	109
III. Abänderungen der Arbeitsweise	109
2. Direkte Photometrierung des Flammenspektrums	109
B. Verwendung des Funken- und Bogenspektrums	109
1. Analyse des Funkenspektrums	110
2. Analyse des Bogenspektrums	110
Literatur	110
§ 10. Potentiometrische Bestimmung mittels der Glaselektrode	111
Gleichzeitige Bestimmung von Natrium und Kalium	111
Übersicht über die Möglichkeiten zur Abtrennung des Natriums von anderen Elementen	111
Die Abtrennung anderer Ionen vor der Natriumbestimmung	112

Bestimmungsmöglichkeiten.

I. Die Hauptabscheidungsformen für die gewichtsanalytische Bestimmung sind:

1. Natriumsulfat § 1, S. 22.
2. Natriumchlorid § 2, S. 24.
3. Natriummagnesium- und Natriumzinkuranylacetat § 4, S. 28 bzw. 47.

Außerdem kommen in Frage:

4. Natriumperchlorat § 3, S. 25.
5. Natriumantimonat § 5, S. 71.
6. Natriumcaesiumwismutnitrit § 6, S. 80.

II. Die maßanalytische Bestimmung wird nach den folgenden Verfahren ausgeführt:

Acidimetrisch oder alkalimetrisch.

1. Umsetzung von Natriumzinkuranylacetat mit Lauge (DOBBINS und BYRD; WEINBACH) § 4, S. 61.

2. Abscheidung als Amalgam und Zersetzung des Amalgams mit Wasser § 8, S. 88.

3. Umsetzung des Sulfates mit Bariumhydroxyd K, S. 260.

Oxydimetrisch. 1. *Titration des Urans im Uranyltripelacetat* § 4, S. 55.

2. Bestimmung des Nitritgehaltes im Natriumcaesiumwismutnitrit (DOISY und BELL; TSCHOPP) § 6, S. 84.

3. *Titration des Dioxytartrates* § 7, S. 86.

Jodometrisch. 1. *Titration des Zinks im Natriumzinkuranylacetat* (LANG und MÜCK) § 4, S. 60.

2. *Titration des Antimons im Natriumantimonat* § 5, S. 72.

Argentometrisch. *Titration von Natriumchlorid*.

Besondere Methoden. 1. *Titration des im Uranyltripelacetat enthaltenen Urans mit Phosphatlösung* § 4, S. 59.

2. *Titration von Natriumsalzlösung mit Lithiumferrocyanid* § 7, S. 87.

III. Die colorimetrische Bestimmung ist möglich 1. durch Bestimmung des Urangehaltes in den Lösungen der Uranyltripelacetate § 4, S. 63;

2. durch Ermittlung des Nitrit- oder Wismutgehaltes von Natriumcaesiumwismutnitrit § 6, S. 85;

3. durch Ermittlung des Antimongehaltes im Natriumantimonat § 5, S. 78.

IV. Zur direkten volumetrischen (sedimentrischen) Bestimmung eignet sich das Natriummagnesiumuranylacetat (CALEY, BROWN und PRICE) § 4, S. 45.

V. Nephelometrisch ist die Antimonatfällung verwendet worden (LEBERMANN) § 5, S. 78.

VI. Rein physikalische Methoden:

1. Polarographische Bestimmung § 8, S. 102.

2. Spektralanalytische Bestimmung § 9, S. 108.

3. Bestimmung durch Messung des Potentials der Glaselektrode § 10, S. 111.

Eignung der wichtigsten Verfahren.

Für die genaue Bestimmung größerer Natriummengen wird man sich stets der Auswägung als *Sulfat* oder *Chlorid* bedienen. Die notwendige Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die Lösung außer dem betreffenden Natriumsalz keinerlei Bestandteile enthält, die beim Eindampfen einen glühbeständigen Rückstand liefern. Der letztgenannten Wägungsform kommt dadurch noch eine besondere Bedeutung zu, daß sie für die *Summenbestimmung von Kalium und Natrium* am vorteilhaftesten ist, wenn danach — wie es meist geschieht — das Kalium abgetrennt und die vorhandene Natriummenge indirekt ermittelt werden soll. Für diese Summenbestimmung vor der Trennung kann auch die Auswägung der *Perchlorate* zweckmäßig sein.

Bei Vorliegen kleinerer Natriummengen (etwa ≤ 20 mg) haben die Fällungsmethoden, unter denen die auf den Eigenschaften der *Uranyltripelacetate* beruhenden die weitaus wichtigsten sind, den großen Vorzug, daß sie die Abtrennung des Natriums von teilweise recht beträchtlichen Mengen fremder Ionen ermöglichen und so umständliche und möglicherweise mit Verlusten verbundene Abtrennungsvorgänge überflüssig machen. Die Uranyltripelacetate sind für kleine Mengen noch dadurch besonders geeignet, daß sie bei niedrigem Natriumgehalt ein sehr hohes Molekulargewicht haben und daß 6 Oxydationsäquivalente des Urans auf 1 Äquivalent Natrium kommen. Sie können auch in Form einer *sedimentrischen* Methode zur sehr raschen Schätzung kleiner Mengen dienen. Die Abtrennbarkeit des Natriums von anderen Ionen ist — wenigstens bezüglich des Kaliums — bei

dem *Caesiumwismutnitrit* in noch stärkerem Maße vorhanden; der Anwendung stehen aber größere Nachteile entgegen. Die *Antimonatfällung* ist weniger spezifisch und nur für physiologische Zwecke im Gebrauch.

Für die **Mikrobestimmung** ist nach dem Gesagten in erster Linie die *Uranyltripelacetatfällung* von großem Wert, und zwar in Form der *maßanalytischen* und *colorimetrischen* Methoden. Unter den physikalischen Methoden verdient die *spektralanalytische* besondere Beachtung.

Auflösung des Untersuchungsmaterials.

Die Auflösung des Untersuchungsmaterials für die Natriumbestimmung bietet im allgemeinen keinerlei Schwierigkeiten. Bezüglich der Zersetzung *organischer* Salze und der Aufschließung von *Silicaten* s. das bei Kalium, S. 122, Gesagte. Es genügt auch unter Umständen, ein Silicat vor der Natriumfällung nur mit Flußsäure und Schwefelsäure abzurauchen (s. S. 57/58).

Bestimmungsmethoden.

§ 1. Bestimmung als Natriumsulfat.

Na_2SO_4 , Molekulargewicht 142,05.

Allgemeines.

Man dampft die das Natriumsulfat enthaltende Lösung ein und glüht den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz.

Eigenschaften des Natriumsulfates. Die zwei stabilen Formen des Natriumsulfates sind das Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), das 10 Moleküle Krystallwasser enthält, und das Anhydrid (Na_2SO_4). Das Glaubersalz scheidet sich aus gesättigten wäßrigen Natriumsulfatlösungen (auch auf Zusatz von Alkohol) bei Temperaturen unterhalb $32,38^\circ$ ab; oberhalb dieser Temperatur scheidet sich das Anhydrid ab (ausgesprochene Übersättigungserscheinungen bei der Krystallisation).

Das *Glaubersalz* (Dekahydrat) bildet durchsichtige wasserhelle Krystalle, die bereits beim Liegen an der Luft langsam das Krystallwasser verlieren; in besonders trockener Luft wird das Wasser rascher abgegeben und an hinreichend feuchter Luft langsam wieder aufgenommen; das Salz krystallisiert monoklin-prismatisch; Schmelzpunkt bei etwa 32° unter Übergang in Anhydrid; Dichte bei 20° 1,469.

Das *Anhydrid* krystallisiert in hygrokopischen, farblosen, bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch-bipyramidalen Krystallen; Schmelzpunkt 884° ; Dichte bei 20° 2,673. Nach dem Schmelzen des Salzes ist die Dichte bei 20° 2,698 (RICHARDS und HOOVER).

Beim Erhitzen auf über 240° geht es in eine hexagonale Form über; nach Abscheidung durch Eindampfen einer wäßrigen Lösung tritt bei etwa 400 bis 700° Gewichtskonstanz ein, oberhalb 700° erfolgt noch ein geringer Gewichtsverlust (von etwa 0,05%) infolge Abgabe von Wasser, dessen letzte Spuren erst beim Schmelzen beseitigt werden; bei 900° ist auch nach mehrstündigem Erhitzen keine Gewichtsabnahme wahrnehmbar (REMY und SIEGMUND). Nach Istündigem Schmelzen über dem Gebläse zeigt die wäßrige Lösung des Rückstandes alkalische Reaktion, wahrscheinlich infolge Dissoziation und Entweichen von Schwefeltrioxyd; im trockenen Luftstrom beginnt die Zersetzung zwischen 1200 und 1220° und verläuft ziemlich rasch zwischen 1330 und 1350° ; bei Weißglut tritt Verflüchtigung ein. Der Siedepunkt liegt bei 1500° . Beim Glühen in reduzierender Atmosphäre oder in Gegenwart anderer Reduktionsmittel entsteht wie beim Kaliumsulfat das Sulfid.

Löslichkeit. In 100 g *Wasser* lösen sich bei 0° 4,8 g, bei 20° 19,2 g, bei 40° 48,2 g, bei 100° 42,3 g wasserfreies Salz. Die Lösung reagiert bei Zimmertemperatur neutral; die Hydrolyse in heißer Lösung ist nur sehr gering.

In *Wasser-Alkohol-Gemischen* sinkt die Löslichkeit stark mit wachsendem Alkoholgehalt. Es lösen sich bei 25° in je 100 g Alkohol von 18,6, 36,7 bzw. 52,9 Gew.-% 7,017 g, 1,255 g bzw. 0,390 g, gerechnet als wasserfreies Salz; Bodenkörper $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (dagegen tritt z. B. bei 36° auch in den Wasser-Alkohol-Gemischen das Anhydrid als Bodenkörper auf).

Beim Eindampfen einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung bleibt Natriumhydrosulfat zurück. Das *wasserfreie* Salz bildet farblose, an der Luft leicht trüb werdende, sehr hygroskopische Krystalle triklin-prismatischer Form. Das unterhalb 58,5° aus einer schwefelsauren Natriumsulfatlösung sich abscheidende *Monohydrat* $\text{NaHSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ist dagegen rhombisch-prismatisch. Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes 182°; die Dichte bei 20° ist für NaHSO_4 2,476, für $\text{NaHSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ 2,118.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich unter Wasserabgabe Natriumpyrosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$), das bei 400,9° unzersetzt schmilzt und sich von 460° an in Natriumsulfat und Schwefeltrioxyd zersetzt; Dichte bei 25° 2,658.

Hinsichtlich der unmittelbaren Überführung von Natriumsulfat in Natriumchlorid vgl. das beim Kalium Gesagte (S. 123).

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Liegt Natriumsulfat allein in wäßriger Lösung vor, so erfolgt die Bestimmung durch Eindampfen, Trocknen, Glühen und Wägen im bedeckten Platintiegel oder in einer Platinschale. Verluste durch Verknistern sind nicht zu befürchten. Bei hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmungen ist es zweckmäßig, folgende Bedingungen einzuhalten: Man dampft die Lösung in dem Tiegel oder der Schale, deren Gewicht nach dem Glühen bei 900° ermittelt worden ist, bei 60 bis 80° zur Trockne ein, erhitzt noch 1 Std. bei der gleichen Temperatur und glüht 1 Std. lang im elektrischen Ofen bei 600°. Die Temperatur ist dann langsam zu erhöhen, so daß sie nach 30 Min. 900° beträgt. Das geschmolzene Natriumsulfat läßt man im evakuierten Exsiccator abkühlen, wägt es und kontrolliert die Auswage durch nochmaliges 1/2stündiges Glühen bei 900° und nochmalige Wägung. Die Wägung des Natriumsulfates hat wegen der anderenfalls bemerkbar werdenden Wasseranziehung genügend rasch zu erfolgen (s. Bem. II). Lag keine wäßrige, sondern eine schwefelsaure Lösung von Natriumsulfat vor, so ist nach dem Glühen etwa noch vorhandenes Pyrosulfat durch Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat in der beim Kaliumsulfat S. 123 (s. auch S. 124, Bem. III) beschriebenen Weise zu entfernen.

Bemerkungen. I. Die Genauigkeit ist sehr befriedigend. REMY und SIEGMUND konnten bei sehr sorgfältigen Versuchen mit *Auswagen von etwa 0,8 g* die maximalen Abweichungen der gefundenen Werte von den gegebenen auf — 0,040 bis + 0,023% herabdrücken. Im Mittel von 4 bzw. 6 Versuchen betrug der durchschnittliche Fehler je nach der Art der Wägung (s. Bem. II) 0,013 bzw. 0,020%. Nach 1stündigem Glühen bei 600° betrug die mittlere Abweichung bei 4 Versuchen etwas mehr, nämlich 0,035%. RICHARDS und HOOVER haben beobachtet, daß 1 g Natriumsulfat, nachdem es 2 Std. bei 850° (im trockenen Luftstrom) geglüht worden und dabei gewichtskonstant geworden war, nach nochmaligem Glühen bis zum vollständigen Schmelzen durchschnittlich nur 0,01 mg Gewichtsverlust aufwies; demnach ist auch unterhalb des Schmelzpunktes praktisch kein Wasser mehr in dem Salz. (Vgl. im übrigen S. 21.)

II. Um bei Präzisionsanalysen während des Wägens jede Aufnahme von Wasser zu vermeiden, kann man den Tiegel in einem Wägglas wägen. Die Ergebnisse sind jedoch etwa von gleicher Sicherheit (mittlerer Fehler 0,020%), wenn man bei Verwendung eines Porzellantiegels diesen nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator zur Ausbildung einer konstanten Wasserhaut 10 bis 12 Min. im Waagekasten stehen läßt und danach wägt. Die Wasseraufnahme ist in dieser Zeit bei dem geschmolzenen Natriumsulfat noch nicht merklich (REMY und SIEGMUND).

III. Hinsichtlich Reinheit der Auswage und **Prüfung** auf Verunreinigungen sei auf das bei der Bestimmung des Kalium-Ions als Kaliumsulfat Gesagte verwiesen.

IV. Für die Überführung der Natriumsalze anderer anorganischer und organischer Säuren in Natriumsulfat gilt ebenfalls das gleiche wie für die entsprechenden Kaliumsalze (K, § 1, S. 125, Bem. V).

Besonders zu erwähnen ist noch die Bestimmung von Natrium in den *Natriumsalzen verschiedener Barbitursäuren*. Beim unmittelbaren Zersetzen dieser Salze mit Schwefelsäure, sorgfältigem Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des erhaltenen Rückstandes liefert die anschließende Natriumsulfatbestimmung schwankende und im allgemeinen zu niedrige Ergebnisse. Sichere Werte sind dagegen zu erhalten, wenn die Barbitursäurederivate zunächst aus der wäßrigen Lösung des Materials mittels verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und durch Extraktion mit Äther beseitigt werden. In der wäßrigen Lösung wird das Natrium nach der gegebenen Vorschrift bestimmt (PUCKNER und HILPERT; TABERN und SHELBERG; COLLINS). TABERN und SHELBERG ziehen die Magnesiumuranylacetatmethode dieser abgeänderten Methode vor.

Literatur.

- COLLINS, G. W.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 291 (1931).
 DWORZAK, R. u. A. FRIEDRICH-LIEBENBERG: Mikrochim. A. 1, 172 (1937).
 PUCKNER, W. A. u. W. S. HILPERT: J. Am. med. Assoc. 52, 311 (1909); durch COLLINS a. a. O.
 REMY, H. u. R. SIEGMUND: Fr. 93, 321 (1933). — RICHARDS, TH. W. u. C. R. HOOVER: Am. Soc. 37, 108 (1915).
 TABERN, D. L. u. E. F. SHELBERG: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 278 (1931).
 S. im übrigen die bei Kaliumsulfat, K, § 1, S. 126, angegebene Literatur.

§ 2. Bestimmung als Natriumchlorid.

NaCl, Molekulargewicht 58,454.

Allgemeines.

Das Natriumchlorid wird durch Eindampfen der Lösung abgeschieden und nach dem Trocknen bei geeigneter Temperatur unter Berücksichtigung der Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft gewogen.

Eigenschaften des Natriumchlorides. Farblose, unter gewöhnlichen Bedingungen krystallwasserfreie, schwach hygroskopische, luftbeständige Krystalle; nach Abscheidung aus wäßriger Lösung und Trocknen bei 140° beträgt der Wassergehalt 0,2%, bei 550° noch 0,07%; bei der Fällung des Natriumchlorides mit Salzsäure sind die entsprechenden Zahlen 0,25% bzw. 0,11%*. Regulär, meist würfelförmig krystallisierend, oft Bildung von Krystallskeletten; aus salzsaurer Lösung scheiden sich nadelförmige Krystalle ab. Schmelzpunkt 803°; Dichte bei 18° 2,162.

Beim Erhitzen Verknistern; bereits bei 820° ist der Dampfdruck meßbar; bei 1080° starke, bei 1150° sehr rasche Verflüchtigung; die Dämpfe reagieren sauer, die wäßrige Lösung der Schmelze alkalisch; Siedepunkt 1440 bis 1445°.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 0° 35,5 g, bei 20° 35,91 g, bei 100° 39,40 g. Die Lösung reagiert neutral. In wäßriger Salzsäure lösen sich bei 25° nach HERZ folgende Mengen Natriumchlorid:

Tabelle 1. Löslichkeit von Natriumchlorid in wäßriger Salzsäure bei 25°.

g HCl in 100 cm ³ Lösung	0	2,213	3,763	5,798	7,720	11,97
g NaCl in 100 cm ³ Lösung	31,89	28,35	26,11	22,11	19,27	13,70

In *Alkohol-Wasser-Gemischen* nimmt die Löslichkeit mit steigendem Alkoholgehalt ab, mit steigender Temperatur zu: bei 25° lösen sich in 100 g Alkohol von 20,4 Gew.-% 22,87 g, von 42,5 Gew.-% 12,84 g, von 67,9 Gew.-% 4,075 g und in

* S. weitere Angaben über den Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen bei SÖRENSEN.

100 g absolutem Alkohol 0,065 g. In 100 g Alkohol von etwa 54 Gew.-% (Dichte bei 0° 0,9282) lösen sich bei 4°, 13°, 32°, 60° jeweils 12,2 g, 13,0 g, 14,0 g, 16,4 g.

Tabelle 2. Löslichkeit von Natriumchlorid in wasserhaltigem Aceton bei 25° in g Salz auf 100 g Lösung.

g Aceton	g Wasser	g Natriumchlorid
100	0	0,000
99	1	0,000
97	3	0,015
95	5	0,035

In 100 g *Amylalkohol* lösen sich bei 25° 0,002 g NaCl, in 100 cm³ in der Hitze etwa 0,005 g (GooCH); in 100 cm³ absolutem *Isobutylalkohol* (prim.) lösen sich sowohl bei 20° als auch bei höherer Temperatur etwa 0,003 g NaCl (MOSER und SCHUTT). Eine 6- bis 7%ige *Lösung von Chlorwasserstoff in n-Butylalkohol*, deren spezifisches Gewicht D 25°/4° 0,8425 bis 0,8485 beträgt, löst bei Zimmertemperatur in 100 cm³ etwa 1,4 mg (HILLEBRAND und LUNDELL, S. 525).

100 g absolutes *Aceton* lösen bei 18° 4,1 · 10⁻⁶ g. Nebstehende Tabelle 2 gibt die Löslichkeit in wasserhaltigem Aceton nach BROWN und REEDY bei 25°.

Bezüglich des Verhaltens beim Eindampfen mit Oxalsäure sei auf das beim Kaliumchlorid Gesagte verwiesen (K, § 2, S. 126).

Bestimmungsverfahren.

Alle für die Bestimmung des Kaliums als Kaliumchlorid sich findenden Angaben gelten auch für die Bestimmung des Natriums als Natriumchlorid. Die Genauigkeit wird dadurch begünstigt, daß die Verflüchtigung des Natriumchlorides beim Glühen erst bei 820° beginnt. Dagegen hat jedoch auch *reines* Natriumchlorid Neigung, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen (s. S. 23). Beim Eindampfen der Natriumchloridlösung hat es sich manchmal als vorteilhaft erwiesen, die konzentrierte Salzlösung mit etwas konzentrierter Salzsäure zu versetzen, wodurch das Salz feinkörnig ausfällt; danach ist sehr sorgfältig weiter einzudampfen (HILLEBRAND und LUNDELL). Um jeden Verlust durch das Zerspringen der Krystalle zu vermeiden, empfehlen die Genannten weiterhin, nach dem möglichst weitgehenden Trocknen des Salzes den Tiegel, der mit einem gut passenden Deckel verschlossen ist, nicht unmittelbar zu erhitzen, sondern den sehr klein gedrehten, vor Zugluft geschützten BUNSEN-Brenner unter den Rand des Tiegeldeckels zu stellen; die Flamme soll weder Boden noch Wand des Tiegels berühren. Ist ein Verknistern hörbar, so ist die Flamme einen Augenblick zurückzuziehen. Nachdem das Zerspringen der Krystalle aufgehört hat, wird die Flamme allmählich vergrößert und das Salz schließlich bis kurz vor den Schmelzpunkt erhitzt.

Über die *Bestimmung des Natriums als Natriumchlorid nach der Abscheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid* vgl. K, § 4, S. 147, Bem. II sowie auch S. 150, Bem. VIII b und S. 158, Bem. III.

Hinsichtlich Literaturangaben vgl. die Literatur für Kaliumchlorid K, § 2, S. 128; s. außerdem:

DWORZAK, R. u. A. FRIEDRICH-LIEBENBERG: Mikrochim. A. 1, 170 (1937).
SÖRENSEN, S. P. L.: Fr. 44, 149 (1905).

§ 3. Bestimmung als Natriumperchlorat.

NaClO₄, Molekulargewicht 122,454.

Allgemeines.

Das Natriumperchlorat wird durch Eindampfen der Lösung abgeschieden und nach dem Trocknen bei geeigneter Temperatur gewogen. Das Verfahren ist von SMITH und SHEAD¹ im Hinblick auf die Ausführbarkeit einer genauen Summenbestimmung von Kalium und Natrium in Form der Perchlorate geprüft worden (s. K, § 4, S. 150).

¹ SMITH, G. F. u. A. C. SHEAD: Am. Soc. 54, 1722 (1932).

Eigenschaften des Natriumperchlorates. Farblose, etwas hygroskopische Kristalle; oberhalb 50° scheiden sie sich aus wäßriger Lösung wasserfrei ab; bei niedrigerer Temperatur entsteht das Monohydrat $\text{NaClO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$; das wasserfreie Salz ist rhombisch; Schmelzpunkt 482°.

Beim Erhitzen geht es bei etwa 300° in eine reguläre Form über; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Natriumchlorat, Natriumchlorid und Sauerstoff; bei 350° ist innerhalb 2 $\frac{1}{2}$ Std. keine Zersetzung bemerkbar.

Löslichkeit. Über die Löslichkeit des wasserfreien Salzes in Wasser und anderen Lösungsmitteln finden sich in dem Kapitel über die Kaliumperchloratbestimmung nähere Angaben (K, § 3, S. 129).

Bestimmungsverfahren.

Die Lösung, die das Natrium in Form von Natriumchlorid enthält, wird in einem 30 cm³-Becherglas (aus Pyrexglas oder einem anderen gegen Perchlorsäure beständigen Glas; vgl. K, § 3, S. 131) mit einem geringen Überschuß von reiner 70- bis 72%iger Perchlorsäure versetzt und zur Trockne gedampft. Nach Beseitigung der überschüssigen Perchlorsäure wird der Rückstand im elektrischen Ofen auf 350° erhitzt und nach Abkühlen im Exsiccator im bedeckten Gefäß gewogen. Die von SMITH und SHEAD für Natriumeinzelbestimmungen gegebenen zahlreichen Beleganalysen zeigen bei *Auswagen von 0,09 bis 0,8 g* einen maximalen Fehler von 0,3%; die Mehrzahl der Fehler ist positiv. Den Vorteil der Methode gegenüber der Chloridbestimmung sehen die Genannten in dem höheren Gewicht der Auswage und außerdem in der Möglichkeit, diese leicht und sicher wasserfrei zu erhalten, wodurch auch die indirekte Natriumbestimmung zuverlässiger wird.

§ 4. Bestimmung durch Abscheidung als Natriummagnesium- oder Natriumzinkuranylacetat.



Allgemeines.

Die zum qualitativen Nachweis des Natrium-Ions schon länger (STRENG) benutzten Komplexsalze Natriummagnesiumuranylacetat und Natriumzinkuranylacetat eignen sich auch zu dessen quantitativer Bestimmung, und zwar sowohl zu unmittelbaren gewichtsanalytischen Bestimmungen als auch als Grundlage titrimetrischer und colorimetrischer Methoden.

Es werden dabei die auf ein Volumen von einigen Kubikzentimetern gebrachten Lösungen des Natrium-Ions mit essigsäuren Lösungen von Uranylacetat und Magnesium- bzw. Zinkacetat versetzt; der bei lebhaftem Umrühren verhältnismäßig rasch, sonst nach längerem Stehen ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und in geeigneter Weise ausgewaschen. Man wägt ihn dann entweder nach vorhergehendem Trocknen oder Glühen oder löst ihn und ermittelt in der Lösung titrimetrisch oder colorimetrisch den Gehalt an Tripelacetat bzw. an einer seiner Komponenten.

Von besonderem Vorteil sind diese Verfahren, wenn *kleine Natriummengen in Anwesenheit größerer Mengen von fremden Ionen* (Kalium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Chrom) zu bestimmen sind. Dabei ist der *geringe Natriumgehalt der Niederschläge* von etwa 1,5% noch ein weiterer Vorzug.

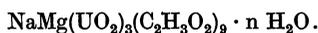
Mit beiden Abscheidungsformen lassen sich brauchbare Werte erzielen. Der wesentliche Unterschied zwischen ihnen besteht offenbar darin, daß das Zinkuranylreagens eine etwa doppelt so hohe Konzentration an Uranylacetat haben kann wie das entsprechende Magnesiumreagens (vgl. S. 30 und S. 47). Infolgedessen

ist die *Zinkmethode zur Bestimmung besonders kleiner Natriummengen vorzuziehen* (vgl. z. B. KOLTHOFF und LINGANE, S. 57, Bem. I und RUSZNYÁK und HATZ, S. 59); außerdem ist für eine gleiche Menge Natrium eine kleinere Menge Uranyl-salz erforderlich als bei der Magnesiummethode. Die *Magnesiummethode bietet dagegen den Vorteil, daß sie* — unter der Bedingung, daß mit *wäßrigem* Reagens gearbeitet wird — *am wenigsten durch anwesendes Kalium beeinflusst wird* (vgl. CALEY, S. 29, Bem. I; s. dagegen KAHANE, S. 37, Bem. I); auch Calcium stört in geringerem Maße (vgl. CALEY, S. 29 und MILLER und TRAVES, S. 48). Bei der Wahl der Methode hat man außerdem zu berücksichtigen, ob Zink- oder Magnesium-Ionen bereits in beträchtlicher Menge in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind. Es bieten sich auch für beide Abscheidungsformen etwas verschiedene Titrationsmöglichkeiten.

Von den ganz entsprechend zusammengesetzten *Tripelacetaten*, die Natrium mit anderen *zwertigen Metallen* bildet (s. besonders ERB; s. auch CHANG und TSENG), wurde nur das Kobaltsalz hinsichtlich seiner Brauchbarkeit für die quantitative Bestimmung untersucht, und zwar mit negativem Ergebnis [CALEY (b)]; auf die Möglichkeit, das Natriumnickeluranylacetat zu benutzen, haben FELDSTEIN und WARD hingewiesen.

Das Natriummagnesiumuranylacetat wurde zuerst von BLANCHETÈRE zur Bestimmung des Natrium-Ions vorgeschlagen. Demgegenüber hat KOLTHOFF mit seinen Mitarbeitern die Verwendung des Natriumzinkuranylacetates erprobt und empfohlen. Von den zahlreichen weiteren Arbeiten sind besonders wichtig die Versuche von CALEY und FOULK zur Verbesserung der Magnesiummethode, an die sich weitere Arbeiten von CALEY mit verschiedenen Mitarbeitern anschließen, sowie sehr eingehende Untersuchungen des Magnesiumuranylacetatverfahrens durch KAHANE. Außerdem seien die Veröffentlichungen von ALTEN und WEILAND sowie von KÖGLER besonders erwähnt. Bezüglich der weiteren Arbeiten sei auf das Literaturverzeichnis S. 68 verwiesen.

Eigenschaften des Natriummagnesiumuranylacetates. Natriummagnesiumuranylacetat liefert gut ausgebildete, hellgelbe bis schwefelgelbe Kristalle, die bei Zimmertemperatur monoklin-prismatische Form haben (infolge Lamellenbildung schwer erkennbar); bei 50° sind sie vollständig in eine hexagonale Form übergegangen. Das Salz hat die Zusammensetzung



Der *Krystallwassergehalt* wechselt etwas mit den Fällungsbedingungen: während er bei der Fällung mit wäßrigem Reagens zwischen 6 und 6,5 Molekülen H₂O liegt (KAHANE; ALTEN und WEILAND; ALTEN, WEILAND und HILLE; CALEY und FOULK; im Laboratorium FRESenius ausgeführte Versuche ergaben ebenfalls zwischen 6 und 7 Molekülen H₂O liegende Werte), beträgt er bei der Fällung mit alkoholisch-wäßrigem Reagens 8 Moleküle H₂O (KAHANE; bestätigt durch eigene Versuche). In den älteren Arbeiten von STRENG und von ERB ist der Wassergehalt des durch Einengen einer wäßrigen Lösung erhaltenen Salzes zu 9 Molekülen H₂O angegeben. Bei dem sehr geringen Gehalt des Niederschlages an Natrium ist ein kleiner Unterschied im Wassergehalt ohne wesentliche Bedeutung für das Ergebnis: für 6 Moleküle H₂O ist der Umrechnungsfaktor für Natrium 0,01536, für 6,5 Moleküle H₂O 0,01527; für das wasserfreie Salz ergeben sich 1,656%, für das Salz mit 8 Molekülen H₂O 1,500% Natrium. Über eine geringe Änderung des Urangehaltes vgl. S. 32, Bem. IV.

Auf Grund der verschiedenen Formen der mit alkoholisch-wäßrigem Reagens auftretenden Kristalle schließt KAHANE (b), daß dieses Salz mit 8 Molekülen Wasser eine Mischung des Hexahydrates mit einem wenigstens 9 Moleküle Wasser enthaltenden Hydrat ist; für das Salz mit etwa 6,5 Molekülen Wasser schließt er entsprechend auf eine konstante geringe Beimengung des höheren Hydrates.

Beim Erhitzen bis auf 130° bleibt die Zusammensetzung des Niederschlages unverändert; z. B. zeigte ein vorher bei 105° getrockneter Niederschlag innerhalb von 2 Std. noch keine Gewichtsabnahme. Stärkeres Erhitzen führt zur Zersetzung unter Abspaltung von Wasser — das nach ERB bei 200° vollständig entweicht — und Essigsäure; der bei beginnender Rotglut bleibende Rückstand von Natrium-

und Magnesiumuranat hat die Zusammensetzung $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{MgU}_2\text{O}_7$ (KAHANE). Es ist eine bröcklige Masse, die in der Hitze ziegelrote, nach dem Abkühlen eigelbe Farbe hat und nicht merklich hygroskopisch ist. Glühen bei höherer Temperatur bewirkt Zersetzung der Uranate unter Bildung von U_3O_8 , erkenntlich an dem mehr oder weniger starken Schwarzwerden des Rückstandes.

Löslichkeit. Bei Zimmertemperatur lösen sich nach ERB in 100 g Wasser 3,818 g, in 100 g Alkohol (D 0,795) 0,023 g. REICHARD hat für je 100 cm³ Lösungsmittel folgende Werte gefunden:

Tabelle 3. Löslichkeit von Natriummagnesiumuranylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur.

Lösungsmittel	g Natrium- magnesiumuranyl- acetat in 100 cm ³ Lösungsmittel	Lösungsmittel	g Natrium- magnesiumuranyl- acetat in 100 cm ³ Lösungsmittel
Wasser	7,60	n-Propylalkohol	0,012
Äthylalkohol (50%)	0,722	Äther	0
„ (75%)	0,208	Aceton	0,004
„ (96%)	0,018	Aceton + Äthylalkohol	0,008
„ absolut	0,034	Uranylreagens ¹ bei 20°	0,054
Methylalkohol	0,626	„ „ 0°	0,000
i-Propylalkohol	0,006		

Die Löslichkeit ist stark abhängig von der Temperatur (CALEY und FOULK). Es bilden sich leicht übersättigte Lösungen.

Eigenschaften des Natriumzinkuranylacetates. Das Zinktripelsalz bildet schöne gelbe Krystalle, die krystallographisch denen des Magnesiumtripelsalzes sehr ähnlich sind. Der Zusammensetzung $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entspricht ein Natriumgehalt von 1,495%, ein Wassergehalt von 7,03%. Nach WIGGINS und WOOD enthält das Salz wie das Magnesiumsalz zwischen 6 und 6,5 Moleküle Wasser; für den letzten Fall wäre der Natriumgehalt 1,486%. (Auch für dieses Salz fand ERB bei anderer Herstellungsweise einen Wassergehalt von 9 Molekülen.)

Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur sehr beständig und verliert auch bei mehrtägigem Aufbewahren über konzentrierter Schwefelsäure kein Wasser. Beim Erwärmen bis auf 100° bleibt die Zusammensetzung nahezu unverändert (Gewichtsverlust in 1 Std. etwa 0,25%). Bei längerem Erhitzen auf 110° wird die Wasserabgabe schon beträchtlicher, und bei Steigerung der Temperatur auf 140° nimmt das Gewicht immer mehr ab unter gleichzeitiger Zersetzung des ganzen Komplexes. Das Krystallwasser läßt sich vollständig beseitigen durch 2stündiges Trocknen zwischen 90 und 100° bei einem Druck von 30 mm (BARBER und KOLTHOFF).

Löslichkeit. Nach ERB lösen sich bei Zimmertemperatur in 100 g Wasser etwa 4,85 g. WIGGINS und WOOD haben dagegen für die bei den angegebenen Temperaturen in 100 cm³ Wasser gelösten Mengen folgende Werte ermittelt:

Temperatur	5°	10°	15°	20°	25°
g $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	5,015	5,428	5,586	5,879	6,298

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit sehr stark zu (BARBER und KOLTHOFF). Tabelle 4 enthält die von VAN DER LINGEN für Alkohol bei 25° gefundenen Werte:

¹ Das Reagens hat nahezu die Zusammensetzung des WEILANDSchen (s. S. 30): Lösung (1) enthält 100,0 g Uranylacetat, 60 g Eisessig und 1 l Wasser; für Lösung (2) werden in einer Mischung von 400 g Eisessig und 1 l Wasser bis zur Sättigung Magnesiumspäne (etwa 75 g) gelöst unter allmählicher Zugabe des Magnesiums und Abkühlen der Lösung mit Eiswasser. Beide Lösungen werden gemischt. Weiteres s. S. 28.

Tabelle 4. Löslichkeit von Natriumzinkuranylacetat in Alkohol verschiedener Konzentration bei 25°.

Alkohol- konzentration Vol.-%	g Natrium- zinkuranylacetat in 100 cm ³ Lösung	Alkohol- konzentration Vol.-%	g Natrium- zinkuranylacetat in 100 cm ³ Lösung
absolut	0,132	70	0,194
96	0,042	60	0,316
90	0,062	50	0,967
80	0,119		

Die Löslichkeit ist demnach in absolutem Alkohol merklich größer als in 96%-igem (Gleiches beobachteten bereits BARBER und KOLTHOFF).

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Uranyltripelacetat.

1. Wägung als Natriummagnesiumuranylacetat.

Wir geben zunächst eine im Laboratorium FRESSENIUS im Anschluß an die Angaben von CALEY und FOULK — unter Berücksichtigung der späteren, von CALEY und seinen Mitarbeitern vorgenommenen Verbesserungen — geprüfte Vorschrift und gehen weiterhin noch auf das Verfahren von KAHANE, bei dem eine alkoholisch-wäßrige Fällungslösung benutzt wird, ein (S. 36, Bem. VII c).

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Lösung (1): 90 g krystallisiertes Uranylacetat (2 H₂O) und 60 g Eisessig werden mit Wasser zu 1 l gelöst. Lösung (2): 600 g Magnesiumacetat (4 H₂O) und 60 g Eisessig werden mit Wasser zu 1 l gelöst. Man erhitzt jede Lösung für sich auf 70°, bis alles gelöst ist, mischt dann beide und läßt das Gemisch auf 20° abkühlen. Nach 1- bis 2stündigem Stehen bei 20° (nötigenfalls im Wasserbad) ist der über die Sättigungskonzentration hinaus vorhandene geringe Überschuß an Natriumtripelacetat, das sich aus den meist in den Reagenzien anwesenden geringen Natriummengen bildet, weitgehend auskrystallisiert. Man filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Vor direktem Sonnenlicht geschützt, ist die so hergestellte Lösung praktisch beständig (Bem. II).

Für 10 mg Natrium sind von diesem Reagens etwa 125 cm³ anzuwenden; für größere Natriummengen erhält man die erforderliche Anzahl Kubikzentimeter, wenn man die vorhandene Anzahl Milligramme Natrium mit 10 multipliziert. Für weniger als 10 mg Natrium sollen bei Anwendung von 5 cm³ Ausgangslösung nicht weniger als 100 cm³ angewendet werden. Dampft man allerdings Lösungen, die nur 1 mg Natrium enthalten, auf 3 cm³ ein, so ist die Fällung schon mit 25 cm³ der Fällungsflüssigkeit vollständig. Ein Überschuß an Reagens hat keinen Nachteil.

Abscheidung und Bestimmung. Die neutrale, 0,5 bis 50 mg Natrium (s. Bem. I) — am besten als Chlorid — enthaltende Lösung wird auf ein Volumen von 5 cm³, wenn über 1 mg Natrium vorliegt, sonst besser auf 1 bis 2 cm³ eingengt. Bei diesem stärkeren Einengen darf jedoch keine Salzausscheidung eintreten. Man fügt rasch in der Kälte ein dem wahrscheinlichen Natriumgehalt der Lösung entsprechendes Volumen des Fällungsmittels zu und mischt beide Lösungen gut durch. Danach taucht man das Fällungsgefäß zum Teil in ein auf einer Temperatur von 20° gehaltenes Wasserbad und rührt die Lösung 30 bis 45 Min. lang kräftig mit einer mechanischen Rührvorrichtung. Unmittelbar darauf wird der Niederschlag unter mäßigem Saugen in einen GOOCH-Tiegel mit Asbesteinlage oder einen Filtertiegel mittlerer Porenweite abfiltriert; die Lösung soll währenddessen ständig bewegt werden, damit sich der Niederschlag nicht an den Kolbenwänden festsetzt. Man wäscht dann mehrfach mit Anteilen von je 5 cm³ 95%igem, mit dem Tripelsalz

gesättigtem Alkohol, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Gewöhnlich sind 20 bis 30 cm³ von letzterer erforderlich. Schließlich wird 30 Min. bei 105 bis 110° getrocknet und hierauf gewogen. Zur Umrechnung auf Natrium dient der Faktor 0,0153. Nachträgliche Ausscheidungen im Filtrat sind auf die Wirkung des Alkohols auf die Fällungslösung zurückzuführen und daher zu vernachlässigen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen liefert die Methode mit *Natriummengen von 0,5 bis 50 mg* gute Ergebnisse. Die von CALEY und FOULK mitgeteilten Beleganalysen für reine Natriumchloridlösungen sind innerhalb dieser Grenzen auf etwa 1% genau; bei 50 mg ist der Fehler durchschnittlich noch kleiner. Die Abweichungen sind in der Mehrzahl der Fälle negativ. Wegen des großen Volumens und des großen Gewichtes des Niederschlages empfehlen die Genannten, maximal nur 25 mg Natrium zu bestimmen; das Arbeiten mit 50 mg Natrium muß mit besonderer Sorgfalt geschehen. Im Laboratorium FRESenius sind für Natriummengen von etwa 25 mg nur 0,2 bzw. 0,4% Fehler beobachtet worden.

Bei der Bestimmung von *0,50 bis 0,20 mg Natrium* unter Anwendung von 5 cm³ Lösung und 100 cm³ Reagens hat CALEY (f) Fehler von etwa 0,05 bis 0,03 mg erhalten; *weniger als 0,20 mg Natrium* können nur aus kleinerem Volumen hinreichend vollständig gefällt werden. So läßt sich 0,10 mg Natrium auf 0,01 mg genau bestimmen, wenn es aus 1 cm³ mit 25 cm³ Reagens abgeschieden wird (s. jedoch Bem. III). Unsere Versuche mit 0,4, 0,8 und 1,6 mg Natrium in 0,5 cm³ bzw. 0,5 bis 0,75 cm³ Lösung und mit 20 bzw. im letzten Fall 40 cm³ Reagens haben Differenzen gegenüber den gegebenen Werten von etwa 2,7 bzw. 1,2 und 0,6% ergeben.

Von besonderer Bedeutung für die Brauchbarkeit der Methode ist die *weitgehende Unabhängigkeit* der Ergebnisse *von sonstigen in der Lösung vorhandenen Ionen*:

In Gegenwart von 0,2 bis 0,3 g *Ammonium* als Chlorid lassen sich 10 bis 20 mg Natrium auf 0,1 mg genau bestimmen (CALEY und FOULK); auch mit etwa 2 g Ammonium wurde bei uns nur ein Fehler von 0,2 mg beobachtet. Größere Mengen von Ammoniumsalzen stören bei der gewichtsanalytischen Bestimmung dann, wenn gleichzeitig eine größere Menge *Sulfat* in der Lösung vorhanden ist (s. S. 33, Bem. VI); neben 3 bis 4 g Sulfat ist 1 g Ammonium noch ohne Einfluß (CALEY und SICKMAN). — Von *Kalium* dürfen besonders bei kleineren Natriummengen und den dafür ausreichenden kleineren Anteilen an Reagens nicht zu große Mengen zugegen sein. Für 5 mg Natrium und 50 cm³ Reagens bewirken bereits 0,2 g Kalium bedeutende Überwerte, während der Fehler bei 0,1 g noch kleiner als 0,1 mg ist; sind dagegen bei Anwendung von 100 cm³ oder mehr Reagens neben 10 mg Natrium bis zu 0,25 g Kalium anwesend, so betragen die Fehler nur etwa +0,3 mg. Für 0,2 bzw. 0,5 mg Natrium erhielt CALEY (f) bei der Fällung von 5 cm³ Lösung mit 100 cm³ Reagens in Anwesenheit von 100 mg Kalium eine Genauigkeit auf —0,02 und +0,12 mg. — Da *Lithium* mit ausfällt (s. Bem. VI), dürfen neben 10 mg Natrium nur 1 bis 2 mg davon vorhanden sein. Dagegen sind 0,3 bis 0,4 g *Calcium*, *Magnesium* (s. jedoch S. 44), *Strontium*, *Barium* oder *Eisen* neben 10 mg Natrium ohne Einfluß. — Mit geringer Abänderung der Arbeitsweise (s. Bem. III und Bem. V) lassen sich auch kleine Natriummengen unmittelbar sowohl in *Aluminiumchlorid*- und *Aluminiumsulfat*- als auch in *Chromsulfat*lösungen bestimmen. Die Parallelbestimmungen zeigen in diesen Fällen für 10 bis 25 mg Natrium und 0,2 und 0,5 g Aluminium bzw. Chrom größte Abweichungen von 1 bis 2%, die gefundenen Werte stimmen auf 0,1 bis 0,4 mg mit den gegebenen überein. Bei Chrom sind die Verhältnisse offenbar noch günstiger als bei Aluminium. Für die Bestimmung von nur 1 mg Natrium neben den angegebenen Mengen Chrom bzw. Aluminium beträgt der Fehler ebenfalls 0,1 bis 0,2 mg [CALEY und SICKMAN; CALEY (f)]. Vgl. auch S. 38. Mit anderen Elementen außer den genannten haben CALEY und Mitarbeiter keine quantitativen Versuche gemacht, da sie leicht aus der Lösung entfernt werden können.

Der *Anwendungsbereich der Methode* ist infolge des Gesagten ein weiter. In einer großen Anzahl von Chemikalien, und zwar sowohl in Leicht- als auch in Schwermetallverbindungen, kann auf diese Weise der Natriumgehalt bestimmt werden. Es lassen sich z. B. in für den Alkaliaufschluß nach LAWRENCE SMITH bestimmtem Calciumcarbonat noch 0,006 bis 0,13% Natrium direkt bestimmen (s. S. 44, Bem. VIII d). Auch metallisches Aluminium kann auf diese Weise direkt untersucht werden, wenn der Natriumgehalt größer als 0,01% ist (s. S. 43, Bem. VIII c). Die Einwagen sind so zu wählen, daß die Natriummenge nicht geringer als 0,2 mg ist. Die Methode ermöglicht somit auch die rasche Bestimmung von Natrium in Dolomit oder Silicaten (CALEY und FOULK; FURMAN, CALEY und SCHOONOVER). Im letzteren Fall kann z. B. das Natrium in dem nach dem Aufschluß nach LAWRENCE SMITH erhaltenen wäßrigen Auszug ohne vorherige Ausfällung des Calciums bestimmt werden.

II. Fällungsmittel. Bei der *Bereitung* des Fällungsmittels ist darauf zu achten, daß das Magnesium- und das Uranylacetatpräparat den angegebenen theoretischen Wassergehalt haben, anderenfalls sind die Ergebnisse weniger gleichmäßig (CALEY und SICKMAN). Steht kein geeignetes Magnesiumacetat zur Verfügung, so kann man durch Umsetzen von Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat mit Essigsäure und teilweises Verdampfen der Flüssigkeit eine sirupartige Lösung bereiten, deren Magnesiumgehalt man durch Wägung des aus einem bestimmten Volumen durch Trocknen auf dem Wasserbad erhaltenen wasserfreien Magnesiumacetates ermittelt (KLING und LASSIEUR; BARTHE und DUFILHO; FOERSTER). WEILAND bereitet die Magnesiumlösung direkt durch Umsetzung einer eingewogenen Menge von Magnesiumspänen mit der für die Lösung (2) erforderlichen Menge Eisessig (s. unten). Ein geringer Gehalt der Ausgangsmaterialien an Natrium stört insofern nicht, als dieses beim Stehen des Reagenses vor dem Gebrauch weitgehend ausfällt. Die so erhaltene Sättigung mit dem Natriumtripelsalz ist außerdem sehr vorteilhaft, da dadurch die bei der Fällung von Natrium in Lösung bleibende Menge des letzteren herabgedrückt wird. Es ist in Anbetracht der Änderung der Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur zweckmäßig, die erforderliche Menge Fällungsmittel nach gutem Umschütteln der Lösung erst vor Gebrauch zu filtrieren (s. Bem. III).

Die praktisch *maximale Konzentration* hat ein Reagens, das 90 g Uranylacetat anstatt 100 g und 600 g Magnesiumacetat anstatt 700 g enthält. Die Verwendung eines solchen Fällungsmittels kann von Nutzen sein, wenn es nicht möglich ist, die Lösung einer gegebenen Probe auf das erforderliche geringe Volumen von 5 cm³ oder weniger einzuengen; es können so z. B. noch 0,20 bis 0,50 mg Natrium in 10 cm³ Lösung bei der Fällung mit 100 cm³ Reagens auf 0,02 bis 0,03 mg bestimmt werden. Bei der üblichen Arbeitsweise erhält man jedoch mit diesem konzentrierten Reagens leicht Überwerte (Gleiches beobachtete nach Angabe von KAHANE auch LAUDAT); bei der Bestimmung kleiner Natriummengen neben größeren Mengen Kalium sind die Überwerte ebenfalls größer als bei dem Arbeiten mit dem gewöhnlichen Reagens [CALEY (f)].

Das häufig verwendete *Reagens von BLANCHETIERE* enthält im Gegensatz zu dem von CALEY empfohlenen in Lösung (1) 100 g Uranylacetat, in Lösung (2) dagegen nur 333 g wasserfreies Magnesiumacetat, entsprechend 502 g Magnesiumacetat mit 4 H₂O (s. hierzu Bem. VII a). Ähnlich ist das *Reagens von WEILAND* zusammengesetzt; anstatt jede der beiden Lösungen mit Wasser auf 1000 cm³ aufzufüllen, gibt WEILAND jedoch zu jeder Lösung im ganzen 1000 g Wasser. Zur *Bereitung* der Lösung (2) von der letztgenannten Konzentration können auch 60 g Magnesiumspäne in 356 g Eisessig und 1000 cm³ Wasser gelöst werden. Näheres über die Arbeitsweise von ALTEN und WEILAND findet sich in Bem. III und Bem. VII b. Auf das insbesondere von KAHANE benutzte und eingeführte wäßrig-alkoholische

Fällungsmittel gehen wir in Bem. VII c ein. (S. auch RAUCH, S. 43 sowie CALEY, BROWN und PRICE, S. 45.)

Das nach der auf S. 28 angegebenen Arbeitsweise hergestellte fertige Reagens ist an sich vollständig unveränderlich. In farbloser Flasche in diffusem Tageslicht 8 Monate lang aufbewahrt, zeigt es keine Änderungen im Aussehen und in seiner Brauchbarkeit (CALEY und FOULK). Ist die Vorratsflasche nicht aus widerstandsfähigem Glas (Jenaer Glas oder Pyrexglas), so bildet sich jedoch durch Umsetzung mit dem Natrium des Glases beim Stehen immer wieder ein geringer Niederschlag von Natriumtripelacetat. Das Reagens ist daher vor Gebrauch nochmals zu filtrieren.

Wie aus der Arbeitsvorschrift ersichtlich, ist im Verhältnis zur Natriummenge stets ein großes Volumen Reagens erforderlich. Schon aus diesem Grunde ist die Methode zur Bestimmung von mehr als 50 mg Natrium ungeeignet.

III. Fällungsbedingungen. *Die angegebene Arbeitsweise liefert nur zuverlässige Ergebnisse, wenn die Abscheidungsbedingungen* hinsichtlich Konzentration des Reagens, Volumverhältnis zwischen Reagens und zu fällender Lösung, Fällungstemperatur und Rühren der Lösung während der Abscheidung *strenger eingehalten werden, als es gewöhnlich bei quantitativen Bestimmungen erforderlich ist.* Hinsichtlich des Einflusses der Konzentration des Fällungsmittels vgl. Bem. II. Das *Volumen der Natriumlösung* soll im allgemeinen nicht größer sein als 5 cm³; nur bei 25 bis 50 mg Natrium kann man auch mit 10 cm³ arbeiten, sicherer ist jedoch auch hier die Fällung aus 5 cm³ Lösung. Fällt man hingegen das Natrium nicht aus einer reinen Lösung, sondern in Anwesenheit größerer Mengen von Fremdsalzen, insbesondere auch von Kaliumsalzen, so ist der Gebrauch von weniger als 5 cm³ Lösung und 100 cm³ Reagens insofern nicht ratsam, als bei höheren Konzentrationen die Fremdsalze leichter mit ausgefällt werden.

Die *Temperatur* von 20° ist auf etwa $\pm 1\%$ einzuhalten, da die Löslichkeit stark von der Temperatur abhängig ist. Ein Thermostat ist dazu nicht erforderlich, es genügt vollständig ein hinreichend großes Wasserbad (s. dagegen KRASSILCHIK). Das Arbeiten bei niedrigerer Temperatur bietet keinen Vorteil. *Wesentlich ist, daß man das Reagens bei der gleichen Temperatur filtriert und aufbewahrt, bei der es später zur Fällung verwendet wird,* da anderenfalls, bei niedrigerer Fällungstemperatur, das in dem Fällungsmittel gelöste Natriumtripelsalz teilweise mit ausfallen kann, bei höherer Temperatur dagegen das Reagens nicht mehr an Tripelsalz gesättigt ist und sich daher etwas von dem gefällten Niederschlag auflösen kann. Eine *Abänderung der Arbeitsweise hinsichtlich der Fällungstemperatur* ist nur dann nötig, wenn das Natrium in Gegenwart größerer Mengen anderer Salze, insbesondere von Chrom- oder Aluminiumsalzen (entsprechend etwa 0,5 g Aluminium bzw. Chrom) ausgefällt werden muß. Hier versetzt man zur Vermeidung der Mitfällung fremder Salze die *heiße* Lösung unter kräftigem Umrühren mit dem Reagens, bringt die Mischung dann rasch auf die Fällungstemperatur von 20° und arbeitet danach in der üblichen Weise weiter. [CALEY und SICKMAN; CALEY (f).]

Kräftiges Rühren oder Schütteln der Lösung während einer hinreichend langen Zeit ist zur raschen Abscheidung des leicht übersättigte Lösungen bildenden Natriumsalzes *unerläßlich*, wenn man mit wäßrigem Reagens arbeitet¹. Man erhält damit ohne Bewegung der Lösung erst nach stundenlangem Stehen eine quantitative Fällung, und auch bei *schwachem* Schütteln beträgt die Dauer der Abscheidung noch mehr als 1 Std. Hinsichtlich dieses Punktes unterscheiden sich hauptsächlich die Arbeitsmethoden von CALEY und von ALTEN.

ALTEN und Mitarbeiter fällen das Natrium mit dem in Bem. II angegebenen Reagens von WELAND, ohne besonders auf das Rühren der Lösung zu achten. Sie müssen daher die Natriumsalzlösung (etwa 2 cm³) nach dem Versetzen mit dem 20- bis 25fachen Volumen an

¹ Bei der Fällungsmethode von KAHANE wird demgegenüber die Beschleunigung der Ausfällung durch den Alkoholzusatz erreicht; s. Bem. VIIc.

Reagens vor dem Filtrieren 18 Std. stehen lassen. Bei kürzeren Wartezeiten sind die Ergebnisse zu niedrig und außerdem unregelmäßig. Die Anwendung einer größeren Menge Reagens verlangsamt nach ihren Beobachtungen die Ausfällung noch mehr wegen der dann vorhandenen größeren Viscosität der Lösung, während eine wesentlich geringere Menge (weniger als das 12- bis 15fache Volumen) nicht zur quantitativen Fällung ausreicht. Die Unregelmäßigkeiten in den Ergebnissen können allerdings auch noch dadurch veranlaßt sein, daß keine bestimmte Fällungstemperatur eingehalten wird (Näheres s. Bem. VII b).

IV. Zusammensetzung des Niederschlages. Im Gegensatz zu dem Befund von MIHOLÍC ergab sich bei der weiteren Ausarbeitung der Tripelacetatfällung, daß die Zusammensetzung des Niederschlages im wesentlichen konstant ist, wenn die Fällungsbedingungen konstant gehalten werden. Auf die Änderung des Wassergehaltes beim Übergang von einem wäßrigen zu einem alkoholischen Reagens ist auf S. 26 hingewiesen worden. Bei der Arbeitsweise von CALEY liegt der Prozentgehalt des ausgewogenen Niederschlages an UO_2 für 10 bis 20 mg Natrium innerhalb enger Grenzen bei 53,79%, d. h. bei dem für einen Krystallwassergehalt von 6,5 Molekülen geltenden Wert. Bei Natriummengen von 1 bis 5 mg dagegen ist der UO_2 -Gehalt etwa 1% höher, nämlich 54,32% (FURMAN, CALEY und SCHOONOVER). Dabei scheint das Verhältnis von Natrium zu Uran in den verschiedenen Niederschlägen praktisch konstant zu sein für Natriummengen, die nicht kleiner sind als 1 mg. Die Zunahme des Urangehaltes bei kleineren Natriummengen führt CALEY auf eine teilweise Auflösung von Magnesiumacetat während des Auswaschens zurück.

V. Waschflüssigkeit. Zur Herstellung der angegebenen Waschflüssigkeit werden 1 bis 2 cm^3 1- bis 2%ige Natriumchloridlösung zusammen mit 50 cm^3 Reagens geschüttelt; der Niederschlag von Tripelacetat wird mit 95%igem Alkohol ausgewaschen und danach in einem großen Volumen des gleichen Alkohols suspendiert. Nach wiederholtem Schütteln innerhalb 1 Std. wird filtriert. — Die von CALEY zunächst vorgeschlagene Verwendung von reinem 95%igen Alkohol ist besonders zur Bestimmung kleiner Natriummengen weniger empfehlenswert, da dabei eine merkliche Menge des Niederschlages in Lösung geht, und zwar ist in diesem Falle für je 5 cm^3 Alkohol an der Auswage eine Korrektur von +1 mg anzubringen, entsprechend etwa 0,1 mg Natrium für 35 cm^3 Waschflüssigkeit. Bei uns wurden mit Hilfe dieser Korrektur bei der Bestimmung von 30 bzw. 50 mg Natrium auf etwa 0,5% genaue Ergebnisse erhalten. Nach CALEY und SICKMAN ändert sich die Größe der Korrektur jedoch merklich mit der Niederschlagsmenge und der Geschwindigkeit des Auswaschens. — REICHARD empfiehlt auf Grund seiner Löslichkeitsbestimmungen (s. S. 27) eine Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Aceton als Waschflüssigkeit.

Enthält die zu fällende Lösung außer Chloriden oder anstatt derselben Sulfate, so muß der Niederschlag zuerst mit 2 oder 3 Anteilen von je 5 cm^3 Reagens von den anhaftenden Sulfaten befreit werden, anderenfalls werden diese durch die alkoholische Waschflüssigkeit ausgefällt¹.

VI. Störungen durch fremde Stoffe. Es ergibt sich bereits aus dem in Bem. I Gesagten, daß die Tripelacetatfällung für das Natrium weitgehend spezifisch ist. Störungen sind in erster Linie zu erwarten durch Lithium, das ein dem Natriumsalz entsprechend zusammengesetztes Tripelacetat von nur wenig größerer Löslichkeit bildet, durch größere Mengen von Kalium, die die Bildung des rötlichen Kaliumuranylacetates veranlassen, dessen Löslichkeit in dem Fällungsmittel mäßig, in Alkohol jedoch sehr gering ist, und durch Phosphat-Ionen, die sich mit dem Reagens zu unlöslichem Uranylphosphat (UO_2HPO_4) umsetzen. REICHARD gibt die Löslichkeit des Kaliumsalzes in 100 cm^3 des von ihm verwendeten Reagenses (s. S. 27) zu 1,25 g bei 20° und 0,842 g bei 0° an; er erhielt mit 2 cm^3 Kaliumlösung und

¹ Der Vorschlag von GALL und HEINIG sowie SALIT, mit dem Tripelacetat gesättigten Eisessig zum Auswaschen des Niederschlages zu verwenden (s. S. 50, Bem. IV), ist bei dem Natriummagnesiumuranylacetat noch nicht geprüft worden.

50 cm³ Reagens erst in Gegenwart von 150 mg Kalium eine Spur Niederschlag; dies entspricht etwa den in Bem. I wiedergegebenen Beobachtungen. *Arsenat-Ionen* stören wegen ihres dem der Phosphat-Ionen gleichen Verhaltens. Die bereits in Bem. I erwähnte Wirkung der gleichzeitigen Anwesenheit größerer Mengen von *Ammoniumsalzen* neben *Sulfaten* ist zurückzuführen auf das Ausfallen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (s. auch S. 40, Bem. VI). Aus *chrom- und aluminiumhaltigen Sulfatlösungen* können bei zu großen Ammoniumsalzkonzentrationen auch Alaune ausfallen. Weiterhin ist zu beachten, daß *Gips*, der sich beim Eindampfen der Natriumlösung abgeschieden hat, nicht wieder in Lösung geht (ALTEN, WEILAND und HILLE).

Eine geringe *saure* oder *alkalische Reaktion* der Lösung stört nicht, da das Reagens einen Überschuß an Essigsäure enthält und das in großer Menge vorhandene Magnesiumacetat als Puffer wirkt. *Organische Substanzen* sind vor der Natriumbestimmung zu beseitigen, und zwar entweder durch Zerstörung — man verascht das Material oder zersetzt es mit Salpetersäure oder Salpetersäure + Perchlorsäure (Schwefelsäure ist für die Weiterverarbeitung weniger günstig, s. insbesondere KAHANE und DUMONT) — oder durch Fällern mit Hilfe geeigneter Methoden. BARTHE und DUFILHO fällen z. B. vor der Natriumbestimmung in Milch das Casein mit Salzsäure; GRIGAUT und BOUTROUX fällen das Eiweiß aus Blutserum durch Zusatz von essigsaurer Uranylacetatlösung, bevor sie die Fällung nach KAHANE vornehmen. (Vgl. auch S. 51, Bem. VI.)

Zur *Beseitigung* der am häufigsten zu erwartenden *Störungen* durch größere Mengen von Kaliumsalzen und durch Phosphate sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden (über die Beseitigung von Lithium vgl. S. 51):

Da das Kalium bei der Fällung des Natriums mit wäßrigem Reagens nur in der Hauptmenge, jedoch nicht vollständig, abgeschieden zu werden braucht, kann man es nach ALTEN, WEILAND und HILLE aus der konzentrierten Salzlösung einfach *mit Alkohol* ausfällen („Methode von PRECHT“, vgl. RÖTTGER und PRECHT; „Syndikatsmethode“, vgl. POSTS chemisch-technische Analyse). In unreinen Kaliumsalzen, die nur Chloride enthielten, konnte WEILAND auf diese Weise einige Procente Natrium auf einige Procente genau bestimmen. KÖGLER hat dagegen bei der Abscheidung von großen Mengen Kaliumchlorid neben 0,5 bis 5% Natriumchlorid beobachtet, daß etwa 4% des Natriums von dem Kaliumsalz mitgerissen werden. Die Alkoholfällung ist nicht ohne weiteres anwendbar, sobald Sulfate zugegen sind, da dann Natriumsulfat teilweise mit ausfällt. FOERSTER hat in diesem Fall versucht, durch Wahl einer bestimmten Alkoholkonzentration (D 0,939) zum Ziel zu kommen. Über die Anwendung der Alkoholmethode zur Abscheidung eines Teiles des Kaliums bei der Untersuchung sehr reiner Kaliumsalze findet sich Näheres S. 41, Bem. VIII a. Als allgemeiner anwendbare Methode zur Beseitigung störender Kaliummengen empfehlen ALTEN, WEILAND und HILLE die Abscheidung des Kaliums *als Kaliumhydrotartrat* (s. S. 40).

Am sichersten dürfte es auch hier sein, störende Mengen Kalium *als Kaliumperchlorat* abzuscheiden; es ist jedoch zu prüfen, wie weit die Perchlorate anderer Metalle bei der Fällung mit wäßrigem Reagens stören (vgl. S. 38, Bem. I; s. auch S. 51).

Phosphat-Ionen müssen bei größeren Anforderungen an die Genauigkeit der Natriumbestimmung zuvor *stets vollständig* abgeschieden werden. Ist die Fehlergrenze weiter, so können sehr kleine Mengen Phosphat vernachlässigt werden, da 1 mg PO_4 nur 3,85 mg UO_2HPO_4 liefert, während 1 mg Na 66,7 mg Tripelacetat bildet. So kann z. B. die Phosphatabscheidung bei der Bestimmung von Natrium in Blutserum und -plasma unterbleiben (KAHANE; BUTLER und TUTHILL; KAHANE und DUMONT). Zur Beseitigung des Phosphates bieten sich die verschiedensten Wege. Es ist dabei sehr zweckmäßig, größere Niederschlagsmengen zur Vermeidung von Natriumverlusten aufzulösen und nochmals zu fällen (vgl. hierzu das S. 152

und insbesondere S. 155 bei der Kaliumplatinchloridmethode über die Beseitigung von Phosphat-Ionen (Gesagte); darauf weisen auch KAHANE und DUMONT hin, die die einzelnen Phosphatabscheidungsmethoden genauer untersucht und miteinander verglichen haben. Die Wahl der Abscheidungsmethode ist nicht allein unter dem Gesichtspunkt der Vollständigkeit und Reinheit der Fällung zu treffen, sondern besonders auch im Hinblick auf die Zusammensetzung und Weiterverarbeitung der Lösung und die Reinheit der Reagenzien.

a) Die Fällung des *Ammoniummagnesiumphosphates* ist vollständig natriumfrei; sie hat außerdem den Vorzug der krystallinen Beschaffenheit und leichten Filtrierbarkeit des Niederschlages. KAHANE und DUMONT empfehlen sie daher als die beste Methode; auch BARBER und KOLTHOFF (b) ziehen sie anderen Methoden vor. BLANCHETIÈRE schüttelt nach FISKE die ammoniakalische Lösung mit Magnesiumcarbonat und filtriert nach einigen Stunden. KAHANE und DUMONT sowie BARBER und KOLTHOFF fällen mit Magnesiamischung. Jene geben dabei zu der neutralen Natriumlösung einen Überschuß des Reagenses [83 g Magnesiumsulfat, 166 g Ammoniumchlorid, 260 cm³ Ammoniak (D 0,93) aufgefüllt mit Wasser auf 1 l], fügen nach 2 Std. noch $\frac{1}{4}$ des Volumens an konzentriertem Ammoniak (D 0,93) hinzu und lassen die Fällung über Nacht stehen. Das Auswaschen geschieht mit verdünntem Ammoniak (1 : 4). Vor der Natriumfällung beseitigt man zweckmäßig das Ammoniak durch Eindampfen der Lösung.

b) Bei der Fällung der Phosphat-Ionen als *Calciumphosphat* [Ca₃(PO₄)₂] werden nur Spuren von Natrium mitgerissen. Diese Methode wird am häufigsten angewendet (insbesondere auch bei physiologischen Untersuchungen), und zwar im allgemeinen in der Weise, daß so viel festes, pulverisiertes Calciumhydroxyd in kleinen Anteilen unter Umschütteln zugesetzt wird, daß die Phenolphthalein enthaltende Lösung nach einigem Stehen rot wird. Für 5 mg Phosphorsäure verwenden KAHANE und DUMONT 0,1 bis 0,2 g Calciumhydroxyd. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen (s. S. 44). Etwa vorhandene freie Säure wird in Calciumsalz übergeführt, das bei der Natriumfällung nicht stört, wenn es sich nicht um Calciumsulfat handelt (s. S. 33, Bem. VI). Ammoniumsalze werden zum größten Teil beim Erhitzen der mit Calciumhydroxyd versetzten Lösung beseitigt. KÖGLER verwendet anstatt Calciumhydroxyd eine Calciumchloridlösung. — Die Calciumphosphatfällung hat den großen Vorzug, daß das Filtrat sowohl für die Kaliumperchlorat- als auch für die Natriumtripelacetatfällung unmittelbar verwendet werden kann, auch wenn im letzten Falle ein alkoholisch-wäßriges Reagens angewendet wird (KAHANE und DUMONT, s. S. 44, KÖGLER, s. S. 38).

c) Die Verwendung von Magnesiumoxyd anstatt Calciumhydroxyd ist nach KAHANE und DUMONT nicht empfehlenswert, da das entstandene *Magnesiumphosphat* [Mg₃(PO₄)₂] größere Mengen Natrium einschließt und die zur vollständigen Phosphatfällung nötige Wasserstoff-Ionen-Konzentration vom p_H-Wert 13 weniger leicht zu erreichen ist (insbesondere müssen Ammoniumsalze beseitigt werden!), als die für die Calciumphosphatfällung erforderliche vom p_H-Wert 6,8.

d) Die naheliegende Abscheidung der Phosphat-Ionen aus essigsaurer Lösung mit Uranylacetatlösung oder direkt mit dem Natriumreagens als *Uranylphosphat*, die vielfach angewendet worden ist (zuerst von BLANCHETIÈRE), ist für genaue Bestimmungen abzulehnen. Die Abscheidung ist nur quantitativ, wenn man heiß fällt, wie es ALTEN, WELAND und HILLE sowie auch BARTHE und DUFFILHO vorschreiben [vgl. auch CALEY (c), S. 59f.]; dabei ist jedoch das Auswaschen und Dekantieren des Niederschlages infolge des Mitausfallens von basischem Uranylacetat noch schwieriger als bei der Fällung in der Kälte, bei der sich der gelatinöse Niederschlag, der immer merkliche, nicht auswaschbare Spuren von Natrium zurückhält [vgl. auch BARBER und KOLTHOFF (b)], bereits schwer filtrieren läßt. Der Niederschlag ist nach dem Lösen und nochmaligen Fällen zwar natriumfrei, seine Beschaffenheit macht jedoch eine 2malige Fällung zu umständlich.

e) Auch *Eisenphosphat* (GRABAR) und *Bleiphosphat* (BOUGAULT und CATTELAIN) sind hinsichtlich der Filtrierbarkeit ungünstig; jenes hält außerdem beträchtliche Mengen Natrium zurück, während dieses weitgehend natriumfrei ausfällt. Der Bleiüberschuß stört die Natriumbestimmung nicht. (KAHANE und DUMONT.)

f) Enthält die Lösung, deren Natriumgehalt zu bestimmen ist, *außer Phosphat-Ionen* auch *Sulfat-Ionen*, so ist es zweckmäßig, mittels *Bariumchlorides* zunächst in der Hitze in salzsaurer Lösung Bariumsulfat auszufällen und die Lösung danach zur Abscheidung des Phosphates mit Ammoniak (gegen Tropäolin 0) schwach alkalisch zu machen (ALTEN und WEILAND, S. 41; KÖGLER). Ein geringer Überschuß an Bariumchlorid stört die Natriumbestimmung nicht, ein größerer ist mit Ammoniumcarbonat auf bekannte Weise zu entfernen. Durch die Fällung mit Bariumchlorid werden gleichzeitig etwa durch Gips veranlaßte Störungen vermieden.

Vor der Zinktripelacetatfällung kann das Phosphat auch als *Zinkphosphat* abgeschieden werden; vgl. S. 51.

VII. Sonstige Arbeitsmethoden. a) Verfahren von BLANCHETIÈRE. Dieses älteste und oft von anderen verwendete Verfahren (KLING und LASSIEUR; BARTHE und DUFILHO; CREPAZ; DI CAPUA und SCALETTI; GOUBEAU; PERIETEANU; LAUDAT; GRABAR; FOERSTER) schreibt vor, zu der etwa 0,1 n Natriumchloridlösung wenigstens das 10fache Volumen an Reagens (s. S. 30, Bem. II) hinzuzufügen, die Abscheidung durch Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab zu beschleunigen und nach $\frac{1}{2}$ Std. durch einen mit Reagens getränkten GOOCH-Tiegel zu filtrieren unter langsamem Absaugen der Lösung. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht zunächst mehrmals mit einigen Kubikzentimetern Reagens und danach mit 95%igem Alkohol; das Trocknen erfolgt bei 100 bis 110°. Als Umrechnungsfaktor für Natrium ist 0,01655 zu verwenden.

Wie eingehende Versuche von KAHANE über diese Arbeitsmethode ergeben haben, beruhen die damit wiederholt erhaltenen befriedigenden Ergebnisse auf *Fehlerkompensation*: infolge der fälschlichen Annahme, daß das Tripelacetat mit 9 Molekülen Wasser krystallisiert (vgl. S. 26), wird einerseits ein zu hoher Natriumfaktor angewendet; andererseits wird nicht hinreichend lange gewartet, um eine vollständige Ausfällung zu erzielen; weiterhin wird offenbar zu wenig Reagens angewendet und es werden Temperaturänderungen nicht beachtet (s. S. 31, Bem. III). KAHANE konnte trotz vieler Abänderungsversuche mit dem Reagens von BLANCHETIÈRE keine befriedigenden Ergebnisse erzielen; ohne ersichtliche Ursache fand er Schwankungen um 2% und mehr. Auch nach mehrtägigem Stehenlassen der Fällung und mit richtigem Umrechnungsfaktor waren die Ergebnisse nur angenähert richtig. KAHANE bestätigt damit eine von verschiedenen anderen Bearbeitern gemachte Beobachtung (s. z. B. CREPAZ sowie BARBER und KOLTHOFF, ebenso VAN KAMPEN und WESTENBERG).

b) Das Verfahren von ALTEN und Mitarbeitern wurde bereits kurz charakterisiert (vgl. S. 30, Bem. II und S. 31, Bem. III). Die Genannten filtrieren den Niederschlag in einen SCHOTTschen Glasfiltertiegel 1 G 3, waschen ihn einmal mit Reagens und mehrmals mit 96%igem Alkohol und trocknen 2 bis 3 Std. bei 120°. Beim Fällen von 0,10 bis 10,00 mg Natrium aus 2 cm³ reiner Natriumchloridlösung mit dem 20- bis 25fachen Volumen an Reagens und 18stündigem Stehenlassen vor der Filtration fanden sie Fehler von höchstens $\pm 0,02$ mg; dabei waren die Fehler bei kleineren Natriummengen positiv, bei größeren negativ. Die Bestimmung von 20,00 mg ergab einen Fehler von $-0,20$ mg, das ist -1% .

Die negativen Fehler (auch REICHARD erhielt sie; s. unten) sind vermutlich auf eine unzureichende Reagensmenge zurückzuführen, denn CALEY schreibt für 10 bis 20 mg Natrium das Doppelte bis Vierfache eines konzentrierteren Reagenses vor und ALTEN selbst gibt für 2,3 mg Natrium 15 cm³ Reagens als erforderliche Menge an. Wie bei dem Verfahren von BLANCHETIÈRE ist auch hier mit Fehlern zu rechnen, die durch die fehlende Temperaturkontrolle veranlaßt werden (s. Bem. III).

Über die Anwendung dieses Verfahrens auf die Natriumbestimmung in Kaliumsalzen, Pflanzenaschen und Bodenauszügen ist in Bem. VIII unter a) und b)

(S. 40ff.) Näheres angegeben. — REICHARD verwendet die Methode mit einigen Abänderungen für die Natriumbestimmung in Weinaschen nach Abscheidung von Phosphorsäure und von Fremdsalzen mit Kalkmilch und Fällung des überschüssigen Calciums mit Oxalsäure; er läßt die Fällung über Nacht im Eischrank stehen, wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch gleicher Teile von Alkohol und Aceton anstatt mit Alkohol allein (s. S. 27) und trocknet ihn vor dem Wägen nur im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Für Mengen von etwa 0,4 bis 20 mg Natrium erhielt er eine Genauigkeit von einigen Prozenten; die Fehler sind durchweg negativ.

c) Methode von KAHANE. *Der wesentliche Unterschied der Arbeitsweise von KAHANE (a) gegenüber den bisher genannten besteht darin, daß anstatt eines rein wäßrigen ein alkoholisch-wäßriges Fällungsmittel angewendet wird, in dem der Niederschlag beträchtlich schwerer löslich ist.* Die beim Fällen mit einer wäßrigen Magnesiumuranylacetatlösung auftretende Verzögerung der Niederschlagsbildung, die es erforderlich macht, entweder — wie in der angegebenen Arbeitsvorschrift — einen mechanischen Rührer zu verwenden, oder — wie es ALTEN und Mitarbeiter vorschreiben — 18 Std. bis zur Filtration zu warten, ist bei der Fällung mit Alkohol enthaltendem Reagens in viel geringerem Maße zu beobachten. Es entsteht ein feinkristallinischer, verhältnismäßig rasch und gleichmäßig ausfallender Niederschlag (s. auch S. 46). Weiterhin ist von Vorteil, daß weniger Uranylsalz verbraucht wird und daß der Niederschlag nicht an den Gefäßwänden hochsteigt oder an der Oberfläche der Lösung bleibt, wodurch das Dekantieren und Auswaschen erleichtert wird. *Von Nachteil ist, daß die Ergebnisse durch Fremdsalze, insbesondere durch Kaliumsalze, stärker beeinflußt werden* [s. auch KAHANE (b)].

Arbeitsvorschrift. *Fällungsmittel.* 32 g kristallisiertes Uranylacetat und 100 g Magnesiumacetat werden mit 20 cm³ Eisessig, 500 cm³ 90%igem Alkohol und etwa 300 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Die Auflösung vollzieht sich schnell. Nach dem Abkühlen füllt man die Lösung mit Wasser auf 1000 cm³ auf und überläßt sie mindestens einige Stunden sich selbst. Sie kann danach filtriert und verwendet werden; es ist jedoch zweckmäßiger, sie vor der Filtration etwa 48 Std. stehen zu lassen (s. S. 38, Bem. II). Die Lösung ist unbegrenzt haltbar, wenn sie vor Licht geschützt (in dunkler Flasche und möglichst auch im Dunkeln) aufbewahrt wird, anderenfalls erfolgt Reduktion des gelben Uranyl-Ions zum grünen UranIV-Ion.

Die von diesem Fällungsmittel für eine Bestimmung *erforderliche Menge* ist sowohl von der zu fällenden Natriummenge als auch von dem Volumen der zu fällenden Lösung abhängig, und zwar sollen für 1 mg Natrium und 1 cm³ zu fällender Lösung mindestens 2,5 cm³ Reagens angewendet werden. Also sind 5 cm³ 0,1 n Natriumchloridlösung zu fällen mit $5 \times 2,3 \times 2,5 \sim 30$ cm³ Reagens und 5 cm³ 0,01 n Natriumchloridlösung mit $5 \times 2,5 = 12,5$ cm³. Ein Überschuß an Fällungsmittel veranlaßt keinen Fehler. (Vgl. hierzu S. 38, Bem. III.)

Abscheidung. Die zu fällende Lösung, die neutral oder nur schwach sauer oder schwach alkalisch sein soll (s. S. 33, Bem. VI), wird in der Kälte in einem Gefäß, das breit genug ist, um den schweren Niederschlag nach dem Dekantieren bequem auf das Filter bringen zu können, mit der erforderlichen Menge Reagens versetzt. Besondere Vorsichtsmaßregeln sind nicht erforderlich (s. allerdings S. 39, Bem. III); es kann auch umgekehrt die Natriumlösung zum Reagens gegeben werden. Der Niederschlag fällt, abgesehen von großen Verdünnungen, sofort aus. Seine Beschaffenheit wird körniger, wenn man die Lösung 1 bis 2 Min. lang umrührt; danach überläßt man sie, mit Uhrglas bedeckt und vor direktem Sonnenlicht geschützt, sich selbst. Nach $\frac{1}{2}$ Std. ist die Ausfällung praktisch vollständig. (Im Filtrat tritt erst am Ende einer Woche ein kaum erkennbarer Niederschlag auf; vgl. allerdings Bem. I.) Man filtriert danach ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durch ein beliebiges Filter. Der Niederschlag läßt sich auch sehr gut durch

Zentrifugieren von der Lösung trennen (vgl. S. 39, Bem. IV). Das Auswaschen geschieht durch 1maliges Dekantieren mit dem Fällungsmittel und 2- oder 3maliges Dekantieren mit 95%igem Alkohol. Von letzterem darf nicht unnötig viel verwendet werden, da sich das Tripelacetat merklich, wenn auch langsam, darin löst (vgl. S. 32, Bem. V). Bei hinreichend verdünnter und an Fremdsalzen armer Natriumsalzlösung kann das Auswaschen mit dem Reagens auch unterbleiben (vgl. auch S. 39, Bem. V). Der Niederschlag wird mit dem Alkohol auf das Filter gespült.

Bestimmung. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem *Trocknen* bei 110 bis 130° kann der Niederschlag gewogen werden. Er enthält dann 8 Moleküle Krystallwasser (s. S. 26), 1 g entspricht infolgedessen 0,01500 g Natrium. Er ist nicht merklich hygroskopisch. — Man kann den Niederschlag auch durch gelindes *Glühen* (beginnende Rotglut) in ein Gemisch von Natrium- und Magnesiumuranat überführen (s. S. 26f.); diese Bestimmungsform ist allerdings bisher *nur* von KAHANE (a) verwendet worden. Man glüht in diesem Fall zunächst einige Minuten im offenen Tiegel, um die durch Zersetzung der Acetate eintretende teilweise Reduktion der Uranate alsbald rückgängig zu machen. Bedeckt man den Tiegel dann, so ist die Zersetzung nach $\frac{1}{4}$ Std. beendet und das Gewicht des Glühproduktes konstant. Längeres Erhitzen ändert nichts an dem Ergebnis, dagegen tritt bei höherer Temperatur eine Zersetzung der Uranate unter Bildung von U_3O_8 ein. Entsprechend seiner Zusammensetzung $\frac{1}{2} Na_2U_2O_7 \cdot MgU_2O_7$ enthält 1 g des Glührückstandes 0,02474 g Natrium.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. KAHANE erhielt bei der Fällung von 2 bis 11 mg Natrium aus reiner Chloridlösung (Lösungsvolumen im allgemeinen höchstens 5 cm³) eine Genauigkeit der Ergebnisse von 0,1 bis 0,3%, und zwar sowohl beim Trocknen als auch beim Glühen des Niederschlages. KAHANE und DUMONT dagegen konnten mit 4,3 mg Natrium in 2 cm³ Lösung (12 cm³ Reagens) nach der angegebenen Arbeitsweise nur eine Genauigkeit von —1% erreichen; erst wenn die Fällung 24 Std. stehen gelassen oder die doppelte Menge Reagens zugesetzt wurde, waren die Fehler kleiner als $\pm 0,2\%$. Eine Erklärung für diese Verschiedenheit der Ergebnisse konnte von ihnen nicht gefunden werden. Wie KÖGLER festgestellt hat, ist die erreichbare Genauigkeit etwas von der Fällungstemperatur abhängig, wenn auch in viel geringerem Grade als bei der Verwendung des wäßrigen Reagenses (vgl. S. 31). Es ist daher *ratsam, die Fällung bei der Temperatur auszuführen, bei der das Reagens aufbewahrt worden ist* (bewährt haben sich 20°); Gleiches betont auch KRASSILCHIK (s. S. 39, Bem. III). Unter dieser Bedingung konnte KÖGLER 2 bis 4 mg Natrium mit einem maximalen Fehler von 0,6% bestimmen. Bei einer Fällungstemperatur von 15° sind dagegen die Ergebnisse im allgemeinen etwa 1% zu hoch, bei 25° etwa 1% zu niedrig.

Während bei der Fällung mit wäßrigem Reagens begrenzte Mengen von *Kalium* zugegen sein dürfen (vgl. S. 29, Bem. I), veranlassen bei der KAHANESchen Arbeitsweise bereits kleine Kaliummengen eine beträchtliche Unsicherheit der Ergebnisse, die um so größer ist, je mehr Reagens man im Verhältnis zur Lösung anwendet, und ganz besonders stark durch Temperaturunterschiede beeinflußt wird. Schon bei der Fällung von 2 bis 4 mg Natrium in Anwesenheit der 3- bis 12fachen Menge Kalium kann man daher unter ungünstigen Bedingungen vollständig unbrauchbare Werte erhalten, z. B. schwankt der Fehler bei der Bestimmung von 4 mg Natrium neben 12 mg Kalium (mit 50 cm³ Reagens auf 5 cm³ Lösung) bei 20° bereits zwischen +5,0 und +6,5%, bei 25° beträgt er unter sonst gleichen Bedingungen etwa +2% und bei 15° liegt er sogar zwischen +20 und +50%. Der Irrtum von KAHANE, daß Kaliummengen bis zu dem Zehnfachen der vorhandenen Natriummenge zugegen sein können ohne zu stören (Beleganalysen dazu fehlen), ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß KAHANE die Temperatur nicht prüfte und die entsprechenden Bestimmungen bei höheren Umgebungstemperaturen ausführte (KÖGLER).

Hinsichtlich der übrigen Kationen gilt etwa Gleiches wie bei der Fällung mit wäßrigem Reagens (s. S. 29, Bem. I): 1 bis 2 g *Ammoniumchlorid* oder -nitrat stören die Natriumbestimmungen nicht. Auch die Anwesenheit von 1 g *Ammoniumperchlorat* ist ohne Einfluß, wenn die zu fällende Lösung entsprechend der geringeren Löslichkeit dieses Salzes genügend verdünnt wird (s. Bem. III). Ohne jeden Einfluß ist auch die Anwesenheit von 0,5 g *Calciumchlorid* oder -nitrat neben 4 mg Natrium. (NODA fand für eine Lösung, die in 1 cm³ etwa 0,2 mg Natrium, 0,1 g Calcium, 0,07 g Magnesium und 0,04 g Ammonium als Chloride enthielt, eine Genauigkeit der Natriumbestimmung auf 1%.) Von den entsprechenden *Strontiumsalzen* dürfen nur etwa 0,25 g zugegen sein, von den *Bariumsalzen* nur 0,1 g. Sind bis zu 0,5 g *EisenIII-chlorid*, *EisenIII-nitrat*, *Aluminiumchlorid* oder *Aluminiumnitrat* neben 4 mg Natrium vorhanden, so erreichen die fast durchweg positiven Fehler höchstens 0,9%. Nach KAHANE und DUMONT hat *Bleiacetat* keinen Einfluß auf die Natriumbestimmung. *In allen diesen Fällen ist zur Erreichung der möglichen Genauigkeit besonders gut mit Reagens auszuwaschen.* (Vgl. auch Bem. V.)

Im Hinblick auf die gegebenenfalls erforderliche vorherige Abscheidung des Kaliums als Kaliumperchlorat ist die Beobachtung KÖGLERS von besonderer Bedeutung, daß *alle genannten Kationen mit alleiniger Ausnahme des Calciums die Natriumbestimmung stören, wenn sie in Form von Perchloraten zugegen sind.* Für technische Analysen ist die Genauigkeit bei 4 mg Natrium neben 0,5 g Eisen-, Aluminium- oder Strontiumperchlorat gegebenenfalls noch ausreichend (1 bis 2%), vollständig falsche Werte werden jedoch in Anwesenheit von Bariumperchlorat erhalten, da dieses bereits mit Uranylacetat allein einen gelben Niederschlag bildet. Hinsichtlich der Beseitigung der Störungen, insbesondere derjenigen durch Kalium-Ionen, ist in Bem. VI Näheres angegeben.

Es sei hier noch erwähnt, daß TABERN und SHELBERG die Fällungsmethode nach KAHANE für die unmittelbare Bestimmung des Natriums in Barbituraten und anderen organischen Salzen empfehlen; sie arbeiten jedoch mit dem für wäßriges Reagens gültigen Umrechnungsfaktor und unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses.

II. Fällungsmittel. Die vollständige Abscheidung des aus den Reagenzien stammenden und über die Sättigungskonzentration der fertigen Reagenslösung an Tripelacetat hinaus in dieser vorhandenen Natriumsalzes erfolgt außerordentlich langsam. Wird die Lösung 48 Std. nach der Herstellung filtriert, so ist jedoch eine neue Filtration vor Ablauf von mehreren Monaten kaum nötig. Die Sättigung des Fällungsmittels mit Tripelacetat ist auch hier (vgl. S. 30, Bem. II) eine unerläßliche Bedingung für die Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode.

KRASSILCHIK stellt das Reagens her, indem er 32 g Uranylacetat in 425 cm³ Wasser in der Hitze löst, dann 20 cm³ Eisessig und zuletzt 100 g Magnesiumacetat und 500 cm³ 95%igen Alkohol zufügt. Da er bei der Filtration dieser Lösung wiederholt eine beständige, schwer abzufiltrierende Trübung erhielt, zentrifugierte er die Lösung mit großer Geschwindigkeit nach einmaligem Filtrieren.

III. Fällungsbedingungen. Während KAHANE beobachtet hat, daß die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinflußt wird durch die *Konzentration der vorliegenden Natriumsalzlösung*, wenn nur der den obigen Angaben entsprechende, hinreichend große Überschub an Reagens angewendet wird, geht aus den Ergebnissen von ALTEN, WEILAND und HILLE und denjenigen von KÖGLER hervor, daß man jede unnötige Verdünnung am besten vermeidet. KÖGLER verwendet meist auf 5 cm³ Lösung 50 cm³ Reagens; auch bei KAHANE beträgt das Lösungsvolumen im allgemeinen nicht mehr als 5 cm³. Erfordert die vollständige Lösung fremder Salze, z. B. von Ammoniumperchlorat, ein größeres Lösungsvolumen, so setzt man sicherer das Mehrfache der nach den Angaben von KAHANE berechneten Reagenzmenge zu, z. B. für 4 mg Natrium in 15 cm³ Lösung 150 cm³ Reagens (KÖGLER).

Über den Einfluß der *Fällungstemperatur* ist bereits in Bem. I das Wesentliche gesagt worden. KRASSILCHIK schreibt sogar vor, Fällungsmittel und Waschflüssigkeit vor und während der Verwendung im Thermostaten aufzubewahren und nach jeder Zugabe von Waschflüssigkeit zum Niederschlag vor dem Abdekantieren der Lösung die Temperatur wieder anzugleichen. Um die Sättigung der Reagenzien bei jeder Temperaturänderung sicherzustellen, empfiehlt er weiterhin, sowohl dem Fällungsmittel als auch der Waschflüssigkeit vor dem Aufbewahren etwas festes Natriumtripelacetat zuzusetzen.

Im Gegensatz zu KAHANE hat KRASSILCHIK einen Einfluß der *Geschwindigkeit des Reagenszusatzes* beobachtet: bei rascher Zugabe einer großen Menge Reagens waren die Ergebnisse genau, langsame Zugabe veranlaßte zu niedrige Werte infolge Mitreißen von Natrium (Beleganalysen fehlen). Nach KRASSILCHIK kann ferner die *Zeitdauer bis zur vollständigen Fällung* durch starke Bewegung der Lösung in Anwesenheit eines Überschusses von Reagens auf einige Minuten abgekürzt werden.

IV. Filtrieren und Zentrifugieren. Zur *Filtration* des als sehr dichtes, krystallines Pulver ausfallenden Niederschlages, der etwas feiner ist als der mit wäßrigem Reagens sich abscheidende, verwendet KAHANE einen GOOCH-Tiegel, in dem sich als Filter eine Scheibe Filtrierpapier befindet. Eine zweite, mit dem Korkbohrer gleichzeitig mit der ersten aus demselben Stück Papier ausgestochene Filterscheibe, die mit Alkohol befeuchtet und in gleicher Weise wie der den Niederschlag enthaltende Tiegel getrocknet wird, kann dabei als Tara dienen. Soll der Niederschlag geglüht werden, so kann der Tiegel unmittelbar in einem größeren, ebenfalls tarierten Tiegel erhitzt werden. KAHANE und DUMONT sowie ALTEN und auch KÖGLER verwenden SCHOTTsche Glasfiltertiegel und trocknen den Niederschlag bei 110 bis 120°. Als geeignete Filtriergeschwindigkeit gibt KRASSILCHIK bei Verwendung von Jenaer Glasfiltertiegeln G 3 2 bis 3 Tropfen in der Sekunde an, bei rascherem Filtrieren hat er Verluste durch Mitsaugen kleiner Niederschlagsteilchen beobachtet.

Durch *Zentrifugieren* setzt sich der Niederschlag schon bei 1200 bis 1200 Umdrehungen/Min. in 2 bis 3 Min. fest zusammen und läßt sich sehr leicht dekantieren. Die letzten Reste Lösung beseitigt man zweckmäßig durch Umkehren des Röhrchens über Fließpapier und 2 Min. langes Abtropfenlassen. Danach genügt es, den Rückstand nur noch einmal mit 95%igem Alkohol zu waschen, zu zentrifugieren und in gleicher Weise zu dekantieren. (KAHANE.)

Gelegentlich beobachtet man beim Zusammenkommen des Waschalkohols mit dem Filtrat Trübungen infolge Abscheidung geringer Mengen von Tripelacetat. Sie können vernachlässigt werden, da sie bei Zugabe von Alkohol zu reinem Reagens etwa in gleicher Stärke erhalten werden.

V. Auswaschen. Durch Abänderung der Art des Auswaschens konnte KRASSILCHIK bei der Fällung mit alkoholisch-wäßrigem Reagens *auch in Gegenwart von Kalium gute Ergebnisse* erhalten: Er wäscht den Niederschlag zunächst 3- bis 4mal mit dem Reagens von BLANCHETIÈRE (s. S. 30, Bem. II), in dem das Kaliumsalz leichter löslich ist, danach 1mal mit (etwa 8 cm³) reinem 95%igem Alkohol und schließlich 2- bis 3mal mit Alkohol gleicher Konzentration, der mit Tripelacetat gesättigt ist. Das Nachwaschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages mit Äther verkürzt die Trockenzeit bei 105° auf 5 bis 10 Min.

VI. Störungen durch fremde Stoffe. Zur Beseitigung des bei der KAHANESchen Arbeitsweise bereits in kleinen Mengen störenden *Kaliums* (s. S. 37, Bem. I sowie auch S. 32, Bem. VI) ist die Kaliumhydrotartratfällung nicht vollständig genug (ALTEN, WEILAND und HILLE). Als sicherstes Mittel hat sich die *Abscheidung des Kaliums in Form von Kaliumperchlorat* erwiesen (s. KÖGLER, S. 41f. und KAHANE und DUMONT, S. 44f.). Alle sonstigen in Frage kommenden Kationen, mit Ausnahme von Calcium, müssen vor der Kaliumabscheidung mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak ausgefällt werden (s. S. 38, Bem. I); größere Niederschlagsmengen sind dabei nochmals umzufällen, um jedes Mitreißen von

Natriumsalz zu vermeiden. (Nach der Filtration sind die Lösungen mit Salz- oder Salpetersäure zu neutralisieren.) Die vor der Kalium-Natrium-Trennung mit Perchlorsäure stets erforderliche Abscheidung etwa vorhandener *Sulfat*-Ionen mit Bariumchlorid kann auf die S. 35, Bem. VI f) angegebene Weise mit der Abscheidung der *Phosphat*-Ionen verbunden werden; ein Überschuß von Bariumchlorid ist mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak zu beseitigen (vgl. S. 38, Bem. I). Aus einer sulfatfreien Lösung fällt man das Phosphat zweckmäßiger als Calciumphosphat (vgl. hierzu S. 34, Bem. VI b).

Nach KAHANE und DUMONT geben Lösungen von *Magnesiumsulfat* und von *Ammoniumsulfat* mit dem Natriumreagens Niederschläge, wenn die Konzentrationen mehr als 10% betragen. Die Versuche der Genannten haben weiterhin ergeben, daß man die *Zerstörung von organischen Substanzen* am zweckmäßigsten mit Hilfe von Salpetersäure unter nachträglichem Zusatz von Perchlorsäure vornimmt.

Die Verwendung eines alkoholisch-wäßrigen Reagenses fordert, daß vor der gravimetrischen Natriumbestimmung alle Stoffe aus der Lösung beseitigt werden, die auf Zusatz von Alkohol ausfallen würden; gegebenenfalls ist die Lösung zuvor mit Alkohol zu fällen.

Im übrigen sei hingewiesen auf das auf S. 32, Bem. VI und S. 37, Bem. I Gesagte.

VII. Angaben über die *Anwendung der Arbeitsweise von KAHANE auf besondere Fälle* finden sich auf S. 41 f. (KÖGLER), S. 42 (VAN KAMPEN und WESTENBERG) und S. 44 f. (KAHANE und DUMONT).

VIII. Arbeitsvorschriften für die Natriumbestimmung in besonderen Fällen.

a) Bestimmung des Natriums in Kaliumsalzen. Auf die Möglichkeit, störende Mengen von Kalium-Ionen — falls nur Chloride zugegen sind — durch Versetzen der stark eingengten Lösung mit Alkohol zu beseitigen, ist bereits S. 33, Bem. VI hingewiesen worden, ebenso darauf, daß dies Verfahren in Gegenwart von Sulfat-Ionen versagt. Man kann das Mitausfallen von Natriumsulfat durch Zugabe von (1 cm³ konzentrierter) Salpetersäure etwas verringern (ALTEN, WEILAND und HILLE; daselbst auch Angaben über die Löslichkeit des Natriumsulfates in angesäuerten alkoholischen Lösungen); vgl. hierzu auch das S. 41 über die Natriumbestimmung in reinem Kaliumsulfat Gesagte. Als sicherer und allgemeiner anwendbar empfehlen ALTEN und WEILAND die Ausfällung des Kaliums als *Bitartrat* nach folgender Arbeitsvorschrift:

Man löst 20 g Kalisalz (technisches Salz, Kalirohsalz) in einem 500 cm³-Meßkolben in Wasser oder verdünnter Salzsäure und füllt die Lösung bis zur Marke auf. 50 cm³ Lösung (= 2 g Salz) werden in ein Becherglas (oder auch unmittelbar in einen 100 cm³-Meßkolben) pipettiert und, nachdem etwa vorhandene freie Mineralsäure durch Zusatz von festem Ammoniumacetat beseitigt worden ist, wird die neutrale oder schwach essigsäure Lösung mit 20 cm³ 30%iger Weinsäurelösung versetzt. Unter häufigem kräftigen Schütteln läßt man die Lösung 1 Std. stehen; währenddessen scheidet sich die Hauptmenge des Kaliums als *Bitartrat* in Form großer Krystalle ab. Die bei der Umsetzung frei werdende Säure wird danach durch Zugabe von etwa 1 g Ammoniumacetat gebunden und die Fällung noch weitere 20 Min. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dabei fällt zugleich ein Teil der überschüssigen Weinsäure als Ammoniumhydrotartrat aus. Man filtriert in einen 100 cm³-Meßkolben, wäscht den Niederschlag gut mit kaltem Wasser aus und füllt mit Wasser auf 100 cm³ auf. Eine Abscheidung von weinsäuren Salzen im Filtrat kann vernachlässigt werden. 25 cm³ (= 0,5 g Einwage) der so erhaltenen Lösung (oder, wenn man im Meßkolben gefällt hat, 25 cm³ des *nach* dem Auffüllen bis zur Marke erhaltenen Filtrates) werden auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zur Beseitigung organischer Stoffe 2mal mit je 5 cm³ konzentrierter Salpetersäure und danach nochmals mit

5 cm³ Wasser abgedampft und schließlich mit wenigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen und mit der 20fachen Menge des wäßrigen Reagens in der S. 31f., Bem. III angegebenen Weise gefällt (vgl. auch S. 35, Bem. VII b).

Zur Berechnung dient die Beziehung: g Niederschlag \times 4,14 = % Na₂O (entsprechend einem Faktor von 0,01536 für die Umrechnung der Auswage auf Gramme Natrium). Für einen Gehalt von 1,0 bis 2,5% Na₂O ergaben sich Fehler von 2 bis 3%.

Handelt es sich um die Natriumbestimmung in Kalisalzen, die weniger als 1% Natrium enthalten, so muß man zur Fällung eine mindestens 2 g des betreffenden Salzes enthaltende Lösung nehmen und zunächst die Hauptmenge des Kaliums mit Alkohol von geeigneter Konzentration abscheiden, bevor man die Bitartratlösung vornimmt. Entsprechend der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure ist die Arbeitsweise für jeden einzelnen Fall etwas verschieden:

Von *Kaliumchlorid* werden 20 g Salz im 250 cm³-Meßkolben mit 100 cm³ Wasser in der Hitze gelöst; danach gibt man fast bis zur Marke Alkohol hinzu und schüttelt gut um. Nach dem Erkalten füllt man genau bis zur Marke auf, gibt noch 6,5 cm³ Alkohol hinzu und läßt absitzen. 50 cm³ der Lösung werden in ein 100 cm³-Kölbchen abpipettiert, mit 15 cm³ 30%iger Weinsäurelösung und nach Istündigem Stehen mit 1 g Ammoniumacetat versetzt. Nach weiteren 20 Min. füllt man bis zur Marke auf. 50 cm³ der nötigenfalls filtrierten Lösung werden zur Trockne gedampft und wie bei obiger Arbeitsvorschrift weiterbehandelt. Durch Multiplikation der Auswage mit 1,035 erhält man den Prozentgehalt an Natriumoxyd. — Liegt *Kaliumnitrat* zur Untersuchung vor, so werden 20 g Salz in 125 cm³ Wasser gelöst. Im übrigen ist die Arbeitsweise die gleiche wie bei Kaliumchlorid. — Bei *Kaliumsulfat* sind 20 g Salz in 200 cm³ Wasser unter Zusatz von 2 cm³ konzentrierter Salzsäure zu lösen. Sonst gilt das bei Kaliumchlorid Gesagte, nur werden anstatt 6,5 cm³ nur 3 cm³ Alkohol nach dem Auffüllen der Lösung bis zur Marke zugesetzt. — ALTEN und WEILAND konnten auf diese Weise 0,05 bzw. 0,10% Na₂O auf einige Prozente genau bestimmen.

Bei phosphathaltigen Kalisalzen und Mischdüngern arbeiten ALTEN und WEILAND nach folgender Arbeitsvorschrift:

Man löst 25 g Salz unter Zusatz von etwas Salzsäure in einem 500 cm³-Meßkolben und füllt die Lösung bis zur Marke auf. 100 cm³ (= 5 g) werden in einen 250 cm³-Kolben pipettiert, zum Sieden erhitzt und zur Fällung der vorhandenen Sulfat-Ionen mit 1 n Bariumchloridlösung versetzt. Man gibt dann noch soviel Bariumchloridlösung hinzu, wie der vorhandenen Menge Phosphat-Ionen entspricht — nämlich für jedes Prozent P₂O₅ in der zu untersuchenden Substanz 2,5 cm³ 1 n Bariumchloridlösung — bringt die Säurekonzentration der Lösung mit konzentriertem Ammoniak auf einen p_H-Wert von 11,0 (Indicator Tropäolin 0), läßt erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein Hartfilter. 100 cm³ des Filtrates (= 2 g Substanz) werden in einem 250 cm³-Kolben schwach essigsauer gemacht und wie bei der für Kalirohsalze angegebenen Arbeitsweise mit 20 cm³ 30%iger Weinsäurelösung und nach Istündigem Stehen mit 1 g Ammoniumacetat versetzt. Nach 1/2 Std. füllt man die Lösung bis zur Marke auf, gibt noch 3 cm³ Wasser hinzu, dampft 50 cm³ der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung (= 0,4 g Einwage) zur Trockne und verfährt hinsichtlich der Beseitigung organischer Substanzen und der Fällung des Natriums in der für phosphatfreie Kaliumsalze angegebenen Weise. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung: g Niederschlag \times 5,175 = % Na₂O. Für 2 bis 4% Na₂O haben ALTEN und WEILAND eine Genauigkeit auf einige Prozente erhalten.

KÖGLER lehnt die Kaliumhydrotartratmethode von ALTEN und Mitarbeitern als infolge der notwendigen Zerstörung der Weinsäure und der langen Fällungsdauer etwas zu langwierig ab und zieht die Natriumbestimmung nach der Arbeitsweise

von KAHANE mit der dabei notwendigen vorhergehenden Abscheidung des Kaliums als Kaliumperchlorat (vgl. S. 37f., Bem. I) vor. Für die Bestimmung des Natriumgehaltes in hochprozentigem Kaliumchlorid gibt er folgende Arbeitsvorschrift:

10 g des Salzes werden in 250 cm³ Wasser gelöst; von dieser Lösung werden 20 cm³ mit 6 cm³ 20%iger Überchlorsäure versetzt und vorsichtig abgeraucht. Der Rückstand wird mit überchlorsäurehaltigem Alkohol (12 cm³ 20%ige Überchlorsäure auf 1000 cm³ Alkohol) angerieben und filtriert. Das auf dem Filter befindliche Kaliumperchlorat wird in Wasser gelöst, nochmals mit 0,5 cm³ 20%iger Überchlorsäure abgeraucht und wie oben mit überchlorsäurehaltigem Alkohol behandelt. Die vereinigten Filtrate, welche das gesamte Natrium enthalten, werden mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 5 cm³ Wasser aufgenommen und bei 20° nach KAHANE mit alkoholischer Magnesiumuranylacetatlösung gefällt (s. S. 36). Nach Istündigem Trocknen des im Filtertiegel gesammelten Niederschlages bei 110° ist Gewichtskonstanz vorhanden.

KÖGLER erhielt anstatt 0,5% Natriumchlorid 0,498 bis 0,496%, d. h. relative Fehler von -0,4 bis -0,8% bei Verwendung von 20 cm³ Reagens. Für 1% Natriumchlorid und 40 cm³ Reagens betragen die Fehler 0,0 bis -0,3%. Bei größeren Natriumchloridgehalten ging er von 5 g Einwage aus und bestimmte das Natrium in 0,5 g Substanz. Für 2,5% Natriumchlorid und 62 cm³ Reagens erhielt er so Fehler von +0,3 bis +0,7% und für 5,0% Natriumchlorid und 123 cm³ Reagens Abweichungen von -0,7 bis +0,6%.

Hinsichtlich der Beseitigung etwa vorhandener *Sulfat-* und *Phosphat-*Ionen vgl. S. 40, Bem. VI.

Es sei hier noch erwähnt, daß FOERSTER das Kalium nach der Perchloratmethode von SMITH und ROSS abscheidet (s. K, § 3, S. 135), bevor er Natrium nach BLANCHETIÈRE fällt (s. S. 35, Bem. VII a).

b) Natriumbestimmung in Pflanzenaschen und Bodenauszügen. ALTEN, WEILAND und HILLE pipettieren von dem salz- oder salpetersauren, kieselsäurefreien *Aschenauszug* soviel in einen 100 cm³-Meßkolben, wie etwa 2 g lufttrockener Substanz entspricht, fällen die Sulfat-Ionen bei Siedetemperatur mit 5 cm³ 1 n Bariumchloridlösung, machen nach einigen Minuten schwach ammoniakalisch, füllen nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtrieren durch ein hartes Faltenfilter. 50 cm³ des Filtrates werden im Becherglas zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit 2 cm³ Wasser aufgenommen und mit 50 cm³ des WEILANDschen Reagenses (vgl. S. 30, Bem. II) gefällt. Die Weiterverarbeitung geschieht entsprechend S. 31, Bem. III (s. auch S. 35, Bem. VII b). — Bei *Bodenauszügen* ist zunächst die Kieselsäure zu beseitigen und danach etwa in störenden Mengen vorhandenes Kalium mit Hilfe von Weinsäure unter Zusatz von Ammoniumacetat auszufällen. Das Filtrat wird in der Siedehitze mit 5 bis 10 cm³ 1 n Bariumchloridlösung versetzt und in gleicher Weise behandelt wie bei der Untersuchung von Pflanzenaschen.

VAN KAMPEN und WESTENBERG verwenden die Fällungsmethode von KAHANE für die Analyse von *Pflanzenaschen*. Sie fällen dabei wie KÖGLER vorhandenes Kalium in der üblichen Weise als Perchlorat aus, dampfen das Filtrat nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von etwas Magnesiumoxyd (zur Einschränkung der Explosionsgefahr! Vgl. S. 133) zur Trockne, nehmen den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrieren, bringen das Filtrat auf 2 cm³ und fällen das Natrium (bei 5 g Einwage und Verarbeitung von 0,75 g derselben) mit 15 cm³ des alkoholischen Reagenses. Die Abweichungen der Parallelversuche voneinander betragen bei 0,8 bis 4,5 mg Na₂O, entsprechend einem Na₂O-Gehalt des Materials von 0,1 bis 0,6%, teilweise 10% und mehr. Die KAHANESche Fällungsweise wird von PIPER auch für die *Bodenanalyse* empfohlen.

c) Natriumbestimmung in Leichtmetallen. Arbeitsvorschrift für die Ermittlung des Natriumgehaltes von *Handelsaluminium* nach CALEY (e):

Die eingewogene Menge Drehspäne wird mit einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salzsäure in einer Quarzschale gelöst und die Lösung nach Verdünnen mit Wasser filtriert. In einem Kolben aus widerstandsfähigem Glas (Jenaer Glas oder Pyrexglas) wird das Filtrat auf ein möglichst kleines Volumen eingedampft, im allgemeinen, bis hydratisiertes Aluminiumchlorid sich gerade abzuschneiden beginnt. Die Fällung geschieht mit 100 cm³ Reagens nach der S. 28 gegebenen Arbeitsvorschrift.

Diese einfache Arbeitsweise hat sich für Natriumgehalte, die größer sind als 0,01 %, als völlig befriedigend erwiesen: CALEY fand bei Einwägen von 0,75 bis 1,50 g Aluminium mit 0,04 % Natrium 0,035 bis 0,037 % Natrium. Die in den Niederschlägen vorhandene Menge Kieselsäure war unbedeutend. Bei Aluminiumproben mit etwa 0,009 % Natrium, bei denen die Einwäge etwa 2 g betragen muß, läßt sich die Lösung schwer auf das erforderliche geringe Volumen einengen; die Ergebnisse sind daher schwankend und unbrauchbar. Auch die Verwendung eines konzentrierteren Reagens (s. S. 30, Bem. II) und eines größeren Lösungsvolumens (10 bis 12 cm³) gab keine vollständig annehmbaren Werte: für 2 g Einwäge erhielt CALEY anstatt 0,009 % Na 0,008 bis 0,013 %.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Natrium in *metallischem Magnesium* nach RAUCH:

Fällungsmittel. Reagens I wird hergestellt durch Vermischen des WEILANDSchen Reagens (s. S. 30, Bem. II) mit dem gleichen Raumteil von 96%igem Alkohol; nach mehrtägigem Stehen wird es filtriert. Zur Bereitung des Reagens II wird 1 Teil des WEILANDSchen Reagens mit 1 Teil Wasser und 2 Teilen Alkohol versetzt; es wird ebenfalls nach einigen Tagen filtriert.

Abscheidung und Bestimmung. 20 g Magnesium werden in einem schon längere Zeit in Gebrauch befindlichen Kolben aus Jenaer Geräteglas¹ mit etwas Wasser versetzt und durch langsames Zugeben von etwas mehr als der theoretischen Menge analysenreiner Salzsäure (1 : 1) gelöst. Dann wird in einen 500 cm³-Meßkolben filtriert und dieser bis zur Marke aufgefüllt. 100 cm³ der so bereiteten Lösung dampft man in einer Porzellan- oder Quarzschale bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt unter Umrühren mit 50 bis 100 cm³ 96%igem Alkohol und dampft danach auf dem Wasserbad soweit wie möglich zur Trockne ein. Damit werden Wasser und freie Säure zum größten Teil entfernt. Den Rückstand befeuchtet man mit einigen Kubikzentimetern Eisessig und fügt dann 100 cm³ frisch filtriertes Reagens hinzu. Durch Rühren und Zerdrücken mit einem Glasstab bringt man alles Magnesiumchlorid in Lösung und läßt dann 6 (bei Reagens I) bzw. 12 Std. (bei Reagens II) stehen. Beim Filtrieren durch einen Glasfildertiegel (s. Bem.) dekantiert man zunächst die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag in der Schale 2- bis 3mal mit einigen Kubikzentimetern Reagens und spült ihn dann mit 96%igem Alkohol quantitativ in den Fildertiegel. Nachdem noch 2- bis 3mal mit Alkohol ausgewaschen worden ist, trocknet man 1 Std. bei 110 bis 120°. Die Auswäge multipliziert mit 0,375 (entsprechend einem Umrechnungsfaktor für das Tripelacetat auf Natrium von 0,01500; vgl. S. 26) gibt den Natriumgehalt des Magnesiums in Prozenten an.

Bemerkungen. RAUCH konnte auf diese Weise 0,005 bis 0,05 % Natrium auf eine Einheit der 3. Dezimale genau bestimmen. Bei Verwendung von Reagens I veranlassen schon Kaliumgehalte von einigen Hundertstelprozenten zu hohe Natriumwerte. Mit dem verdünnteren Reagens II wird dagegen Natrium noch quantitativ gefällt, während Kalium nicht stört, wenn es in Mengen bis zu etwa 0,05 % vorliegt. Bei stark kaliumhaltigem Material empfiehlt es sich, den Tripelacetatniederschlag

¹ Auch R-Glas von GREINER und FRIEDRICHS hat sich als brauchbar erwiesen.

mit 1 bis 2 cm³ Wasser aus dem Tiegel zu lösen und die Lösung mit 5 cm³ Natrium-KobaltIII-nitritlösung qualitativ auf Kalium zu prüfen. Sollte der Kaliumgehalt so hoch sein, daß sich auch bei Verwendung von Reagens II das Natrium nicht kaliumfrei abscheiden läßt, so muß doppelt gefällt werden. RAUCH scheidet dazu zunächst mit Reagens I einen mit Kalium verunreinigten Niederschlag ab, filtriert nach 6 Std., löst den Niederschlag in wenig Wasser, dampft die Lösung nach Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure zur Trockne ein und fällt danach das Natrium mit wäßrigem Reagens nach ALTEN und WEILAND (s. S. 35, Bem. VII b). Die Auswaage ist in diesem Falle zur Berechnung des Prozentgehaltes des Magnesiums an Natrium mit 0,385 zu multiplizieren (entsprechend einem Umrechnungsfaktor der Auswaage auf Natrium von 0,0154).

Zur *Filtration* empfiehlt RAUCH Jenaer Filtertiegel 10 G3, die eine etwa 1 mm dicke Schicht von feinem GOOCH-Tiegelasbest enthalten. Nach Auswaschen mit Wasser und mit Alkohol und 1stündigem Trocknen bei 120° werden sie tariert. Bei unmittelbarem Gebrauch der genannten Filtertiegel laufen leicht geringe Niederschlagsmengen durch, während der Tiegel 10 G4 zu langsam filtriert.

Die *unmittelbare Fällung der Magnesiumlösung mit dem wäßrigen WEILAND-schen Reagens* liefert zu hohe Natriumwerte, da der vorhandene große Überschuß an Magnesium die Löslichkeit des Natriumtripelacetates im Reagens — das ja an dem Salz gesättigt ist — merklich erniedrigt. Man muß in diesem Falle die Hauptmenge des Magnesiums durch Fällen der essigsäuren Lösung mit Oxalsäure beseitigen.

Störungen der Bestimmung durch andere in dem Magnesium vorhandene Verunreinigungen wie Eisen, Aluminium, Silicium, Stickstoff wurden nicht beobachtet. Bei der Kleinheit der zu bestimmenden Natriummengen ist es jedoch wichtig, sich durch einen blinden Versuch zu vergewissern, daß die zum Lösen verwendete Salzsäure keine in Betracht kommenden Mengen von Alkalien enthält.

d) Natriumbestimmung in reinstem für die Alkalimethode von LAWRENCE SMITH bestimmten Calciumcarbonat nach CALEY (a). Arbeitsvorschrift. 2,000 g Calciumcarbonat werden in einen 150 cm³-ERLENMEYER-Kolben eingewogen. Durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure (1 : 1) mit Hilfe eines kleinen Trichters löst man die Probe, dampft die Lösung auf einer Heizplatte bis gerade zur Trockne ein und löst den Rückstand in 2 bis 3 cm³ Wasser. Dann fällt man nach der S. 28 gegebenen Vorschrift mit 25 cm³ Magnesiumuranylacetatreagens und behandelt den Niederschlag wie dort angegeben. — Der zum Lösen angewendete Überschuß an Salzsäure muß nahezu vollständig durch Eindampfen beseitigt werden; der Rückstand darf jedoch nicht so hoch erhitzt werden, daß sich Calciumchlorid zersetzt, da man in diesem Falle mit Wasser keine klare Lösung erhält. Man beendet daher das Eindampfen sicherer auf dem Wasserbad. — Die Methode erlaubt, noch 0,006 bis 0,13% Natrium im Calciumcarbonat zu bestimmen.

e) Natriumbestimmung in biologischem Material nach KAHANE und DUMONT. Arbeitsvorschrift. Das Material wird zunächst mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich unter Zusatz von (natriumfreier!) Perchlorsäure¹ zersetzt. Man dampft danach ein, jedoch nicht bis zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, so daß das Volumen 20 bis 25 cm³ beträgt, erhitzt zum Sieden und gibt in Anteilen von einigen Hundertstelgrammen (natriumfreies!) pulverisiertes Calciumhydroxyd hinzu. Bei beginnender Abscheidung von Calciumphosphat fügt man noch etwa 0,1 g Calciumhydroxyd hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis der Niederschlag sich absetzt und das Ammoniak größtenteils entfernt ist (etwa 1/2 Std.). Die Lösung

¹ KAHANE und DUMONT reinigen die Perchlorsäure durch Destillation aus einer Pyrexglasretorte. Die Destillation darf nicht zu langsam ausgeführt werden, damit sich nicht ein zu großer Teil der Säure zersetzt; außerdem muß ganz besonders auf Abwesenheit irgendwelcher organischer Substanzen geachtet werden (Explosionsgefahr!). Siedepunkt 203°.

wird durch ein kleines aschefreies Filter abgossen und der Niederschlag 2mal mit 10 cm³ siedend heißem Wasser dekantiert. Dann löst man ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure, fügt 10 cm³ heißes Wasser hinzu und fällt nochmals auf entsprechende Weise. Danach kann sofort filtriert werden. 1- bis 2maliges Auswaschen genügt. Das mit 1 cm³ Essigsäure angesäuerte Filtrat wird auf dem Wasserbad auf 10 cm³ eingedampft und mit dem gleichen Volumen 95%igen Alkohols versetzt; von dem dabei auftretenden Kaliumperchlorat- und Calciumsulfatniederschlag wird die Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Nachwaschen von Fällungsgefäß und Niederschlag geschieht (2mal) mit 50%igem Alkohol.

Die Lösung ist danach wieder auf 10 cm³ einzuengen, nach dem Abkühlen mit 30 cm³ des KAHANESchen Reagenses (s. S. 36) zu versetzen, umzurühren und bis zum nächsten Tage stehen zu lassen (vgl. S. 37, Bem. I). Dann wird durch einen SCHOTTschen Tiegel G3 dekantiert; der Niederschlag wird 1mal mit 5 cm³ Reagens, 2mal mit 5 cm³ 95%igem Alkohol gewaschen (s. S. 37) und schließlich 1/2 Std. bei 100 bis 105° getrocknet. Auswage $\times 0,015 =$ g Natrium.

Bemerkungen. Bei der Bestimmung von 4,3 mg Natrium neben 10 mg Phosphor haben KAHANE und DUMONT einen maximalen Fehler von -0,5% erhalten, für 7,5 mg Natrium neben 10 mg Phosphor einen solchen von -0,8%. Die Prüfung der Methode (einschließlich der Zersetzung organischen Materials), die mit einer Lösung folgender Zusammensetzung ausgeführt worden ist:

- 2 cm³ Natriumchloridlösung mit 2,150 mg Na/cm³,
- 2 cm³ Natriumammoniumphosphatlösung mit 3,765 mg Na/cm³,
- 2 cm³ 0,1 n Kaliumchloridlösung,
- 1 cm³ 1 n Schwefelsäure,
- 1 g Glucose

[zur Zersetzung wurden 15 cm³ Salpetersäure (D 1,39) und 5 cm³ Perchlorsäure (D 1,61) verwendet], hat für 11,8 mg Natrium eine Genauigkeit von 0,1% ergeben.

GRIGAUT und BOUTROUX fällen das Eiweiß aus Blutserum nur mit einer Uranylacetatlösung und führen danach die Natriumfällung in gleicher Weise aus wie KAHANE und DUMONT. TORRES und RUIZ empfehlen dieselbe Methode.

f) Methode von CALEY, BROWN und PRICE zur Ausführung von Serienanalysen. (Sedimetrische Methode.) Bei dieser Methode geschieht die *Bestimmung der abgeschiedenen Menge Tripelacetat durch die Messung des Volumens des in einer geeigneten Capillare gesammelten Niederschlages*. Die Arbeitsweise wird dadurch ermöglicht, daß der Niederschlag voluminös ist und unter geeigneten Bedingungen in kleinen gleichmäßigen Krystallen erhalten werden kann, die sich in der Capillare in leicht reproduzierbarer Weise zusammensetzen. *Die Methode ist nicht als Mikromethode gedacht, sondern sie soll eine sehr rasche Schätzung kleiner Natriummengen, wie sie z. B. bei biochemischen Untersuchungen erforderlich ist, ermöglichen.*

Arbeitsvorschrift. *Fällungsmittel*. Das alkoholische Reagens von KAHANE wird in folgender, etwas abgeänderter Zusammensetzung angewendet: 30 g Uranylacetat (2 H₂O), 150 g Magnesiumacetat (4 H₂O), 20 cm³ 99%ige Essigsäure und 500 cm³ 95%iger Alkohol werden in einem Literkolben mit soviel Wasser versetzt, daß das Gesamtvolumen nicht ganz 1 l beträgt. Hierauf wird auf einem Wasserbad erhitzt, bis sich praktisch alle Salze gelöst haben. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man auf 1 l auf, läßt die Lösung unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Stunden bei der Temperatur stehen, bei der die Natriumbestimmung ausgeführt werden soll (die Temperatur wird nötigenfalls mit Hilfe eines Wasserbades geregelt) und filtriert danach in eine braune Glasflasche. (S. Bem. II.)

Abscheidung und Bestimmung. In ein reines, trockenes Zentrifugenröhrchen, das mit einem capillaren Ansatz geeigneter Form versehen ist¹, gibt man zunächst

¹ Vgl. hierzu die Hinweise bei der Methode von HAMBURGER und RIEHM, s. K., § 5, S. 182.

10,0 cm³ Fällungsmittel und danach 2,00 cm³ der zu untersuchenden Lösung, die nicht mehr als 2 mg Natrium enthalten soll. Hiernach werden die Lösungen sofort gemischt und 10 Min. lang mit einem dünnen Rührer (s. Bem. II) mechanisch in der Weise gerührt, daß wenig oder kein Niederschlag ausfällt. Nötigenfalls ist dabei die Temperatur mit Hilfe eines Wasserbades annähernd konstant zu halten. Die Röhre wird dann, ohne den Rührer abzuspülen, verschlossen in eine Zentrifuge gebracht und unmittelbar darauf 10 Min. lang mit einer bestimmten, zwischen 1600 und 2000 Umdrehungen/Min. liegenden Geschwindigkeit zentrifugiert. Danach zentrifugiert man noch einige Male hintereinander je 3 Min. lang, bis das Niederschlagsvolumen in der Capillare konstant geworden ist. Falls die Oberfläche des Niederschlages nicht ganz eben ist, wirbelt man den höheren Teil der Oberflächenschicht mit einem steifen Draht auf und zentrifugiert nochmals. Die Messung des Volumens geschieht entweder mit Hilfe einer auf der Capillare eingezätzten Skala oder — wenn die Capillare einen ebenen Boden hat — einfacher durch Messung der Niederschlagshöhe mit Hilfe einer angelegten Millimeterskala (s. Bem. III). Die Capillare wird durch Fällen bekannter Natriummengen in gleicher Weise geeicht.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die mitgeteilten Ergebnisse lassen erkennen, daß bei Verwendung von „GOETZ-Röhrchen“ (s. Bem. III) anstatt 2,00 mg Natrium 1,90 bis 2,08 mg wiedergefunden werden können (das Niederschlagsvolumen beträgt etwa 0,15 cm³). Nach Eichung des gleichen Röhrchens mit 2 mg Natrium konnten CALEY, BROWN und PRICE auch 0,2 bis 1,0 mg Natrium mit einem maximalen Fehler von 0,04 mg bestimmen. Bei 0,05 bis 0,5 mg Natrium arbeitet man besser mit engeren Capillaren und eicht diese mit Natriummengen, die in der Größenordnung etwa den zu bestimmenden entsprechen. Die Fehler betragen so für 0,5 und 0,2 mg Natrium etwa $\pm 0,03$ mg und für 0,05 bis 0,1 mg etwa $\pm 0,01$ mg. Für *weniger als 0,05 mg* scheint diese Arbeitsweise nicht genügend genau zu sein. Die *maximale Menge* für das GOETZ-Röhrchen beträgt 2,5 mg; größere Natriummengen mit größeren Capillaren zu bestimmen ist voraussichtlich nicht zweckmäßig.

Von *fremden Ionen* stören auch hier vor allem *Kalium* und *Lithium*, und zwar in um so höherem Grade, je mehr Natrium zugegen ist: Etwa 5 mg der genannten Kationen haben bei 0,1 mg Natrium noch keinen wesentlichen Einfluß (Fehler etwa 0,01 mg), bei 1 mg Natrium werden Überwerte von 0,13 mg erhalten. Andere Ionen wirken etwa ebenso wie bei den sonstigen Ausführungsweisen der Methode (s. S. 32, Bem. VI). Die *Abscheidung von Lösungsbestandteilen durch den Alkohol* des Reagenses kann dadurch vermieden werden, daß man die Lösungen zunächst mit Alkohol versetzt und filtriert, vorausgesetzt, daß dabei kein Natrium mit abgeschieden wird.

CALEY, BROWN und PRICE haben die sedimentrische Methode zur Bestimmung von Natrium bei *Wasseranalysen* und — nach Beseitigung der organischen Substanzen mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure und der Phosphat-Ionen durch Ausfällung als Uranylphosphat — zur *Natriumbestimmung in Milch* verwendet.

II. Fällungsbedingungen. Die Wahl des *Fällungsmittels* ist unter dem Gesichtspunkt getroffen worden, daß ein Niederschlag entsteht, der eine für die Methode brauchbare Beschaffenheit hat. Ein *wäßriges* Fällungsmittel eignet sich weniger gut als ein alkoholisches, da ersteres größere und etwas verschiedene Krystalle liefert, die sich nicht gleichmäßig in der Capillare zusammensetzen. — Auch hinsichtlich der übrigen Angaben ist *eine der wesentlichsten Bedingungen* für die Erzielung eines konstanten Niederschlagsvolumens, daß *man die angegebene Arbeitsweise genau einhält*, insbesondere die vorgeschriebene Art des Mischens und Zentrifugierens und die angegebenen Zeiten. Als *Rührer* dient dabei ein Stab von 1,5 bis 2,0 mm Durchmesser, dessen kurzes, um 45° gebogenes Ende in

die Lösung taucht. Der Verlust an Niederschlag beim Entfernen dieses Rührers aus der Lösung kann vernachlässigt werden. Die *Fällungstemperatur* soll nicht mehr als 4 bis 5° von der Temperatur abweichen, bei der das Fällungsmittel hergestellt worden ist. Es ist notwendig, das Reagens zuerst in das Zentrifugenröhrchen zu geben, damit nicht Teile der Natriumsalzlösung in der Capillare der Fällung entgehen.

III. Für alle Versuche ist eine *Zentrifuge* von der INTERNATIONAL EQUIPMENT Co. mit der Bezeichnung Größe 1, Typ C verwendet worden. Die *Zentrifugenröhrchen* nach GOETZ hatten Capillaren von 0,20 cm³ Inhalt, deren eingezätzte Skala in 0,01 cm³ eingeteilt war. Die zur Bestimmung kleinerer Mengen verwendeten Röhrchen hatten Capillaren mit etwa 1,5 mm innerem Durchmesser und von 35 mm Länge; der Boden der Capillaren war eben, so daß die Länge der Niederschlagssäule mit einem Millimetermaßstab gemessen werden konnte (0,20 mg Natrium entsprechen etwa einer Niederschlagshöhe von 10,0 mm). Vor Gebrauch müssen die Röhrchen sorgfältig mit Chromsäuremischung gereinigt, mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol nachgespült und bei 100 bis 110° getrocknet werden.

IX. Wiedergewinnung der Uranylalze. Nach ALTEN, WEILAND und HILLE wird die möglichst alkoholfreie Mutterlauge mit Kochsalz verrührt und das ausgefällte Tripelsalz abgesaugt. Dann schlämmt man dieses in einem geräumigen Kolben mit heißem Wasser auf, versetzt mit viel Ammoniumchlorid und einem Überschuß von Ammoniak und beläßt die Lösung einige Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad. Nach dem Absitzen des Ammoniumuranates dekantiert man mit heißem Wasser so lange, bis sich der Niederschlag nicht mehr klar absetzt, d. h. bis alle Elektrolyte weitest gehend entfernt sind. Man saugt dann den Niederschlag möglichst trocken und löst ihn in Essigsäure. Das beim Konzentrieren der Lösung sich abscheidende Uranylacetat wird nochmals aus mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiert und ist dann frei von Natrium. Die an Ammoniumacetat angereicherte Mutterlauge gibt beim weiteren Konzentrieren ein Ammoniumuranylacetat, das an seiner Krystallform ohne weiteres vom Uranylacetat zu unterscheiden ist. Zu stark ammoniumacetathaltige Laugen befreit man daher mit Kochsalz vom Uranylalze und verfährt mit dem ausgefällten Natriumuranylacetat wie oben angegeben.

KAHANE scheidet das Uran aus den vereinigten Filtraten und Lösungen der Niederschläge unmittelbar in der Siedehitze mit Ammoniumchlorid und einem Überschuß von Ammoniak als Ammoniumuranat ab. Letzteres wird nach dem Auswaschen und Trocknen bei 300° zersetzt, der Rückstand für je 100 g mit 600 bis 700 cm³ Wasser auf dem Wasserbad auf etwa 80° erhitzt und durch Zugabe von 50 cm³ Essigsäure gelöst. Engt man danach auf 200 bis 300 cm³ ein, läßt abkühlen und bei Zimmertemperatur auskrystallisieren, so erhält man $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2. Wägung als Natriumzinkuranylacetat.

Allgemeine Angaben über dieses Verfahren finden sich oben S. 27f.

An Hand der Arbeiten von BARBER und KOLTHOFF sowie von KOLTHOFF und LINGANE ergibt sich folgende

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Lösung (1): 10 g Uranylacetat (2 H₂O) werden in 6 g 30%iger Essigsäure und 49 g Wasser gelöst (Gesamtgewicht 65 g). Lösung (2): 30 g Zinkacetat (3 H₂O)¹ werden in 3 g 30%iger Essigsäure und 32 g Wasser gelöst (Gesamtgewicht 65 g). Die Auflösung erfolgt in beiden Fällen unter Erwärmen; danach werden die warmen Lösungen gemischt. Die Mischung filtriert man nach mindestens 24stündigem Stehen von der kleinen Menge Natriumzinkuranylacetat, die sich durch den Natriumgehalt der Reagenzien gebildet hat, ab. *Dabei muß die Temperatur während des Stehens und Filtrierens annähernd gleich*

¹ Entsprechend 28 g Zinkacetat mit 2 Molekülen Krystallwasser.

derjenigen sein, bei der der Niederschlag bei der Bestimmung filtriert wird (man wählt zweckmäßig 20°; vgl. auch S. 31, Bem. III). Tritt in der Lösung kein gelber Niederschlag auf, so fügt man etwa 0,2 g gefälltes Natriumzinkuranylacetat oder eine kleine Menge Natriumchlorid hinzu, schüttelt damit hinreichend lange und filtriert. Die an dem Tripelsalz gesättigte Lösung bleibt lange klar, wenn sie in Pyrexglas aufbewahrt wird (vgl. auch S. 31, Bem. II).

Abscheidung und Bestimmung. Die zu fällende Lösung, die *nicht mehr als 8 mg Natrium in 1 cm³* enthalten soll, wird mit dem 10fachen Volumen (oder auch mehr) des Fällungsmittels bei 20° gut gemischt. Aus 1 cm³ Lösung sind also höchstens 8 mg Natrium mit 10 cm³ Reagens zu fällen. Nach wenigstens $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen im Wasserbad bei 20°, währenddessen man alle 5 Min. umschüttelt, wird durch einen Glasfildertiegel (SCHOTT 1 G 4) filtriert und unter stets möglichst vollständigem Absaugen 5- bis 10mal mit je 2 cm³ des Fällungsmittels ausgewaschen. Dann wird noch 5mal mit je 2 cm³ mit dem Tripelacetat gesättigtem 95%igen Alkohol und 2mal mit Äther gewaschen. Letzteren beseitigt man vollständig, indem man Luft durch den Tiegel saugt. Man wischt diesen danach mit einem feuchten Tuch ab, läßt ihn wenigstens 10 Min. auf der Waage stehen, wägt und berechnet das Natrium mit dem Faktor 0,01495.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendbarkeit. Bei reinen Natriumchloridlösungen liefert die Methode nach BARBER und KOLTHOFF für Natriummengen entsprechend 0,003 bis 0,02 g Natriumchlorid Werte, deren Fehler unterhalb 0,5% liegt. Auch im Laboratorium FRESSENIUS wurden mit etwa 10 mg Natrium nur Fehler von einigen Promillen erhalten. KOLTHOFF und LINGANE bestätigen für 4 mg Natrium und mehr die Fehlergrenze von 0,5%, sie fanden aber für 1,6 mg Natrium Fehler von 2 bis 3%. Die Genauigkeit der Methode für 2 mg Natrium bestätigen auch KIRK und CRAIG; mit 0,05 und 0,06 mg Natrium waren ihre (ohne Temperaturkontrolle erhaltenen) Ergebnisse im allgemeinen zu niedrig, und zwar um 5 bis 25%. Mit einer im wesentlichen nur hinsichtlich des Technischen abgeänderten Methode erhielten BUTLER und TUTHILL für 0,4 bis 4 mg Natrium Fehler von 1 bis 2% (s. S. 51, Bem. VII).

Die Methode ist *weitgehend spezifisch* für Natrium. Kalium stört jedoch in stärkerem Maße als bei der Magnesiummethode von CALEY (s. S. 28; vgl. auch S. 26); Gleiches gilt offenbar auch für Calcium:

Nach BARBER und KOLTHOFF ist die maximal zulässige Konzentration an Kalium 25 mg in 1 cm³; im Laboratorium FRESSENIUS sind jedoch bereits mit 25 mg Kalium neben 5 mg Natrium beträchtliche Überwerte erhalten worden. Entsprechend gibt SALIT an, daß die Anzahl der Kaliumäquivalente geringer sein muß als die der Natriumäquivalente; zu einem ähnlichen Schluß sind GALL und HEINIG gekommen. Kaliummengen, die die vorhandene Menge Natrium wesentlich übersteigen, sind also unbedingt vor der Natriumfällung zu beseitigen (Näheres findet sich in Bem. VI). Noch mehr als Kalium stört Lithium, dessen isomorphes Salz gleicher Zusammensetzung mit dem Natriumsalz feste Lösungen bildet (INSLEY und GLAZE), während Caesium und Rubidium in Mengen von 0,1 g in 1 cm³ ohne Einfluß sind, so daß Natrium unmittelbar in Caesium- und Rubidiumverbindungen bestimmt werden kann. Ammoniumsalze können auch in größerer Konzentration (etwa 1 g in 1 cm³ neben 10 mg Natrium) zugegen sein. (Hinsichtlich der abweichenden Angaben von WIGGINS und WOOD vgl. S. 58.)

Bei der Bestimmung von etwa 0,01 g Natriumchlorid in 1 cm³ Lösung bei Anwesenheit von 0,178 g MgSO₄, 0,825 g CaCl₂ · 6 H₂O bzw. 0,200 g Ba(NO₃)₂ haben BARBER und KOLTHOFF keine Änderung der Genauigkeit der Methode beobachtet. Die Versuche von MILLER und TRAVES haben jedoch ergeben, daß die Anwesenheit von Calciumchlorid mehr oder weniger große Überwerte veranlaßt, daß z. B. 0,12 g CaCl₂ · 6 H₂O bei der Bestimmung von 10 mg Natriumchlorid in 1 cm³ Lösung einen Fehler von etwa +1% bewirken, bei der Bestimmung

von 5 mg Natriumchlorid einen solchen von +2 bis +3%; entsprechend beträgt der für 10 mg Natriumchlorid in 10 cm³ Lösung neben 5 g CaCl₂ · 6 H₂O erhaltene Fehler +6 bis +8% (vgl. hierzu Bem. VI). In Gegenwart von *Barium* muß natürlich auf einen etwaigen Gehalt des Fällungsmittels an Sulfat geachtet werden. *Strontium* ist zuvor zu beseitigen. Da *Aluminium* nicht stört, kann man diese Methode ebenso wie die Natriummagnesiumuranylacetatmethode zur Bestimmung von Natrium in Aluminium anwenden (s. BRIDGES und LEE, S. 54, Bem. VIII d). Weitere Angaben über den Einfluß fremder Stoffe finden sich in Bem. VI.

CULLEN und WILKINS haben für die Natriumbestimmung in 4 bis 6 g menschlichem Gewebe nach dessen Zerstörung und Beseitigung des Phosphates durch Zusatz von etwas Calciumhydroxyd einen Fehler von -3% erhalten. Über die Abänderung der Arbeitsweise für physiologische Untersuchungen durch BUTLER und TUTTILL vgl. Bem. VII. Zur Natriumbestimmung in Bodenauszügen wurde die Methode von WILLIAMS, zur raschen Natriumbestimmung in Soda-Kalk-Gläsern von GLAZE und zur Analyse von Eiern von GROSSFELD und WALTER angewendet.

Der von BONNEAU beobachtete konstante Überwert der Ergebnisse von etwa 2% ist offenbar auf einen Natriumgehalt eines seiner Reagenzien zurückzuführen. Bei der Häufigkeit des Vorkommens von Natrium ist auf solche Verunreinigungen ganz besonders zu achten; sie werden am sichersten durch einen blinden Versuch bestimmt.

II. Als Fällungsmittel wird bei der Zinktripelacetatabscheidung auch das ursprünglich von KOLTHOFF (a) für den Nachweis von Natrium angegebene verwendet, bei dem die Lösungen (1) und (2) (S. 47) auf ein Gesamtgewicht von 50 g anstatt auf 65 g mit Wasser verdünnt werden (BARRENSCHEEN und MESSINER, s. auch S. 66, Bem. III). Bei MALJAROW und JUDENITSCH enthält jede Lösung im ganzen 50 cm³ Wasser, und McCANCE und SHIPP sowie RUSZNYÁK und HATZ (s. S. 59) lösen die angegebenen Mengen der Acetate in je 50 cm³ Essigsäure von 4 bzw. 2 Vol.-%; ähnlich ist auch das Reagens von STEENKAMP zusammengesetzt. SALIT (s. S. 65) verdünnt im Gegensatz zu BARBER und KOLTHOFF auf ein Volumen von 65 cm³ anstatt auf ein Gewicht von 65 g, während DOBBINS und BYRD (s. S. 62) sowie WEINBACH (s. S. 62) vor allem wesentlich größere Mengen Essigsäure zusetzen. Alle diese Zinkuranylacetatlösungen, mit Ausnahme derjenigen von DOBBINS und BYRD, werden allerdings für die Fällung aus alkoholisch-wäßriger Lösung angewendet (vgl. Bem. III).

III. Fällungsbedingungen (s. hierzu S. 31, Bem. III). Das Fällungsmittel soll nicht längs der Gefäßwand zugegeben werden, da dabei leicht Zinkuranylacetat auskristallisiert (GALL und HEINIG). Das weiterhin vorgeschriebene Umrühren bzw. Umschütteln der Lösung ist besonders bei kleinen Natriummengen genügend lange fortzusetzen. Auf den *Temperatureinfluß* weist HALD nachdrücklich hin; wird kein Wasserbad zum Einhalten einer bestimmten Temperatur verwendet, so soll der Arbeitsplatz so gewählt werden, daß er möglichst gleichmäßige Temperatur hat. HALD empfiehlt außerdem, neben jedem Versuch eine Bestimmung mit einer Lösung bekannten Natriumchloridgehaltes unter gleichen Bedingungen auszuführen. Eine Fällungstemperatur von 0° verwenden bei auch sonst etwas abweichenden Bedingungen (s. Bem. II und Folgendes) McCANCE und SHIPP (s. S. 64), DOBBINS und BYRD (s. S. 61) sowie RUSZNYÁK und HATZ (s. S. 59).

Wie bereits erwähnt, fällen fast alle in Bem. II genannten Bearbeiter der Methode das Natrium aus *alkoholisch-wäßriger* Lösung, um dadurch die Löslichkeit des Zinktripelsalzes zu erniedrigen. Der Hauptvorteil dieser Arbeitsweise scheint zu sein, daß man dabei mit weniger Uranylsalz auskommt; denn hinsichtlich der Abscheidung sehr kleiner Natriummengen (die kleinste Menge, 0,02 mg, bestimmen McCANCE und SHIPP) führen diese Methoden nicht viel weiter als das Verfahren von KOLTHOFF und LINGANE (noch für 0,08 mg brauchbar; s. S. 57).

Es ist darauf zu achten, daß keine Stoffe in der Lösung sind, die auf Zusatz von Alkohol ausfallen (vgl. S. 40).

Die Fällung unter Zusatz von Alkohol ist zuerst von KOLTHOFF (a) für den Natriumnachweis vorgeschlagen worden; er gibt zu 1 Teil Lösung 1 Teil Reagens (vgl. Bem. II) und 1 Teil 96%igen Alkohol. Bei der Verwendung einer solchen Methode muß vor allem darauf geachtet werden, daß aus einem mit dem Tripelacetat gesättigten Reagens (das ja offenbar ausschließlich angewendet wird) auf Zusatz von Alkohol ein Teil des Salzes ausfällt und daß damit auch zu rechnen ist, wenn das Volumverhältnis zwischen Lösung, Reagens und Alkohol nicht in geeigneter Weise gewählt wird (s. z. B. McCANCE und SHIPP). Da das geeignete Verhältnis bisher nicht systematisch ermittelt worden ist, findet man sehr verschiedene Angaben: McCANCE und SHIPP sowie RUSZNYÁK und HATZ versetzen das Reagens unmittelbar mit dem gleichen Volumen von absolutem bzw. 96%igem Alkohol und lassen die Lösung außerdem noch bei 0° auskristallisieren, da sie 0° auch als Fällungstemperatur wählen; sie verwenden dann auf 3 cm³ (= 0,01 bis 0,4 mg Na) 4 cm³ Reagens bzw. auf 1 cm³ Lösung (= 0,2 bis 4,0 mg Na) 7 cm³ Reagens. (Vgl. auch ŞUMULEANU und BOTEZATU, S. 67.) Im übrigen werden folgende Mengenverhältnisse angegeben:

	cm ³ Lösung	cm ³ Reagens	cm ³ Alkohol
BARRENSCHEEN und MESSINER (0,05 bis 0,2 mg Na) s. S. 66	1	2	3 (96%)
STEENKAMP (0,18 mg Na)	1	2	3 (absolut)
SALIT (0,05 bis 0,5 mg Na) s. S. 65	2	6	2,1 (absolut)

Über die Zusammensetzung der Reagenzien vgl. Bem. II. MALJAROW und JUDE-NITSCH geben zu einigen Kubikzentimetern Lösung das gleiche Volumen 95%igen Alkohols und fügen für je 1 mg Natrium 1,2 cm³ Reagens hinzu.

IV. Filtrieren und Auswaschen. Bei Verwendung von Jenaer Glasfiltertiegeln G 3 ist es ratsam, die Filterplatte noch mit einer dünnen Schicht Asbest abzudichten, da sonst leicht Verluste eintreten (MILLER und TRAVES). Die Reinigung der Tiegel geschieht zweckmäßig mit viel heißem Wasser unter Nachspülen mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther. SJOLLEMA und DIENSKE sowie SALIT (s. S. 65, Bem. Vb) u. a. trennen den Niederschlag durch Zentrifugieren von der Lösung ab. Den zum *Auswaschen* des Niederschlages erforderlichen 95%igen Alkohol soll man nach HALD nicht früher als 1/2 Std. vor dem Gebrauch durch Schütteln mit gefällttem Natriumtripelsalz sättigen, da sich in der gesättigten Lösung nach längerem Stehen ein schleimiger, gelber Niederschlag bildet. Beim Auswaschen mit reinem 95%igen Alkohol erhielt KOLTHOFF (b) Fehler bis zu —1%. Anstatt der alkoholischen Waschflüssigkeit kann man auch eine gesättigte Lösung von Natriumtripelacetat in Eisessig verwenden (GALL und HEINIG; SALIT); dies ist insbesondere von Vorteil, wenn der Niederschlag nicht gewichtsanalytisch, sondern volumetrisch oder colorimetrisch bestimmt werden soll. Den zum Nachwaschen empfohlenen Äther ersetzen BRIDGES und LEE durch Aceton.

V. Das Trocknen wird vereinzelt auch bei höherer Temperatur ausgeführt, z. B. bei 100° von BONNEAU, bei 105° von BRIDGES und LEE und bei 40° von MILLER und TRAVES (s. hierzu S. 27). Im Laboratorium FRESSENIUS wurde beobachtet, daß ein lufttrocken gewogener Niederschlag von einigen Zehntelgrammen bei anschließendem kurzen Trocknen bei 105° nur um einige Zehntelmilligramme an Gewicht verlor.

VI. Störungen durch fremde Stoffe. Wie bei der Magnesiumuranylacetatmethode stören außer den bereits in Bem. I genannten Kationen Kalium, Lithium, Strontium von den Anionen in erster Linie *Phosphat*-Ionen und daher auch *Arsenat*-Ionen; sie müssen vor der Natriumbestimmung ausgefällt werden. In Gegenwart

von Kalium sind auch *Sulfat*-Ionen von Einfluß auf das Ergebnis, da dann Kaliumsulfat durch das Reagens ausgefällt wird; Sulfat-Ionen können leicht mittels Bariumchlorides entfernt werden. Weiterhin dürfen *organische Säuren*, wie Weinsäure oder Oxalsäure nicht in größerer Menge zugegen sein, auch *Eiweiß* muß zuvor ausgefällt werden; meist wird dazu Trichloressigsäure verwendet (s. S. 65, 66 und auch 52). Kleine Mengen organischer Substanzen stören nicht (BUTLER und TUTHILL). Vgl. im übrigen S. 32f., Bem. VI.

Hinsichtlich der Beseitigung der Kalium-, Lithium- und Phosphat-Ionen ist folgendes zu sagen:

Die Abtrennung des *Kaliums* geschieht im allgemeinen in Form von *Kaliumperchlorat*; sie braucht nicht quantitativ zu sein. BARBER und KOLTHOFF bestimmen kleine Mengen von Natrium im Kaliumchlorid nach Fällen des Kaliums mit einer Lösung von Ammoniumperchlorat in 72%igem Alkohol (s. Bem. VIIIa). BUTLER und TUTHILL fällen mit wäßriger gesättigter Ammoniumperchloratlösung. Der Überschuß an Ammoniumperchlorat braucht danach nicht beseitigt zu werden. Die Abtrennung des Kaliums als *Hydrotartrat*, von der SJOLLEMA und DIENSKÉ Gebrauch machen, hat vor allem den Nachteil, daß das überschüssige Tartrat bei der Natriumfällung stört. Hat man das Kalium zum Zwecke seiner quantitativen Bestimmung als *Kaliumplatinchlorid* abgeschieden, so beseitigt man aus der dann vorliegenden Natriumplatinchloridlösung bei möglichst niedriger Temperatur (zur Vermeidung der Abscheidung von Platin) den Alkohol und verwendet die so erhaltene Lösung unmittelbar zur Natriumbestimmung (HALD). MALJAROW und JUDENITSCH lösen einen in Gegenwart störender Mengen Kalium erhaltenen Tripelacetatniederschlag in Essigsäure, engen die Lösung ein und wiederholen die Fällung.

Lithium kann durch Extraktion der Alkalichloride mit einem Gemisch von Alkohol und Äther nach der Methode von PALKIN¹ abgetrennt werden unter der Voraussetzung, daß keine Sulfat-Ionen zugegen sind. Bei der Bestimmung von geringen Mengen von Natrium in Lithiumverbindungen ziehen BARBER und KOLTHOFF jedoch die Abscheidung als Lithiumfluorid vor (s. Bem. VIIIc).

Zur Abtrennung der *Phosphat*-Ionen verwendet man im allgemeinen Calciumhydroxyd. BARBER und KOLTHOFF fällen die kalte Lösung mit Magnesiummischung in Gegenwart eines Überschusses von Ammoniak. Eine alkoholische Zinkacetatlösung verwenden BARRENSCHEEN und MESSINER und danach auch McCANCE und SHIPP sowie RUSZNYÁK und HATZ. Im Filtrat kann nach dem Einengen unmittelbar das Natrium gefällt werden. Hinsichtlich weiterer Angaben vgl. S. 32f., Bem. VI.

Die durch größere Mengen von *Calciumchlorid* veranlaßten Überwerte vermeidet man zweckmäßig dadurch, daß man die Tripelacetatfällung 2mal ausführt. MILLER und TRAVES lösen dazu den zunächst erhaltenen Niederschlag (zum Auswaschen genügt hier eine kleinere Menge Alkohol als üblich und das Nachwaschen mit Äther ist nicht erforderlich) in 10 cm³ 1 n Salzsäure, dampfen die Lösung auf 2 cm³ ein und arbeiten nochmals nach der Vorschrift (s. auch Bem. VIIIb).

VII. Arbeitsvorschrift von BUTLER und TUTHILL. In den Boden eines durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigten und genau gewogenen Jenaer Glasfiltertiegels (1 G 4) von 30 cm³ Fassungsvermögen wird von unten ein fester Gummistopfen gesteckt, so daß der Tiegel auf diesem steht. Dann werden in den Tiegel etwa 20 cm³ des nach vorherigem wiederholten Umschütteln frisch filtrierten Reagens pipettiert und dazu 2 cm³ der zu untersuchenden Natriumlösung gegeben. Man rührt mit einem kleinen Glasstab, bis ein Niederschlag erscheint und noch einige Minuten länger (ungenügendes Rühren kann bei kleinen Natriummengen um 2 bis 5% zu niedrige Werte veranlassen!), spült den Stab beim Herausnehmen mit 3 bis 5 cm³ Reagens ab und läßt den mit Uhrglas bedeckten Tiegel 1 Std. lang bei

¹ S. PALKIN: Am. Soc. 38, 2326 (1916).

möglichst konstanter Raumtemperatur stehen. Dann wird der Gummistopfen entfernt und die Lösung abgesaugt. Das Auswaschen geschieht mit fünf 2 cm³-Anteilen von 95%igem, mit Tripelacetat gesättigtem (frisch filtriertem!) Alkohol. Dabei sind sorgfältig die Wände des Tiegels abzuspülen; durch Verzögerung des Waschens wird letzteres erschwert. Das Nachwaschen geschieht mit zwei 5 cm³-Anteilen von Äther. Nachdem man den Niederschlag völlig trocken gesaugt hat, setzt man den Tiegel $\frac{1}{2}$ Std. in einen Exsiccator mit Calciumchlorid und wägt ihn danach. Durch blinde Versuche mit einem der angewendeten Menge Lösung entsprechenden Volumen Wasser und allen erforderlichen Reagenzien ermittelt man den Natriumgehalt der letzteren und zieht ihn von der Auswage ab (BUTLER und TUTHILL fanden dafür 0,0015 bis 0,0002 g).

Bemerkungen. BUTLER und TUTHILL haben diese handliche Methode zur *Bestimmung von Natrium in physiologischem Material* ausgearbeitet. Zur Prüfung der Arbeitsweise sind sie daher von einer Lösung ausgegangen, die in 100 cm³ folgende Mengen Salz enthielt:

9 Milliäquivalente	= 0,526 g NaCl
21,6 „	= 2,94 g KH ₂ PO ₄
1 Milliäquivalent	= 0,11 g CaCl ₂
4 Milliäquivalente	= 0,99 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O.

Die *Genauigkeit* der Methode hat sich so für Auswagen von 0,027 bis 0,28 g (entsprechend 0,4 bis 4 mg Natrium) zu 1 bis 2% ergeben. Die Fehler sind offenbar etwas abhängig von der Größe der Auswage, denn sie betragen + 1% für 0,28 g, —0,3% für 0,09 g und —2% für 0,027 g. (Eine kleine Gewichtszunahme von 0,2 bis 0,5 mg ist zurückzuführen auf etwas aus dem Alkohol im Niederschlag zurückgebliebenes Tripelsalz.)

Infolge des begrenzten Fassungsraumes des Tiegels ist die angegebene Arbeitsweise beschränkt auf maximal etwa 20 mg Natrium; mit Rücksicht auf das Auswaschen der Niederschläge ist es jedoch zweckmäßig, nicht mehr als 10 mg Natrium anzuwenden; als untere Grenze soll, wenn möglich, etwa 1 mg eingehalten werden.

Die *Natriumbestimmung in Urin* mit gewöhnlichem Natriumgehalt kann unmittelbar ausgeführt werden, nachdem durch Zusatz von wenig gepulvertem Calciumhydroxyd (0,2 g zu 6 cm³) in Gegenwart von Phenolphthalein das Phosphat beseitigt worden ist. Etwa vorhandenes Eiweiß ist vor der Phosphatabscheidung mit etwas festem QuecksilberII-chlorid vollständig auszufällen. Ist der Natriumgehalt des Urins nur klein, so daß man von mehr Material ausgehen und dieses entsprechend einengen muß, dann ist bei Anwendung von über 10 cm³ das vorhandene Kalium weitgehend auszufällen (s. Bem. VI); in diesem Fall ist auch Veraschen des Materials zu Beginn der Untersuchung erforderlich. Bei anderem biologischen Material ist in ähnlicher Weise zu arbeiten.

Nach SALIT ist die Methode für die von BUTLER und TUTHILL angegebenen Natriummengen befriedigend, nicht dagegen für kleinere Mengen. HALD verwendete die angegebene Arbeitsweise zur direkten *Bestimmung von Natrium in Natriumplatinchloridlösungen*. Sie bestätigt ebenfalls die angegebene Genauigkeit. Hinsichtlich der Abhängigkeit der Ergebnisse von Temperaturänderungen vgl. Bem. III.

VIII. Arbeitsvorschriften für die Natriumbestimmung in besonderen Fällen.
a) Bestimmung von Natrium in Kaliumsalzen nach BARBER und KOLTHOFF. Zu 1 g Kaliumchlorid, gelöst in 5 cm³ Wasser, gibt man eine heiße Lösung von 2 g Ammoniumperchlorat in 3 cm³ Wasser und 25 cm³ 95%igem Alkohol. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird filtriert und der Niederschlag 5mal sorgfältig mit 2 cm³-Anteilen von 95%igem Alkohol gewaschen. Man dampft das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 1 cm³ Wasser auf und fällt das Natrium mit 10 cm³ des Zinkuranylacetatreagenses nach der S. 47 gegebenen Vorschrift. Enthält das Kalium mehr als 10 mg Natrium, so ist es ratsam, den Rückstand mit mehr Wasser aufzunehmen und nur einen Teil der Lösung weiter zu verarbeiten oder von weniger Kaliumsalz auszugehen. Auf diese Weise kann noch 0,1% Natrium mit einer Genauigkeit von etwa 1 bis 2% bestimmt werden.

b) Bestimmung von Natrium neben größeren Mengen Calcium nach MILLER und TRAVES. Zur Bestimmung von *Natrium in Silicaten* wird die mit Hilfe des Aufschlusses nach LAWRENCE SMITH erhaltene wäßrige Lösung mit etwas Salzsäure angesäuert und genau auf 250 cm³ aufgefüllt. 25 bis 50 cm³ genügen für die Natriumbestimmung; die übrige Lösung dient zur Bestimmung von Kalium (vgl. K, § 3, S. 136). Aus dem zur Ermittlung des Natriumgehaltes bestimmten Anteil wird — durch Eindampfen in einer Platinschale — die Salzsäure beseitigt und der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst. Das Volumen der zu fällenden Lösung soll 1 cm³ betragen. Der zunächst nach der S. 47 gegebenen Vorschrift nach Istündigem Stehen erhaltene Niederschlag ist nochmals aufzulösen und die Fällung in gleicher Weise zu wiederholen (vgl. S. 51, Bem. VI). Es sind hier etwa 0,5 bis 10 mg Natriumchlorid in Gegenwart von 0,12 bzw. 0,24 g CaCl₂ · 6 H₂O, höchstens etwa 22 mg Kaliumchlorid und einer Spur Sulfat zu bestimmen.

Liegen neben Natriumchlorid noch größere Mengen von Calciumchlorid vor, wie es insbesondere bei dem Analysengang zur *Bestimmung des Natriumgehaltes von reinem Calciumcarbonat* der Fall ist, so ist bei der Zinktripelacetatfällung in verstärktem Maße eine 2fache Fällung erforderlich (s. dagegen die Methode von CALEY, S. 44). Da außerdem die große Menge Calciumchlorid auf die Abscheidung kleiner Natriummengen verzögernd wirkt, setzen MILLER und TRAVES eine bekannte Menge Natriumchlorid zu; sie erreichen damit, daß die Abscheidung in 1 Std. vollständig ist. Bei einer Einwage von 5 g Calciumcarbonat wurden so unter Zusatz von 10 mg Natriumchlorid noch 0,6 mg Natriumchlorid, entsprechend 0,005% Natrium, bestimmt. Das Ergebnis ist praktisch dasselbe, wenn man einen blinden Versuch ausführt, bei dem das Calciumcarbonat in gleicher Weise wie bei der Silicatanalyse behandelt und der gesamte wäßrige Auszug unter Zusatz von 10 mg Natriumchlorid für die Natriumbestimmung verwendet wird.

c) Bestimmung von Natrium in Gegenwart von Lithium nach BARBER und KOLTHOFF. Man löst nicht mehr als 0,1 g Salz in 10 cm³ Wasser und 5 cm³ 95%igem Alkohol und fällt danach das Lithium durch Zugabe von 5 cm³ 10%iger ammoniakalischer Ammoniumfluoridlösung. Nach mindestens 20stündigem Stehen filtriert man das Lithiumfluorid in einen Glasfiliertiegel ab und wäscht es 5mal mit 2 cm³-Anteilen von 50%igem Alkohol, der 0,5% der ammoniakalischen Ammoniumfluoridlösung enthält. Filtrat und Waschwasser werden sorgfältig im Platintiegel eingengt; der Rückstand wird noch 3mal mit 5 cm³-Anteilen einer 25%igen Salzsäure abgedampft. Man führt ihn dann mit Wasser in ein Wägegglas von bekanntem Gewicht über, dampft die Lösung auf 2 bis 5 cm³ ein, wägt sie nach dem Abkühlen und wägt davon einen bestimmten Teil für die Natriumfällung ab, die nach der S. 47 gegebenen Arbeitsvorschrift auszuführen ist. Sind Natriummengen von 1,5% oder weniger in Lithiumsalzen zu bestimmen, so kann man von 0,5 g Salz ausgehen und schließlich den Rückstand mit 2 cm³ Wasser aufnehmen und mit 20 cm³ Reagens fällen.

Bemerkungen. Die Ergebnisse von BARBER und KOLTHOFF zeigen für den Fall, daß Lithiumchlorid und Natriumchlorid in etwa gleichen Mengen vorliegen, nur einige Promille Fehler. Sind nur 1 bis 2% Natriumchlorid im Lithiumchlorid enthalten, so ist der Fehler etwa $\pm 2\%$. Bei der Lithiumfluoridfällung sollen 20 cm³ der Gesamtlösung neben 100 mg Natriumchlorid nicht mehr als 100 mg Lithiumchlorid enthalten; anderenfalls reißt der Niederschlag Natriumsalz mit. Bei der Bestimmung von einigen Milligrammen Natriumchlorid in Lithiumsalzen können jedoch 0,3 bis 0,4 g Lithiumchlorid zugegen sein. Die angegebene Alkoholkonzentration muß möglichst eingehalten werden, da eine höhere Konzentration das Mit-ausfallen von Natriumsalz mit dem Lithiumfluorid begünstigt, während bei zu kleiner Konzentration die Lithiumfällung unvollständig ist. Das Abdampfen des Filtrates mit Salzsäure hat sich als nötig erwiesen zur Beseitigung des überschüssigen

Ammoniumfluorides, das die Natriumfällung stören würde. — Alle erforderlichen Reagenzien sind — wie stets bei diesen Natriumbestimmungen — auf einen etwaigen Natriumgehalt zu prüfen.

d) Bestimmung von Natrium neben großen Mengen Aluminium. Zur Bestimmung von Natrium *in metallischem Aluminium* lösen BRIDGES und LEE 1 g der Probe in möglichst wenig Salzsäure (1:1), filtrieren die Lösung und dampfen sie auf 5 cm³ ein. Sie geben dazu 100 cm³ Zinkuranylacetatlösung (nach BARBER und KOLTHOFF), rühren 45 Min. lang mit einem mechanischen Rührer und lassen die Fällung über Nacht stehen. Nach dem Filtrieren durch einen Filtertiegel waschen sie nacheinander mit Reagens, 2mal mit Äthylalkohol und 6mal mit Aceton, trocknen den Niederschlag 30 Min. bei 105° und wägen ihn. Parallel zu der Bestimmung machen sie stets einen blinden Versuch. Die Ergebnisse sind befriedigend. Es wurden auf diese Weise bis zu 0,0016% Natrium in Aluminium bestimmt, dabei wurden die Auswagen durch oxydimetrische Titration geprüft. (Vgl. die ganz ähnliche Magnesiumtripelacetatmethode von CALEY, S. 43, Bem. VIIIc.)

Nach einer ähnlichen Methode bestimmen CHURCHILL, BRIDGES und MILLER kleine Mengen Natrium *in geglühtem Aluminiumoxyd*; anstatt den Niederschlag zu wägen, ermitteln sie jedoch seine Menge maßanalytisch: Das Material wird mit Ammoniumfluorid aufgeschlossen, der nach weitgehendem Abrauchen erhaltene Rückstand mit Hilfe von Schwefelsäure in Sulfate übergeführt; diese werden nach dem Glühen bei dunkler Rotglut durch Erhitzen mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure (bei 1 g Einwage sollen 1,5 g konzentrierte Schwefelsäure schließlich dabei zurückbleiben) zum Lösen vorbereitet. Nach Zugabe von 50 cm³ heißem Wasser wird die Lösung auf 7 cm³ eingengt und kalt mit 70 cm³ Zinkuranylacetatreagens versetzt. Die Fällung bleibt vor der Filtration mindestens 1/2 Std. stehen. Das Auswaschen geschieht wie bei BRIDGES und LEE nacheinander mit Reagens, 95%igem Alkohol und Aceton. Um letzteres zu beseitigen, genügt gutes Absaugen oder kurzes Erhitzen auf 105°. Danach wird der (auf ein mit Papierbrei gedichtetes Filter abgesaugte) Niederschlag mit heißem Wasser gelöst und nach Reduktion des 6wertigen Urans mittels einer Aluminiumspirale titrimetrisch mit Permanganatlösung bestimmt (s. S. 58). Natriumgehalte von 0,4 bis 0,7% lassen sich auf diese Weise auf durchschnittlich 1 bis 2 Einheiten der 2. Dezimale genau ermitteln; auch 0,06% sind noch auf 0,01 genau bestimmbar. Die Einwage soll nicht mehr als 10 mg Natriumoxyd enthalten. Es ist auch hier stets ein Parallelversuch mit den Reagenzien allein auszuführen.

B. Maßanalytische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Natriummagnesium- bzw. Natriumzinkuranylacetat.

Vorbemerkung. Man legt der maßanalytischen Bestimmung meistens die Reduzierbarkeit des im Uranyl-Ion 6wertigen Urans zu 4wertigem Uran zugrunde und titriert letzteres mit einem geeigneten Oxydationsmittel. Diese Arbeitsweise wurde zuerst von NAU angegeben und später von KAHANE und besonders von GALL und HEINIG sowie von FURMAN, CALEY und SCHOONOVER eingehender geprüft. Sie ist in gleicher Weise sowohl für das Magnesium- als auch für das Zinktripelacetat brauchbar. Gleiches gilt für die von CALEY (c) sowie von RUSZNYÁK und HATZ vorgeschlagene Bestimmung des in dem Niederschlag vorhandenen Urans mittels Phosphatlösung. Dagegen ist die von LANG und MÜCK angegebene *jodometrische* Titration nur auf das Zinksalz anwendbar. Ob die *acidimetrischen* Arbeitsweisen von DOBBINS und BYRD und von WEINBACH auf das Magnesiumsalz anwendbar sind, ist noch nicht geprüft worden.

Die maßanalytische Bestimmung des abgeschiedenen Tripelacetates ist zweckmäßig beim Vorliegen sehr kleiner Niederschlagsmengen, bei denen der Wäge-

fehler ohne Benutzung einer Mikrowaage verhältnismäßig groß wird, und unter Umständen bei der Ausführung von Serienanalysen. Sie bietet weiterhin (ebenso wie die colorimetrischen Methoden) den Vorteil, daß die Bestimmung unabhängig wird von dem etwas wechselnden Wassergehalt der Tripelacetate sowie besonders von etwaigen nicht mit dem Tripelacetat auflösbaren oder mit der gewählten Methode nicht titrierbaren Verunreinigungen der Niederschläge; so ist z. B. auch Uranylphosphat in Wasser schwer löslich (s. allerdings S. 34) und etwa gelöstes Salz wird bei der Phosphattitration nicht mittitriert. Vgl. auch S. 61, Bem. I.

1. Oxydimetrische Bestimmung des in den Tripelacetaten enthaltenen Urans.

Die Voraussetzung für diese Bestimmungsmethode (sowie auch für die unter 2. angegebene), das konstante Gewichtsverhältnis von Natrium und Uran in den Niederschlägen, ist weitgehend erfüllt (s. hierzu S. 32, Bem. IV). Dabei ist es von ganz besonderem Vorteil, daß *auf 1 Atom Natrium 3 Atome Uran, also 6 Äquivalente Oxydationsmittel* kommen. *Bei der Ausführung ist vor allem darauf zu achten, daß das Uran vor der Titration ausschließlich in der 4wertigen Stufe vorliegt, daß insbesondere infolge zu weitgehender Reduktion entstandenes 3wertiges Uran nicht mehr zugegen ist.* Die verschiedenen Arbeitsweisen unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der Reduktion und das zur Titration angewendete Oxydationsmittel.

Arbeitsvorschrift nach GALL und HEINIG. Das nach der Arbeitsvorschrift S. 47 abgeschiedene Zinktripelacetat wird, nachdem man es mit Hilfe von kleinen Mengen Reagens vollständig in den Filtertiegel gebracht hat, mit 20 bis 30 cm³ mit dem Niederschlag gesättigtem Eisessig (der kein Permanganat verbrauchen darf!) ausgewaschen. Man saugt danach einige Minuten Luft durch den Tiegel, löst das Tripelacetat in 30 bis 50 cm³ 5 n Schwefelsäure und spült mit Wasser nach. Zur Reduktion des Urans gibt man die Lösung durch eine 6 cm hohe Schicht von elektrolytisch abgeschiedenen Cadmiumkrystallen, die mit schwefelsäurehaltigem Wasser vorgewaschen worden sind (Näheres s. unter den Bestimmungsmethoden für Eisen). Man läßt dabei die abtropfende reduzierte Lösung nochmals durch ein Filter laufen, um etwa aus dem Reduktor mitgerissenen feinen Metallstaub, der sich nach längerem Gebrauch bildet und nicht immer vollständig von dem unter dem Cadmium befindlichen Glaswollestopfen zurückgehalten wird, aus der Lösung zu beseitigen und zugleich auch die letzten Spuren von UranIII-salz durch den Luftsauerstoff in UranIV-salz überzuführen. Nachdem man den Reduktor mit schwefelsäurehaltigem Wasser nachgespült hat, titriert man die hellgrüne UranIV-salzlösung mit 0,1 n Permanganatlösung bis zur gelbbraunen Umschlagsfarbe. 0,1 cm³ 0,1 n Maßflüssigkeit entspricht 0,038 mg Natrium.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Bei den Ergebnissen, die GALL und HEINIG mit dieser Methode für sehr genau abgewogene Mengen von etwa 0,01 bis 0,06 g Natriumchlorid, entsprechend etwa *4 bis 20 mg Natrium*, erhalten haben, betragen die Fehler im Mittel —0,4 bis +0,5% (Titration mit geeichter Präzisionsbürette). Unter Verwendung einer Mikrobürette konnten sie noch *2 mg Natrium* mit 0,1 n Permanganatlösung mit einem relativen Fehler von —0,6 bis +0,7% bestimmen. Mit kleineren Mengen sind offenbar keine Versuche gemacht worden.

Den für die Erkennbarkeit des Umschlages erforderlichen kleinen Überschuß an Maßflüssigkeit kann man nötigenfalls auf die von HILLEBRAND und LUNDELL angegebene Weise ermitteln: Zu der mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung austitrierten Lösung gibt man wenige Tropfen einer 0,1 n EisenII-sulfatlösung, fügt zur Oxydation des Überschusses der letzteren 0,5 bis 1 g Ammoniumpersulfat hinzu, rührt 1 Min. lang um und titriert mit Permanganatlösung auf den ursprünglichen Endpunkt.

II. Hinsichtlich der Reduktion des Urans sei hier nur erwähnt, daß bei Verwendung von Cadmium als Reduktionsmittel bei Luftausschluß bis zu 3% 3wertiges Uran gebildet werden können. Bei Luftzutritt erfolgt rasch Oxydation zu

UranIV-salz (s. auch Bem. III). Die weitere Oxydation des 4wertigen Uran-Ions durch Luftsauerstoff geschieht um so langsamer, je höher die Schwefelsäurekonzentration der Lösung ist: bei Zimmertemperatur erhält man z. B. mit 0,012 n UranIV-salzlösung bei 0,1 n Säurekonzentration um 5%, bei 0,5 n Säurekonzentration um 0,7% zu niedrige Uranwerte, wenn zuvor 1 Std. lang Luft durch die Lösung geleitet worden ist; bei 1 n Säurekonzentration ist dagegen kein Einfluß zu bemerken (GALL und HEINIG). Es ist also günstig, am Ende der Reduktion eine mindestens 1 n schwefelsaure Lösung zu haben. Bei einer 0,001 n UranIV-salzlösung, die 5% Schwefelsäure enthält, kann Istündiges Einleiten von Luft schon 1% Fehler veranlassen (KOLTHOFF und LINGANE). Sehr hohe Säurekonzentrationen sollen wegen des Auftretens anderer Störungen (insbesondere Reduktion der Schwefelsäure) vermieden werden. GALL und HEINIG machen keine näheren Angaben über die Verdünnung der Lösung vor der Titration und die infolge des notwendigen Auswaschens des Reduktors veranlaßte Verdünnung.

III. Sonstige Verfahren. Von den übrigen Arbeitsweisen sollen diejenigen von KOLTHOFF und LINGANE sowie von FURMAN, CALEY und SCHOONOVER näher angegeben werden. Bei beiden wird der mit feinkörnigem amalgamierten Zink gefüllte JONES-Reduktor verwendet. Da sich in diesem bei Luftabschluß 25 bis 40% UranIII-salz bilden können (FURMAN und SCHOONOVER), muß man vor der Titration zu dessen Oxydation kurze Zeit Luft durch die Uranlösung hindurchleiten oder man muß die Bestimmung potentiometrisch ausführen.

a) Methode von KOLTHOFF und LINGANE zur Bestimmung von Natriummengen bis zu 0,08 mg. Zur Titration wird *Kaliumdichromatlösung* verwendet in Gegenwart von Diphenylaminsulfonat als Indicator.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. 0,1 n und 0,01 n Kaliumdichromatlösung; 2%ige (0,12 n) Lösung von reinem, insbesondere von EisenII-salz freiem EisenIII-chlorid in Wasser; 0,2%ige Lösung von Bariumdiphenylaminsulfonat in Wasser oder auch 0,5%ige Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure. Für den Reduktor ist reines, eisenfreies Zink (Teilhendurchmesser etwa 5 mm)¹ mit 2 bis 3% Quecksilber zu amalgamieren.

Abscheidung und Bestimmung. Den nach der Arbeitsvorschrift S. 47 erhaltenen Niederschlag löst man — nach dem Auswaschen mit Äther — mit Schwefelsäure von 5 Vol.-% aus dem Filtertiegel, verdünnt die Lösung, wenn *mehr als 1 mg Natrium* zu bestimmen ist, mit 5%iger Schwefelsäure auf etwa 100 cm³ und gibt sie kalt durch einen Reduktor der üblichen Größe (Durchmesser etwa 2 cm, Höhe der Zinksäule etwa 20 cm), der zuvor mit 50 cm³ 5%iger Schwefelsäure ausgewaschen worden ist. Unter gelindem Saugen sollen 50 cm³ Lösung in der Minute durch den Reduktor laufen. Zur Beseitigung der letzten Uranspuren werden noch drei 30 cm³-Anteile 5%iger Schwefelsäure und danach drei 35 cm³-Anteile Wasser durch den Reduktor gegeben. Die reduzierte Lösung besitzt die für eine Mischung von 3wertigem und 4wertigem Uran charakteristische olivgrüne Farbe. Durch 5 bis 10 Min. langes Durchleiten eines raschen gewaschenen Luftstromes wird das UranIII-salz vollständig in UranIV-salz übergeführt; die Lösung nimmt dabei eine hellgrüne Farbe an. Man setzt danach 25 cm³ der 2%igen EisenIII-chloridlösung, 15 cm³ 85%ige Phosphorsäure und 10 bis 12 Tropfen Diphenylaminsulfonat-lösung hinzu (Gesamtvolumen etwa 300 cm³) und titriert langsam unter beständigem Umschütteln mit 0,1 n Dichromatlösung. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß die Maßlösung tropfenweise zugesetzt werden; die Titration ist beendet, wenn 1 Tropfen der Lösung eine tiefviolette Farbe hervorruft, die mindestens 1½ Min. bestehen bleibt. Der Farbumschlag ist sehr scharf.

Bei der Bestimmung von *weniger als 1 mg Natrium* arbeitet man besser mit einem kleineren Reduktor von 1,2 cm Durchmesser und einer Höhe der Zinksäule

¹ Das Zink soll durch ein Sieb von 20 bis 30 Maschen auf 2,54 cm gehen.

von etwa 14 cm. Man verdünnt die Lösung in diesem Falle vor der Reduktion nur auf 20 bis 25 cm³ und verwendet zum Nachwaschen sieben 5 cm³-Anteile von 5%iger Schwefelsäure und drei 5 cm³-Anteile Wasser. Die zu titrierende Lösung, die ein Volumen von nahezu 100 cm³ hat, wird nach Beseitigung des 3wertigen Urans mit 5 Tropfen Indicator versetzt und mit 0,01 n Dichromatlösung titriert. Als Indicatorkorrektur sind von der verbrauchten Menge 0,01 n Maßlösung für 0,25 cm³ der Indicatorlösung 0,15 cm³ abzuziehen.

Bemerkungen. *I. Genauigkeit.* Bei 4 mg Natrium erhielten KOLTHOFF und LINGANE eine Genauigkeit von etwa 1%, bei 1,6 mg betrug die Fehler +2 bis 3%. Weniger als 1 mg Natrium (bis zu 0,08 mg) konnten bei Verwendung von 0,01 n Maßlösung mit einem maximalen (negativen) Fehler von 5 bis 6 γ bestimmt werden. 25 mg Kaliumchlorid waren neben 1,6 mg Natrium in 1 cm³ Lösung ohne Einfluß, desgleichen 10 mg Kaliumchlorid neben 0,16 und 0,08 mg Natrium. Mit einer relativen Genauigkeit von einigen Prozenten kann demnach noch 1% Natrium in Kaliumchlorid bestimmt werden, wenn man 10 mg Salz in 1 cm³ löst und mit 10 cm³ Reagens fällt. (S. jedoch die gegensätzlichen Angaben auf S. 48, Bem. I.)

II. Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, daß etwa durch den Niederschlag in die Lösung kommender Alkohol Anlaß zu einem Mehrverbrauch an Maßlösung geben kann; er ist daher durch Nachwaschen mit Äther zu beseitigen. — Bei Niederschlagsmengen mit weniger als 0,5 mg Natrium saugen KOLTHOFF und LINGANE die Lösung mit Hilfe eines *Filterstäbchens* ab; das Auswaschen geschieht auch hier nacheinander mit kleinen Mengen Reagens, an Tripelacetat gesättigtem Alkohol und Äther. — Das Zinkamalgam des Reduktors ist durch blinde Versuche auf einen etwaigen Eisengehalt zu prüfen. — Der Zusatz von EisenIII-salz hat sich als notwendig erwiesen wegen des langsamen Verlaufes der Umsetzung zwischen UranIV-salz und Dichromat unter den gewählten Bedingungen. Man titriert demnach schließlich EisenII-salz. Dabei ist Diphenylaminsulfonat wegen seines schärferen Umschlages dem Diphenylamin vorzuziehen.

b) Methode von FURMAN, CALEY und SCHOONOVER. Die Titration geschieht *potentiometrisch* durch direkte Titration mit *CerIV-sulfatlösung* oder einfacher durch Rücktitration eines Überschusses davon mit EisenII-salzlösung; sie kann auch mit Hilfe von Redoxindikatoren ausgeführt werden.

Arbeitsvorschrift. Der nach der Arbeitsweise von CALEY (s. S. 28) abgeschiedene Natriummagnesiumuranylacetatniederschlag wird — nach Beseitigung des restlichen Waschkohols durch Trocknen — mit Schwefelsäure von 2 Vol.-% aus dem Tiegel herausgelöst und die Lösung unmittelbar in den Reduktor gesaugt. Die Reduktion wird in gleicher Weise wie bei KOLTHOFF und LINGANE (s. oben) ausgeführt, nur verwenden FURMAN und Mitarbeiter durchweg Schwefelsäure von 2 Vol.-%. Zur Beseitigung des entstandenen UranIII-salzes wird die Lösung 5 Min. unter Durchleiten eines schnellen Luftstromes gerührt. Die vollständige Oxydation läßt sich potentiometrisch gut an einem Potentialsprung von etwa 0,4 Volt erkennen; diese Prüfung ist jedoch nicht erforderlich. Man gibt danach eine gemessene Menge einer (auf übliche Weise) eingestellten eisenfreien CerIV-sulfatlösung hinzu, rührt die Lösung nochmals 5 Min. lang kräftig durch und titriert den Überschuß mit eingestellter EisenII-sulfatlösung zurück. Die Bestimmung des Endpunktes erfolgt potentiometrisch mit einer Platinindikatorelektrode (s. Bem. II). Es kann auch der Farbumschlag eines Redoxindicators, und zwar am besten derjenige von o-Phenanthrolin-EisenII-sulfat verwendet werden (Bem. II).

Bemerkungen. *I. Genauigkeit.* Bei der Bestimmung von 5 bis 20 mg Natrium ergaben sich mit 0,2 n CerIV-sulfatlösung meist positive Fehler von etwa 0,04 bis 0,06 mg, entsprechend einer Genauigkeit von etwa 0,5%. Es wurden dabei im ganzen 15 bis 35 cm³ CerIV-sulfatlösung zugesetzt. — Die Genannten bestimmten mit dieser Methode etwa 2% Na₂O in Feldspat nach Zersetzung der Einwaage von

etwa 0,3 g mittels Flußsäure und Schwefelsäure; der relative Fehler betrug einige Prozente. Bei der direkten Bestimmung von 5,9% Natrium in Kaliumchlorid (Einwage 0,14 g) ergab sich der relative Fehler zu 1 bis 3%.

II. Die *direkte Titration* der UranIV-salzlösung mit CerIV-sulfatlösung muß — zur Beschleunigung der Umsetzung — bei höherer Temperatur ausgeführt werden. FURMAN und Mitarbeiter titrieren potentiometrisch bei 80 bis 90° in Kohlendioxydatmosphäre (Volumen 130 bis 230 cm³). Wird dabei das UranIII-salz nicht durch Einleiten von Luft beseitigt, so hat der nach Oxydation des UranIII-salzes auftretende erste Potentialsprung als Beginn der Titration zu gelten. Nach WILLARD und YOUNG kann man auch die UranIV-salzlösung bei 50° in Gegenwart von o-Phenanthrolin-EisenII-sulfat direkt titrieren. Als Indicatoren sind außerdem Erioglaucin und Eriogrün brauchbar. Bei der Rücktitration von überschüssiger Cersalzlösung dürfen diese Indicatoren jedoch erst zugesetzt werden, nachdem die CerIV-salzfärbung beinahe vollständig verschwunden ist. — Da die Bestimmung von Uran mit Cersalzlösung durch die Anwesenheit von Chlor-Ion gestört wird, ist bei der potentiometrischen Titration darauf zu achten, daß auch durch die elektrolytische Verbindung mit der Hilfselektrode keine größere Menge von Chlor-Ionen in die Lösung kommt.

c) Methode von WIGGINS und WOOD. Die von WIGGINS und WOOD für die Bestimmung von 5 bis 30 mg Natrium angegebene Arbeitsweise, bei der die Tripelacetatlösung ähnlich wie bei KOLTHOFF und LINGANE in einem JONES-Reduktor der üblichen Größe reduziert und danach mit 0,1 n Permanganatlösung unter Anwendung der von HILLEBRAND und LUNDELL angegebenen Endpunktskorrektur (s. S. 55, Bem. I) titriert wird, dürfte praktisch kein großes Interesse haben wegen der damit verbundenen Fehler von einigen Prozenten. Die vorgeschlagenen Fällungsbedingungen: (a) 10 cm³ Lösung und 25 cm³ des von DOBBINS und BYRD (s. S. 61) angegebenen Reagenses für 5 bis 20 mg Natrium, (b) 20 cm³ Lösung und 85 cm³ desselben Reagenses für 10 bis 80 mg Natrium mit 1stündiger Wartezeit bei 15°, liegen offenbar an der Grenze der Brauchbarkeit auch für geringe Anforderungen an die Genauigkeit (vgl. S. 47f.). Dadurch ist es wahrscheinlich auch zu erklären, daß die Genannten bei der Arbeitsweise (a) eine so auffallende Wirkung fremder Ionen beobachteten: z. B. gaben bereits 0,25 g Ammoniumchlorid —4% Fehler, 1,2 g —17%; während bei einigen Zehntelgrammen Calcium- oder Magnesiumchlorid die bei der angewendeten Methode üblichen Fehler von einigen Prozenten beobachtet wurden, veranlaßte die gleichzeitige Gegenwart von etwa 0,1 g Ammoniumchlorid bereits Abweichungen von —7 bis —11% für 10 mg Natrium (vgl. hierzu S. 48, Bem. I).

d) Die übrigen, im Prinzip ähnlichen maßanalytischen Methoden betreffend sei erwähnt, daß NAU ebenso wie DI BENEDETTO und MARENZI und auch BRIDGES und LEE die Reduktion einfach durch Zugabe von metallischem Zink zur Lösung ausführen. RASEJA erhitzt die 5 Vol.-% Schwefelsäure enthaltende Lösung 3 Std. mit etwas Zinkamalgam. Vor der Titration wird die Lösung von dem restlichen Zink abfiltriert oder abgossen. KAHANE empfiehlt, Aluminiumspäne statt des Zinks zu verwenden und den im Aluminium meist vorhandenen Eisengehalt durch einen blinden Versuch zu berücksichtigen; die mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung muß mit dem Aluminium $\frac{1}{2}$ bis 1 Std. erhitzt werden. CHURCHILL, BRIDGES und MILLER (vgl. S. 54) geben einfach eine Aluminiumspirale in die Lösung und heben sie vor der Titration wieder heraus. Die Angabe von KAHANE, daß bei geeigneter Säurekonzentration keine Bildung von UranIII-salz eintritt, deckt sich mit ihren Beobachtungen. KAHANE bestätigt weiterhin den Vorschlag von SCAGLIARINI und PRATESI, metallisches Kupfer zu verwenden, als einen sehr zweckmäßigen, insbesondere wenn reinstes Kupfer (als Draht oder Blech) vorhanden ist; die Schwefelsäurekonzentration soll nicht über 10% betragen; die Reduktion geschieht wie bei Aluminium, es ist jedoch nicht erforderlich, die Lösung nach dem Erkalten von dem Kupfer abzugießen, wenn rasch genug titriert wird. Mit Kupfer reduzieren auch GRIGAUT und BOUTROUX. BLENKINSOP reduziert die salzsaure Lösung des mit 0,1 bis 12,0 mg Natrium erhaltenen Zinktripelacetatniederschlags mit einem Überschuß von TitanIII-chloridlösung und titriert letzteren mit EisenIII-salzlösung zurück unter Verwendung von Kaliumrhodanid als Indicator. Diese Methode ist nach MULWANI

und POLLARD gut brauchbar, aber zur Ausführung einer größeren Anzahl von Bestimmungen zu umständlich.

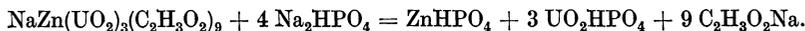
2. Titration des im Niederschlag enthaltenen Urans mit Phosphatlösung.

Obwohl die Phosphattitration des Urans nicht als besonders genaues Verfahren zu bezeichnen ist, erhält man damit bei der Natriumbestimmung in den Tripelacetaten infolge des günstigen Umrechnungsfaktors durchaus brauchbare Ergebnisse.

a) Methode von RUSZNYÁK und HATZ zur Bestimmung kleiner Mengen Natrium. Im Gegensatz zu der S. 47 angegebenen Fällungsmethode für Natriumzinkuranylacetat wird eine alkoholisch-wäßrige Zinkuranylacetatlösung verwendet und die Fällung vor der Abtrennung von der Lösung bei tiefer Temperatur stehen gelassen. *Bei der Titration wird im Überschuß zugesetztes Phosphat unter Verwendung von Cochenille als innerem Indicator mit Uranylacetat zurücktitriert.*

Arbeitsvorschrift Reagenzien. *Fällungsmittel:* 10 g reinstes Uranylacetat sowie 30 g Zinkacetat werden in 50 cm³ 4%iger bzw. 50 cm³ 2%iger Essigsäure heiß gelöst und beide Lösungen noch heiß vereinigt. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen setzt man 100 cm³ 96%igen Alkohol hinzu. Das Reagens wird zweckmäßig im Eisschrank aufbewahrt. Ein etwaiger Niederschlag ist vor Gebrauch abzufiltrieren. — *Waschflüssigkeit:* Die gesättigte alkoholische Lösung von Natriumzinkuranylacetat erhält man durch Suspension eines aus reiner Natriumchloridlösung erhaltenen Tripelacetates (nach wiederholtem Waschen auf dem Filter mit Alkohol) in 96%igem Alkohol; nach dem Absitzenlassen dekantiert oder filtriert man die klare Lösung ab. — *Indicatorlösung:* Man kocht etwa 2 g Cochenille mit 100 cm³ Wasser am Rückflußkühler 1 Std. lang, filtriert die Lösung noch heiß ab und versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit 50 cm³ 96%igem Alkohol. — *Maßflüssigkeiten:* 0,05 mol Dinatriumhydrophosphat- und 0,05 mol Uranylacetatlösung. Die Phosphatlösung kann sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch mit Hilfe einer aus reinstem Uranylacetat („pro analysi“) bereiteten Standardlösung eingestellt werden.

Abscheidung und Bestimmung. Man versetzt 1 cm³ der 0,2 bis 4,0 mg Natrium enthaltenden Lösung in einem Zentrifugenröhrchen von 15 cm³ Inhalt mit 7 cm³ Fällungsmittel, mischt die Lösung gründlich durch und läßt sie 1/2 Std. im Eisschrank stehen. Danach zentrifugiert man, saugt die klare Lösung mit Hilfe eines dünnen, am Ende zurückgebogenen Glasrohres (s. K., § 5, S. 202) ab, schlämmt den Niederschlag in 5 cm³ des mit Tripelacetat gesättigten Alkohols durch Schütteln gründlich auf, zentrifugiert abermals und saugt die klare Lösung ab. Der Niederschlag wird mit 10 bis 15 cm³ heißem Wasser in ein ERLENMEYER-Kölbchen gespült, wobei er sich vollständig auflöst, die Lösung mit 3 bis 20 cm³ 0,05 mol Phosphatlösung versetzt und nach kurzem Aufkochen und Zugabe von 2 Tropfen Cochenillelösung heiß mit 0,05 mol Uranylacetatlösung titriert. Die anfänglich intensiv rötliche Färbung nimmt einen grünlichen Stich an, wird allmählich heller und schlägt bei einem Überschuß an Uranyl-Ionen scharf in ausgeprägtes Grün um. Für die Umsetzung gilt die Gleichung:



1 cm³ 0,05 mol Dinatriumhydrophosphatlösung entspricht demnach 0,2874 mg Natrium.

Die *Ergebnisse* von RUSZNYÁK und HATZ zeigen bei 4 mg Natrium Fehler von etwa —0,5%, für 0,8 bis 0,2 mg betragen sie maximal $\pm 6 \gamma$; 0,1 mg Natrium ist auf etwa 6% bestimmbar. Zur Beseitigung von Phosphat-Ionen vor der Natriumfällung verwenden die Genannten eine alkoholische Zinkacetatlösung.

b) Methode von CALEY (c). *Die essigsäure Lösung von Natriummagnesiumuranylacetat wird heiß mit Phosphatlösung titriert unter Verwendung von EisenII-cyanid als äußerem Indicator.*

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. *Maßlösung:* 35 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ werden auf 1 l gelöst (etwa 0,1 mol); die Lösung ist gegen eine Natriumchloridlösung bekannten Gehaltes einzustellen. 1 cm^3 entspricht theoretisch 0,75 mg Natrium. — *Natriumchloridstandardlösung:* 2,5415 g reines und vollkommen trockenes Natriumchlorid werden auf genau 1 l gelöst; 1 cm^3 Lösung enthält 1 mg Natrium. — *Indicatorpapier:* Streifen von schwerem weißen Filtrierpapier werden mit frischer 10%iger Kalium-EisenII-cyanidlösung getränkt und danach getrocknet; das Papier ist in dunklen Flaschen unbegrenzt haltbar. (Der Endpunkt ist schärfer als bei Verwendung von EisenII-cyanidlösung.)

Abscheidung und Bestimmung. Die Fällung und das Auswaschen des Niederschlages werden wie bei der S. 28 angegebenen gravimetrischen Methode vorgenommen. Um den größten Teil des restlichen Alkohols zu entfernen, saugt man danach noch 2 bis 3 Min. Luft durch den Tiegel. Man löst dann den Niederschlag in 40 bis 50 cm^3 heißem Wasser unter Zusatz von 2 bis 2,5 cm^3 Eisessig (s. jedoch Bem.), erhitzt die Lösung auf 90° und titriert sofort mit der *in genau gleicher Weise* auf Natriumchlorid eingestellten Phosphatlösung, bis 1 Tropfen der klaren, von suspendiertem Niederschlag freien Lösung auf dem Indicatorpapier nicht mehr die für Uranyl-Ionen charakteristische braune Farbe hervorruft. Es ist dabei wesentlich, die Beobachtung der Farbe stets nach der gleichen Zeit vorzunehmen, da die Geschwindigkeit der Reaktion bei sehr verdünnten Uranlösungen von der Konzentration derselben abhängig ist. Unter den angegebenen Bedingungen fällt Uran quantitativ als Uranylphosphat aus, während Magnesium in Lösung bleibt.

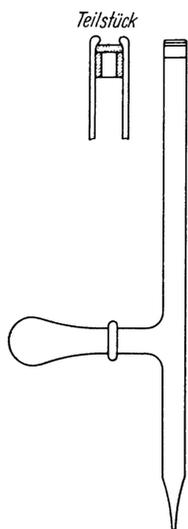


Abb. 1.

Bemerkungen. Bei der Bestimmung von 10 und 20 mg Natrium hat CALEY eine größte Abweichung zwischen Parallelversuchen von 0,4% erhalten; bei kleineren Mengen bis zu 0,5 mg betragen die Fehler im allgemeinen nicht mehr und häufig weniger als 0,1 mg. Bei Natriummengen unter 1 mg ist es besonders wichtig, die Phosphatlösung *in genau der gleichen Weise* gegen bekannte Natriummengen von *derselben Größenordnung* einzustellen. In diesen Fällen soll außerdem das Volumen der zu titrierenden Lösung nur 25 cm^3 betragen. Da bei starker Verdünnung die gelöste Menge Uranylphosphat größer und die Erkennbarkeit des Umschlages schwieriger wird, soll auch bei größeren Natriummengen das Titrationsvolumen 50 cm^3 nicht übersteigen. Das Einhalten einer Temperatur von 90° ist zu Beginn der Fällung weniger wichtig; gegen Ende der Titration ist jedoch diese Temperatur oder sogar eine etwas höhere notwendig, um eine rasche und vollständige Fällung des Uranylphosphates und einen scharfen Endpunkt zu erhalten.

Zur Entnahme kleiner Mengen klarer Flüssigkeit (der Niederschlag reagiert mit dem Indicatorpapier!) verwendet CALEY eine besondere kleine Filtrationspipette, welche aus einem T-Stück von nicht weniger als 6 mm innerem Durchmesser folgendermaßen hergestellt wird: Das eine Ende wird zu einer Spitze ausgezogen; in das andere schiebt man — nachdem man es ein wenig in der Flamme hat zufallen lassen — ein sehr kurzes Stückchen dickwandigen, gut anliegenden Gummischlauches, so daß dieses vollständig in dem Rohr steckt und man ein oder mehrere mit dem Korkbohrer passend ausgeschnittene kleine Filterscheibchen darauflegen kann (s. Abb. 1). Der mittlere Glasansatz trägt einen kleinen Gummiball. Kleine Anteile der Lösung werden mit Hilfe des letzteren durch das Filter aufgenommen und durch die Spitze auf das Papier getropft. Vgl. hierzu CALEY (d).

3. Jodometrische Titration des im Natriumzinkuranylacetat enthaltenen Zinks nach LANG und MÜCK.

Die Methode beruht darauf, daß EisenIII-cyanid-Ionen bei geeigneter Zusammensetzung der Lösung nur insoweit mit überschüssigem Kaliumjodid unter Bildung

von elementarem Jod reagieren, als die entstandenen EisenII-cyanid-Ionen durch Zink-Ionen in Form von Kalium-Zink-EisenII-cyanid ausgefällt werden. Das Jod wird mit Thiosulfat titriert.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Maßlösung: 0,02 n Thiosulfatlösung, eingestellt gegen 0,03 mol Zinksulfatlösung; letztere wird bereitet durch Lösen von 2,4411 g analysenreinem Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure und Auffüllen auf 1 l. — 0,2 mol Kalium-EisenIII-cyanidlösung (ist beim Aufbewahren in dunkler Flasche sehr gut haltbar).

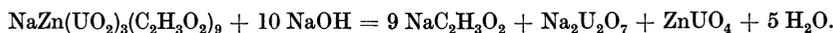
Abscheidung und Bestimmung. Der nach den Angaben S. 47 gefällte Natriumzinkuranylacetatniederschlag wird in Wasser gelöst und die Lösung mit 5 g Ammoniumsulfat, einigen Tropfen 5 n Schwefelsäure, 2 g Kaliumjodid und etwas Stärkelösung versetzt. Dann gibt man zu der kalten Lösung eine geringe Menge der 0,2 mol Kalium-EisenIII-cyanidlösung (braucht nicht abgemessen zu werden) hinzu und läßt aus der Bürette unter Umschwenken soviel 0,02 n Thiosulfatlösung zufließen, daß die Blaufärbung noch nicht ganz verschwindet. Nun wird wieder etwas EisenIII-cyanid- und danach Thiosulfatlösung zugegeben und so fortgefahren, bis sich an der Einfallsstelle der Thiosulfatlösung eine bleibende Gelbfärbung zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so titriert man mit der Thiosulfatlösung scharf aus. Bei Verwendung von 0,02 n Maßlösung darf das Endvolumen noch 150 cm³ betragen, bei 0,01 n Lösung soll es höchstens etwa 70 cm³ sein. Die Berechnung geschieht unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Niederschlag auf 1 Atom Zink 1 Atom Natrium enthält. 1 cm³ der gegen Zinklösung eingestellten 0,02 n Thiosulfatlösung entspricht 0,69 mg Natrium.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die von LANG und MÜCK jodometrisch für 5 bis 47 mg Natrium gefundenen Werte stimmen mit den gravimetrisch ermittelten und den theoretischen Werten auf etwa 0,5% überein. Die Anwesenheit von 20 mg Kalium bzw. 20 mg Strontium neben etwa 12 mg Natrium ist ohne Einfluß: die Überwerte betragen 0,5 bis 0,7% (gravimetrisch +0,7 bzw. +2%). 40 mg dieser Metalle verursachen schon Fehler von +1 bzw. +2%. Der positive Fehler ist jedoch bei der jodometrischen Methode weitaus niedriger als bei der gravimetrischen, da ein Mitaußfallen fremder Salze bei der letzteren Methode voll zum Ausdruck kommt, bei der erstgenannten jedoch nur in dem Maße, als das mit ausfallende fremde Salz auch Zink enthält. Man hat demnach in dem jodometrischen Verfahren eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit des gravimetrisch in Gegenwart von Kalium- oder Strontiumsalz ermittelten Natriumgehaltes: stimmen die gravimetrischen mit den maßanalytischen Werten praktisch überein, so ist nur Natrium gefällt worden, treten dagegen Differenzen von mehr als 0,1 mg zwischen den nach beiden Verfahren ermittelten Werten auf, so ist Kalium- oder Strontiumsalz mitgefällt worden.

II. Arbeitsbedingungen. Da die Zusammensetzung des Kalium-Zink-EisenII-cyanides nicht genau der Formel $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ entspricht, sondern der Zinkgehalt um 1,65% höher ist (1 l 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 9,965 g anstatt 9,805 g Zink), muß die Thiosulfatlösung empirisch gegen Zinklösung eingestellt werden. — Die obere Grenze der Acidität der Lösung ist etwa die des Kaliumhydrosulfates. Die Mindestkonzentrationen an Ammoniumsulfat bzw. Kaliumjodid betragen für 100 cm³ Lösung 5 g bzw. 0,5 g.

4. Acidimetrische Bestimmung von Natriumzinkuranylacetat.

Die acidimetrische Methode von DOBBINS und BYRD beruht auf der quantitativen Umsetzbarkeit des Tripelacetates mit Natronlauge; die überschüssige Lauge wird mit Salzsäure zurücktitriert. Es wird angenommen, daß die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

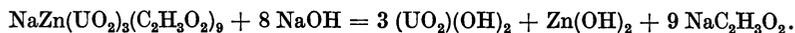


Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Das *Fällungsmittel* unterscheidet sich von dem von BARBER und KOLTHOFF angegebenen (s. S. 47) hauptsächlich durch einen wesentlich größeren Gehalt an Essigsäure: Lösung (1) enthält 85 g Uranylacetat, 50 cm³ 99,5%ige Essigsäure und 400 cm³ Wasser; Lösung (2) enthält 200 g Zinkacetat, 25 cm³ 99,5%ige Essigsäure und 250 cm³ Wasser. Die Bereitung des Reagenses aus diesen Lösungen geschieht in gleicher Weise wie bei BARBER und KOLTHOFF. — *Maßlösungen*: 0,5 n Natronlauge und 0,5 n Salzsäure.

Abscheidung und Bestimmung. Die Fällung des Tripelsalzes geschieht im wesentlichen wie bei BARBER und KOLTHOFF, sie wird jedoch unterhalb 20° vorgenommen, vorzugsweise unter Einstellen der Lösung in Eiswasser während mindestens 1 Std. Der 20 bis 25 mg Natrium enthaltende Niederschlag wird in 100 cm³ Wasser gelöst; man gibt dann zu der Lösung 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung und läßt aus einer Bürette die eingestellte 0,5 n Natronlauge zufließen, bis durch die auftretende Rotfärbung das Vorhandensein eines Überschusses angezeigt wird. Dabei bildet sich ein gelber, sich schnell absetzender Niederschlag. Hierauf erhitzt man bis zum beginnenden Sieden und läßt, wenn die Rotfärbung während des Kochens verschwindet, nochmals 3 bis 5 cm³ Lauge einlaufen, worauf man noch etwa 5 Min. erhitzt. Diese Behandlung wird fortgesetzt, bis die Rotfärbung noch nach 5 Min. gelinden Siedens bestehen bleibt. Beim Erhitzen bleibt der Becher bedeckt; die am Uhrglas hängende Flüssigkeit spült man in das Glas zurück und titriert den Laugenüberschuß mit 0,5 n Salzsäure. In der Nähe des Endpunktes läßt man den Niederschlag sich nach jeder Salzsäurezugabe absetzen und beobachtet die überstehende Flüssigkeit. Dabei ist zu beachten, daß etwa noch suspendierte geringe Niederschlagsmengen dem Unerfahrenen Rotfärbung des Indicators vortäuschen können; doch gelangt man mit etwas Übung ohne Schwierigkeiten zum richtigen Erkennen des Endpunktes.

Bemerkungen. I. Die Verfasser haben mit der Methode eine **Genauigkeit** von einigen Promillen erzielt, und zwar auch mit auf Bernsteinsäure eingestellter Lauge. Sie empfehlen jedoch, die Lauge nach der Arbeitsvorschrift auf Natriumchlorid einzustellen, damit Abweichungen in der Erkennung des Endpunktes der Titration vermieden werden. Versuche über die Anwendbarkeit des Verfahrens auf das Magnesiumtripelsalz werden in Aussicht gestellt.

II. Eine im Prinzip gleiche Arbeitsweise gibt WEINBACH an zur **Bestimmung von Natrium in physiologischen Lösungen**; bei dieser wird jedoch *direkt mit Lauge titriert*, und zwar offenbar bei Zimmertemperatur. Als Reaktionsgleichung wird dabei folgende angenommen:



WEINBACH geht von 0,1 cm³ Blut bzw. einer entsprechenden Menge von mittels Trichloressigsäure proteinfrei gemachtem Serum, Plasma u. dgl. aus und arbeitet bei der Fällung im wesentlichen nach den Angaben von SALIT (s. S. 65); er verwendet jedoch zur Herstellung des Fällungsmittels anstatt 30%iger Essigsäure die gleiche Menge Eisessig. Nachdem er den Tripelacetatniederschlag imal mit an dem Tripelacetat gesättigtem Aceton (anstatt mit Eisessig) ausgewaschen hat, löst er ihn in 65 bis 70 cm³ Wasser, gibt 0,5 cm³ 1%ige Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit 0,02 n Natronlauge (unter Verwendung einer in 0,02 cm³ eingeteilten Mikrobürette) bis zu einer gerade erkennbaren Rotfärbung. Die Menge Natronlauge, die erforderlich ist, um destilliertem Wasser die gleiche Farbe zu erteilen, wird als Korrektur in Abzug gebracht; außerdem wird ein Parallelversuch mit einer bekannten Menge Natriumchlorid ausgeführt. WEINBACH hat zwischen den gegebenen und gefundenen Natriummengen von einigen Zehntelmilligrammen nur wenige Promille Unterschied erhalten.

C. Colorimetrische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Natriummagnesium- bzw. Natriumzinkuranylacetat.

Die colorimetrische Bestimmung geschieht durch Ermittlung des Urangelhaltes der Tripelacetatlösung. Man bedient sich dabei meistens der Uranylferrocyanidmethode; es wird aber auch unmittelbar die gelbe Farbe der wäßrigen Tripelacetatlösung verwendet oder die Farbreaktion des Uranyl-Ions mit *Salicylat* oder *Brenzcatechin*.

Die für die Wahl einer colorimetrischen Methode maßgebenden Gesichtspunkte sind die bereits für die maßanalytischen Methoden auf S. 54f. genannten.

1. Uranylferrocyanidmethode.

Vorschläge zur Verwendung der braunen Farbe der Lösungen von Uranylferrocyanid stammen von BARRENSCHEEN und MESSINER (abgeändert durch POULSSON), von TISSIER und BÉNARD, von STEENKAMP, von McCANCE und SHIPP, von SALIT, von ALTEN und WEILAND (a), von MARENZI und GERSCHMAN sowie von MALJAROW und JUDENITSCH. Grundsätzliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Vorschlägen bestehen nicht. Sie bezwecken in erster Linie die Bestimmung sehr kleiner Natriummengen für physiologische Untersuchungen und weiterhin die Bestimmung in Bodenauszügen und Wässern. Die folgende Arbeitsvorschrift stützt sich vor allem auf die eingehende Untersuchung von TISSIER und BÉNARD.

Arbeitsvorschrift. Man löst das nach einer der angegebenen Arbeitsvorschriften abgeschiedene Natriumtripelacetat und verdünnt die Lösung so weit, daß etwa 1 mg Natrium in 100 cm³ enthalten ist. Zu 5 cm³ dieser Lösung gibt man 5 cm³ einer 1%igen Kaliumferrocyanidlösung, der man unmittelbar vor der Verwendung 2% Eisessig zugesetzt hat, und vergleicht die entstandene Farbe mit derjenigen von Lösungen, die bekannte Mengen des betreffenden Tripelsalzes enthalten und in genau gleicher Weise mit Ferrocyanidlösung versetzt worden sind.

Bemerkungen. I. TISSIER und BÉNARD haben in Verbindung mit der Fällungsmethode von BLANCHETIÈRE (s. S. 35) eine Genauigkeit von 1 bis 2% erhalten. Vgl. auch die Genauigkeitsangaben von McCANCE und SHIPP (s. S. 64f.) und von SALIT (S. 66).

II. Farbreaktion. Der Konzentration der Uranyl-Ionen ist die Farbe innerhalb weiter Grenzen proportional: für Tripelacetatmengen, entsprechend 0,03 bis 0,0019 mg Natrium in 5 cm³ Lösung, liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze colorimetrischer Messungen (TISSIER und BÉNARD); ALTEN und WEILAND fanden bei den von ihnen angewendeten Arbeitsbedingungen (5 cm³ Eisessig und 10 cm³ einer 2%igen Lösung von Kaliumferrocyanid auf 100 cm³) für Lösungen von 0,05 bis 1,0 mg Natrium/100 cm³ das BEERSche Gesetz bestätigt (vgl. auch BARRENSCHEEN und MESSINER sowie McCANCE und SHIPP). Die Intensität der Farbe nimmt mit steigender Ferrocyanidkonzentration zu; letztere soll jedoch nicht über 2,5% steigen, da die Lösung anderenfalls leichter ausflockt (TISSIER und BÉNARD). Bei zu kleinen Ferrocyanidkonzentrationen kann jedoch eine Erhöhung der Konzentration bei höherem Uranylsalzgehalt offenbar auf das Ausflocken auch hemmend wirken [ALTEN und WEILAND (a)]. Im allgemeinen wird mit Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,5% Ferrocyanid gearbeitet. TISSIER und BÉNARD empfehlen 0,5% als die hinsichtlich Farbstärke und Stabilität der Farbe günstigste Konzentration. Die in bezug auf die Farbintensität günstigste Essigsäurekonzentration ist nach den Genannten 0,04 bis 5%. Für Mengen zwischen 0,1 und 5 Vol.-% Säure haben ALTEN und WEILAND verschiedentlich eine merkliche Abschwächung der Farbe mit zunehmender Säurekonzentration beobachtet.

Die Farbe der Lösung ist nicht beständig; McCANCE und SHIPP führen die nach kurzer Zeit auftretende Farbvertiefung auf die Abscheidung von kolloidalem Zinkferrocyanid zurück. Die meisten Bearbeiter der Methode colorimetrieren daher 3 bis 4 Min. nach dem Zusatz von Kaliumferrocyanid (vgl. besonders Bem. III und

S. 66, Bem. II). ALTEN und WEILAND haben nach 3stündigem Stehen ein Farbmaximum beobachtet und dieses zur Messung (mit einem Stufenphotometer von ZEISS oder einem Absolutcolorimeter von LEITZ) verwendet. Sie konnten so 0,01 bis 0,2 mg Natrium auf einige Tausendstelmilligramme genau ermitteln.

III. Vergleichslösung. Bei Verwendung einer Uranylacetat- anstatt einer Tripelacetatstandardlösung muß berücksichtigt werden, daß die Farbe einer mit Ferrocyanid versetzten Uranylacetatlösung beständiger ist als die einer entsprechend behandelten Tripelacetatlösung. Mit ersterer muß der Farbvergleich innerhalb 3 bis 8 Min. ausgeführt werden (McCANCE und SHIPP).

IV. Störungen durch etwa mit dem Tripelacetat ausgefallene fremde Stoffe sind zu erwarten, wenn letztere Uranyl-Ionen mitgefällt haben, oder wenn sie mit Ferrocyanid reagieren (durch Oxydation oder Fällung) oder in anderer Weise eine Trübung der zu colorimetrierenden Lösung veranlassen.

V. Besondere Arbeitsvorschriften. a) Methode von McCANCE und SHIPP. 0,01 bis 0,4 mg Natrium werden mit wäßrig-alkoholischem Reagens bei 0° gefällt; der Niederschlag wird nach dem Zentrifugieren in sehr schwach saurer Lösung colorimetriert. *Die Methode wurde für die Natriumbestimmung in biologischem (phosphathaltigem!) Material ausgearbeitet.*

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel: Lösung (1): 10 g Uranylacetat werden in 50 cm³ siedend heißem Wasser gelöst, das 2 cm³ Eisessig enthält; Lösung (2): 30 g Zinkacetat werden in 50 cm³ siedend heißem Wasser gelöst, das 1 cm³ Eisessig enthält. Die Weiterbehandlung geschieht in der S. 47 angegebenen Weise; nach dem Filtrieren wird die Lösung jedoch mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt und nach nochmaligem 48stündigen Stehen bei 0° bei gleicher Temperatur filtriert. — *Waschflüssigkeit:* 95%iger Alkohol wird bei Eisschranktemperatur mit Tripelacetat gesättigt; vor Gebrauch wird die Lösung filtriert. — *Alkoholische Zinkacetatlösung:* Mit Ammoniak aus einer Lösung von reinem (natriumfreiem!) Zinksulfat gefälltes Zinkhydroxyd wird zu 12,5 cm³ Eisessig gegeben, bis ein geringer Überschuß an Zinkhydroxyd vorhanden ist; dieser wird abfiltriert und ausgewaschen. Danach verdünnt man Filtrat und Waschwasser zusammen auf 100 cm³ und gibt 3 cm³ Ammoniak (D 0,880) und 300 cm³ 95%igen Alkohol hinzu. — 20%ige Kaliumferrocyanidlösung. — *Natriumchloridstandardlösung:* Eine Vorratslösung, enthaltend genau 1 g NaCl in 100 cm³, wird auf das Fünffache verdünnt, so daß 1 cm³ Lösung 0,2 mg NaCl bzw. 0,0786 mg Na entspricht. Man kann außerdem als Standardlösung eine wäßrige Lösung einer bekannten Menge des Zinktripelacetates verwenden.

Abscheidung und Bestimmung. 2 cm³ Lösung, die etwa 0,04 bis 0,16 mg Natrium enthalten (zulässig sind 0,02 bis 0,8 mg), werden zur Beseitigung von freier Säure und von Phosphat-Ionen mit 4 cm³ alkoholischer Zinkacetatlösung versetzt. Man rührt um, läßt zunächst mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen und dann über Nacht bei 0° und zentrifugiert die eiskalte Lösung. Dann werden 3 cm³ der klaren Lösung im Zentrifugenrohr mit 4 cm³ Uranylreagens bis zum Auftreten eines Niederschlages verrührt; nach 1stündigem Stehen bei 0° wird wieder zentrifugiert. Nach dem Abhebern der Lösung läßt man die letzten Reste auf Filtrierpapier ablaufen, wischt die Öffnung des Röhrchens aus und wäscht den Niederschlag unter Aufwirbeln und gutem Abspülen der Gefäßwand 1mal mit 5 cm³ an Tripelacetat gesättigtem, eiskaltem Alkohol. Die Lösung des Niederschlages in Wasser wird in einem 25 cm³-Kölbchen (bei über 0,15 mg Na verdünnt man auf ein entsprechend größeres Volumen) mit 1 Tropfen Eisessig und 0,5 cm³ 20%iger Ferrocyanidlösung versetzt und bis zur Marke verdünnt. Nach 3 Min. wird die Farbe mit der einer auf gleiche Weise behandelten Natriumchloridlösung bekannten Gehaltes verglichen.

Bemerkungen. McCANCE und SHIPP haben eine Genauigkeit von durchschnittlich 2% erhalten, die größte Abweichung zwischen gegebenen und gefundenen

Werten war $\pm 4\%$. Bei den kleinsten Natriummengen, bei denen die Verdünnung auf 25 cm³ eine zu schwache Farbe gibt, soll der Niederschlag unmittelbar im Zentrifugenröhrchen gelöst und die Lösung auf 8 cm³ aufgefüllt und — ohne sie umzufüllen — gemessen werden. Bei der Bestimmung so kleiner Natriummengen ist äußerste Sorgfalt nötig hinsichtlich *Reinheit der Reagenzien*. Zu deren Prüfung kann man Lösungen von 0,04 bzw. 0,08 mg Natrium nach Vorschrift behandeln und untersuchen, ob sich das Farbverhältnis im Colorimeter zu 1:2 ergibt oder ob es größer ist. — Die angewendeten 2 cm³ Lösung sollen *nicht mehr als 0,6 mg Kalium* enthalten. — Ein Veraschen von physiologischen Flüssigkeiten ist nicht erforderlich, wenn die Proteine mit einem geeigneten Fällungsmittel (Trichloressigsäure oder, bei Milch, Bromwasser) zuvor abgetrennt werden. — SALIT hat mit der Methode von McCANCE und SHIPP keine befriedigenden Werte erhalten und teilt mit, daß auch andere Bearbeiter auf Schwierigkeiten gestoßen seien. Dagegen hat die eingehende Untersuchung von MULWANI und POLLARD — zum Zwecke der Bestimmung kleiner Natriummengen in Bodenauszügen — die Ergebnisse von McCANCE und SHIPP vollauf bestätigt.

b) Methode von SALIT. 0,05 bis 0,5 mg Natrium werden in Anwesenheit von Alkohol in besonderer Weise als *Zinktripelacetat* gefällt; die sehr schwach essigsäure Lösung des durch Zentrifugieren abgetrennten Niederschlages wird colorimetriert. *Die Methode ist für physiologische Untersuchungen ausgearbeitet worden.*

Arbeitsvorschrift. *Reagenzien*. Als *Fällungsmittel* dient das von BARBER und KOLTHOFF angegebene (s. S. 47); jede der beiden Lösungen (1) und (2) wird jedoch nicht wie bei jenen auf ein Gesamtgewicht von 65 g verdünnt, sondern auf ein Volumen von 65 cm³; außerdem soll das Reagens nicht an Tripelsalz gesättigt sein (vgl. S. 50, Bem. III). Die erforderliche Menge wird kurz vor Gebrauch filtriert¹. — *Waschflüssigkeit*: Zu etwa 1 g Natriumzinkuranlyacetat, das man mit der kleinst möglichen Menge Wasser befeuchtet hat, gibt man 1 l analysenreinen 99,6- bis 99,7%igen Eisessig und mischt gut durch. Vor Gebrauch schüttelt man die Lösung um, läßt den Niederschlag absitzen und filtriert die erforderliche Menge Lösung. — 20%ige wäßrige Lösung von analysenreinem *Kaliumferrocyanid*. — *Natriumchloridstandardlösung*: Von reinstem Natriumchlorid werden genau 5 g auf 500 cm³ gelöst; es gilt dann: 1 cm³ = 3,9345 mg Natrium.

Abscheidung. Es werden genau 2 cm³ Natriumlösung, enthaltend 0,05 bis 0,5 mg Natrium, und eine gleiche Menge einer aus der Standardlösung hergestellten Vergleichslösung mit etwa gleichem Natriumgehalt in zwei 15 cm³-Zentrifugenröhrchen gegeben. Zu jeder Lösung fügt man 6 cm³ frisch filtriertes Reagens und danach (mit Hilfe einer in 0,1 cm³ eingeteilten 1 cm³-Meßpipette) genau 0,3 cm³ absoluten Alkohol. Mit einem dünnen Glasstäbchen (etwa 0,5 mm Durchmesser) rührt man um, läßt die Hauptmenge des Niederschlages absitzen, gibt danach wieder 0,3 cm³ Alkohol hinzu und rührt um, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln. Nach wenigen Minuten werden nochmals 0,3 cm³ Alkohol zugesetzt und durch Rühren mit der Lösung vermischt. Diese Arbeitsweise wird noch 4mal wiederholt, also im ganzen 7mal angewendet, so daß schließlich 2,1 cm³ Alkohol zugegen sind. Der zeitliche Zwischenraum zwischen den Zusätzen wird nach dem 2. und 3. Zusatz verkürzt. Die Fällung erfordert wenigstens $\frac{1}{2}$ Std. Man zentrifugiert dann 10 Min., dekantiert die Lösung, läßt deren letzte Anteile durch Umkehren des Röhrchens über grobem Filtrierpapier ablaufen und wäscht den Niederschlag mit 5 cm³ der frisch filtrierten Eisessiglösung, indem man ihn gut mit einem größeren Glasstab (Durchmesser etwa 1 mm) aufrührt und diesen danach mit einigen Tropfen Waschflüssigkeit abspült. Nach nochmaligem Zentrifugieren und Abtrennen der Lösung in der angegebenen Weise wird die Mündung des Röhrchens mit einem feuchten Tuch ausgewischt, um alle Spuren von Zinkuranlyacetat reagens zu beseitigen.

¹ Dies widerspricht offensichtlich der Forderung, daß das Reagens nicht gesättigt sein soll.

Bestimmung. Man gibt dann zu dem Niederschlag 1 Tropfen Eisessig, löst — unter gutem Abspülen der Gefäßwände — mit Wasser, spült die Lösung in einen 50 cm³-Meßkolben, füllt mit Wasser auf und schüttelt um. Die weitere Arbeitsweise richtet sich etwas nach der vorhandenen Natriummenge: Bei Mengen zwischen 0,1 und 0,2 mg Natrium pipettiert man genau je 20 cm³ der unbekanntes Lösung und der Vergleichslösung (in große Reagensgläser) ab, gibt zu jeder Lösung 0,5 cm³ der 20%igen Ferrocyanidlösung und mischt gut durch; nach 5 Min. langem Stehen wird colorimetriert. Bei größeren Natriummengen ist von der Lösung ein entsprechend kleineres Volumen abzumessen, dieses mit Wasser auf 20 cm³ aufzufüllen und nach dem Durchmischen mit 0,5 cm³ der Ferrocyanidlösung zu versetzen. Die Farbe soll dabei niemals *vor* dem Auffüllen auf das gewünschte Volumen entwickelt werden. (Vgl. hierzu die gegensätzliche Beobachtung von STOLZE, nach der eine nachträgliche Verdünnung keinen Einfluß auf das Ergebnis hat.) Ist die Natriumkonzentration nicht genauer bekannt, so ist sie in 2 bis 3 cm³ Lösung durch Zugabe von 1 Tropfen Ferrocyanidlösung (wenn nötig nach geeigneter Verdünnung) roh abzuschätzen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. SALITs Ergebnisse zeigen zwischen berechneten und gefundenen *Natriummengen von 0,3 bis 0,46 mg* meist nur einige Promille Differenz. Nur vereinzelt betragen die Fehler 1% und einmal von 9 Bestimmungen mehr als 2%. Für *0,05 mg Natrium* gibt SALIT die Genauigkeit zu 2 bis 3% an. Differenzen von einigen Prozenten erhält er auch bei der Natriumbestimmung in 0,1 cm³ Gesamtblut, einigen Zehntelkubikzentimetern Harn und anderen physiologischen Lösungen. In diesen Fällen sind zuvor etwa vorhandene *Proteine* mit Trichloressigsäure und *Phosphat-Ionen* durch Zusatz von etwas festem Calciumhydroxyd auszufällen; ein Veraschen organischer Substanz ist nicht erforderlich. Es ist darauf zu achten, daß die *Vergleichslösung* mit bekannter, etwa gleicher Natriummenge *ganz gleich behandelt werden muß*, sie soll insbesondere auch die gleichen Mengen an Trichloressigsäure, Calciumhydroxyd und gegebenenfalls Ammoniak enthalten wie die zu untersuchende Lösung. — Die Ergebnisse sind unbefriedigend, wenn die gesamte Alkoholmenge nicht in der angegebenen Weise in Anteilen sondern auf einmal zugesetzt wird. OBERST bestimmt mit der Methode von SALIT Natrium in roten Blutkörperchen.

II. Da die Stärke der *Farbe der Uranylferrocyanidlösung* sich allmählich verändert (vgl. S. 63, Bem. II), sollen, bei Vorliegen vieler gleichzeitiger Natriumbestimmungen, nicht mehr als 6 Proben auf einmal mit Ferrocyanid versetzt werden, d. h. die Lösungen sollen bald nach dem Entwickeln der Farbe colorimetriert werden. Es wird dann für eine solche neue Reihe von Bestimmungen eine neue Probe der Vergleichslösung mit Ferrocyanid versetzt. Temperaturerhöhung — z. B. veranlaßt durch künstliche Beleuchtung beim Colorimetrieren während längerer Zeit — beschleunigt diese Farbänderung.

III. In ähnlicher Weise wie SALIT arbeiten BARRENSCHEEN und MESSINER. Auch sie empfehlen die Abscheidung des Zinktripelacetates aus wäßrig-alkoholischer Lösung, und zwar aus einer solchen mit etwa 50 Vol.-% Alkohol (vgl. S. 49, Bem. II und S. 50, Bem. III). Das von ihnen angewendete Auswaschen mit 50%igem Alkohol ist jedoch fehlerhaft¹. Der Vorschlag von POULSSON, mit 99- bis 100%igem Alkohol auszuwaschen, ist allerdings auch nicht empfehlenswert (vgl. S. 28). Für *0,05 bis 0,2 mg Natrium* haben BARRENSCHEEN und MESSINER eine Genauigkeit auf *etwa ± 1%* erhalten, wenn stets ein Vergleichsversuch mit bekannter Natriummenge ausgeführt wurde. Bei der Anwendung der Methode auf biologisches Material beseitigen die Genannten Eiweiß und Phosphat-Ionen gemeinsam durch Fällung mit einer gesättigten alkoholischen Zinkacetatlösung. MCCANCE und SHIPP haben

¹ Bei ihrer Arbeitsweise wird der dadurch veranlaßte Verlust an Niederschlag offenbar durch aus dem Reagens infolge des Alkoholzusatzes abgeschiedenes Tripelacetat ausgeglichen.

dagegen beobachtet, daß nach dieser Eiweißfällung das Natriumtripelacetat nur sehr langsam und in ungünstiger Beschaffenheit ausfällt.

Es sei hier noch auf die Arbeit von STOLZE über die Natriumsbestimmung in Pflanzenaschen hingewiesen.

2. Methode von CALEY und FOULK.

Bei dieser wird die Farbtiefe der gelben wäßrigen Lösung des Natriummagnesiumuranylacetates gemessen.

Arbeitsvorschrift. Das Tripelacetat wird nach der oben S. 28 angegebenen Arbeitsvorschrift gefällt; das Volumen der *höchstens 5 mg Natrium* enthaltenden Lösung soll jedoch zuvor auf 1 bis 2 cm³ gebracht werden. Nachdem man die letzten Reste des Waschalkohols durch 5 Min. langes Durchsaugen von Luft durch den Filtertiegel beseitigt hat, löst man den Niederschlag mit mehreren 2 bis 3 cm³-Anteilen von 60 bis 70° warmem Wasser unmittelbar in das Colorimeterrohr, läßt die Lösung auf Zimmertemperatur erkalten und verdünnt sie auf ein bestimmtes Volumen zwischen 15 und 25 cm³. Die Farbtiefe vergleicht man dann mit derjenigen einer in gleicher Weise mit einer bekannten Natriummenge gleicher Größenordnung erhaltenen Lösung. (Für eine Standardlösung, die 1 mg Natrium in 1 cm³ enthält, löst man 2,542 g Natriumchlorid auf 1 l.)

Bemerkungen. I. Genauigkeit. CALEY und FOULK haben für *0,5 bis 5,0 mg Natrium* im allgemeinen Fehler bis zu 0,1 mg erhalten; größere Fehler von einigen Zehntelmilligrammen traten nur auf, wenn 5,0 mg Natrium mit Hilfe von stärker abweichenden, nämlich 4,0 bzw. 6,0 mg Natrium enthaltenden, Vergleichslösungen bestimmt wurden. SMITH und BLAIR prüften die Methode bei der Untersuchung von Wasser und fanden sie auf etwa 0,35 mg Natrium genau.

II. Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung ist noch zu beachten, daß der Waschalkohol beseitigt werden muß, da er Trübungen verursacht und nach VAN DER LINGEN auch die Farbe beeinflusst. Die Farbtiefe ist außerdem stark abhängig von der Temperatur, es müssen also insbesondere die Standardlösung und die zu untersuchende Lösung gleiche Temperatur haben. Die besten Ergebnisse werden mit einer tief strohgelben Farbe erhalten. Mit jedem Paar Lösungen sollen im Colorimeter mindestens 5 Ablesungen gemacht werden, aus denen das Mittel zu nehmen ist.

3. Methode von ELIAS.

ELIAS verwendet die von MÜLLER (a) zur colorimetrischen Bestimmung von Uran empfohlene *Rotfärbung einer Uranylsalzlösung auf Zusatz von Natriumsalicylat* zur Bestimmung von Natrium. Die Lösung des 0,7 bis 1,4 mg Natrium entsprechenden Magnesiumtripelacetates in Wasser wird auf 50 cm³ aufgefüllt und 5 cm³ dieser Lösung werden mit 5 cm³ 2%iger Natriumsalicylatlösung versetzt. Als Vergleichslösung dient wieder eine in gleicher Weise behandelte Lösung bekannten Natriumgehaltes. Die Farbe beruht auf der Bildung von $\text{UO}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ [MÜLLER (b)]. Die Lösung darf keine freie Mineralsäure enthalten, auch beträchtliche Mengen Essigsäure können stören; außerdem dürfen Alkohol und Aceton nicht zugegen sein.

4. Methode von ŞUMULEANU und BOTEZATU.

Zur colorimetrischen *Bestimmung des im Tripelacetat enthaltenen Urans mit Brenzcatechin* lösen ŞUMULEANU und BOTEZATU den im wesentlichen nach der Vorschrift S. 47 gefällten Niederschlag (das Reagens enthält nur im Gegensatz zu den dortigen Angaben das 1 $\frac{1}{2}$ -fache Volumen an 96%igem Alkohol, wird jedoch auch im Verhältnis 1:10 zu der Natriumsalzlösung zugesetzt) nach dem Abzentrifugieren und Auswaschen in wenig Wasser. Diese Lösung wird in einem 20 cm³-Meßkolben mit 1 cm³ einer unmittelbar vorher bereiteten 10%igen Brenzcatechinlösung und 0,25 cm³ 1 n Natronlauge versetzt und mit Wasser auf genau 20 cm³ verdünnt. Die Messung der Farbstärke der so erhaltenen braunen Lösung geschieht mit Hilfe einer Vergleichslösung, die auf folgende Weise zu bereiten ist: 0,10 g Bismarckbraun löst man in 400 cm³ Wasser und filtriert; außerdem verdünnt man 2 cm³ Sepiatusche (Pelikan, GÜNTHER & WAGNER) auf 50 cm³. Man mischt dann 6 cm³ der ersten Lösung mit 14 cm³ der zweiten und 20 cm³ Wasser. Die Lösung ist mit einigen mit bekannten Natriummengen nach der Arbeitsvorschrift erhaltenen Lösungen zu vergleichen.

ŞUMULEANU und BOTEZATU haben festgestellt, daß die mit Brenzcatechin hervorgerufene Farbe proportional der vorhandenen *Natriummenge* ist, wenn diese etwa 0,1 bis 0,5 mg beträgt. Für die Abweichung der gefundenen Werte von den gegebenen ergibt sich aus den Beleganalysen im Mittel ± 1 bis 2%.

Literatur.

- ALTEN, F. u. H. WEILAND: (a) Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A **31**, 252 (1933); (b) Mitt. Kali-Forsch.-Anst. **75**, 11 (1933). — ALTEN, F., H. WEILAND u. E. HILLE: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A **32**, 129 (1933).
- BARBER, H. H. u. I. M. KOLTHOFF: (a) Am. Soc. **50**, 1625 (1928); (b) **51**, 3233 (1929). — BARRENSCHEEN, H. K. u. L. MESSINER: Bio. Z. **189**, 308 (1927). — BARTHE, L. u. E. DUFILHO: C. r. **182**, 1470 (1926). — BENEDETTO, E. DI u. A. D. MARENZI: Rev. Centro Estud. Farm. Bioquim. **16**, 592 (1927); durch C. **99 I**, 1794 (1928) u. Brit. chem. Abstr. **1928 A**, 1205. — BERK, A. A. u. P. S. ROLLER: Concrete, Cement Mill. Edit. **43**, 38 (1935); durch C. **106 I**, 3585 (1935). — BERTRAND, G.: Ann. Sci. agronom. Franç. **46**, 1 (1929); durch C. **100 I**, 2561 (1929). — BLANCHETÈRE, A.: Bl. [4] **33**, 807 (1923); durch C. **94 IV**, 632 (1923) u. Ann. Chim. anal. [2] **5**, 330 (1923). — BLENKINSOP, A.: J. agric. Sci. **20**, 511 (1930); durch C. **102 I**, 974 (1931) u. Brit. chem. Abstr. **1931 A**, 186. — BONNEAU, L.: Bl. [4] **45**, 798 (1928). — BOUGAULT, J. u. E. CATTELAÏN: Bl. Soc. Chim. biol. **14**, 275 (1932). — BRAY, R. H.: J. Am. Soc. Agron. **20**, 1160 (1928); durch Brit. chem. Abstr. **1929 B**, 407. — BRIDGES, R. W. u. M. F. LEE: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **4**, 264 (1932). — BUTLER, L.: J. Assoc. offic. agric. Chem. **17**, 275 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 4684 (1934). — BUTLER, A. M. u. E. TUTHILL: J. biol. Chem. **93**, 171 (1931).
- CALEY, E. R.: (a) Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **1**, 191 (1929); (b) Am. Soc. **51**, 1965 (1929); (c) **52**, 1349 (1930); (d) Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **2**, 77 (1930); (e) **4**, 340 (1932); (f) Am. Soc. **54**, 432 (1932). — CALEY, E. R. u. W. O. BAKER: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 604 (1939). — CALEY, E. R., C. T. BROWN u. H. P. PRICE: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 202 (1934). — CALEY, E. R. u. C. W. FOULK: (a) Am. Soc. **51**, 1664 (1929); (b) J. Am. Water Works Assoc. **22**, 968 (1930); durch C. **101 II**, 2171 (1930). — CALEY, E. R. u. D. V. SICKMAN: Am. Soc. **52**, 4247 (1930). — CAPUA, C. DI u. U. SCALETTI: G. **57**, 391 (1927); durch C. **98 II**, 1120 (1927). — CHAMOT, E. M. u. H. A. BEDIENT: Mikrochemie **6**, 13 (1928); durch C. **99 I**, 1893 (1928). — CHANG, T. C. u. C. L. TSUNG: Sci. quart. nat. Univ. Peking **4**, 185 (1934); durch Brit. chem. Abstr. **1934 A**, 501. — CHURCHILL, H. V., R. W. BRIDGES u. A. L. MILLER: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 348 (1936). — CREPAZ, E.: Ann. Chim. applic. **16**, 219 (1926); durch C. **97 II**, 1305 (1926). — CULLEN, G. E. u. W. E. WILKINS: J. biol. Chem. **102**, 403 (1933).
- DOBBINS, J. T. u. R. M. BYRD: Am. Soc. **53**, 3288 (1931).
- ELIAS, A.: An. Argentina **23**, 1 (1935); durch C. **107 II**, 139 (1936). — ERB, R.: Neues Jahrb. Mineral. Geol. VI. Beilageband, 121 (1889).
- FELDSTEIN, P. u. A. M. WARD: Analyst **56**, 245 (1931). — FISKE, C. H.: J. biol. Chem. **47**, 59 (1921); durch C. **92 IV**, 773 (1921). — FOERSTER, M.: Ann. Chim. anal. [2] **13**, 257 (1931). — FURMAN, N. H., E. R. CALEY u. I. C. SCHOONOVER: Am. Soc. **54**, 1344 (1932). — FURMAN, N. H. u. I. C. SCHOONOVER: Am. Soc. **53**, 2561 (1931).
- GALL, H. u. K. H. HEINIG: Z. anorg. Ch. **202**, 154 (1931). — GLAZE, F. W.: J. Am. ceram. Soc. **14**, 450 (1931); durch C. **102 II**, 1045 (1931). — GOUBAU, R.: (a) Chim. Ind. **17**, Sonder-Nr., 170 (1927); durch C. **98 II**, 1374 (1927); (b) Natuurwetensch. Tijdschr. **8**, 49 (1927); durch Gm., System-Nummer 21: Natrium, S. 153. — GRABAR, P.: Bl. Soc. Chim. biol. **11**, 58 (1929); durch C. **100 I**, 2673 (1929), Fr. **87**, 39 (1932) u. Ann. Chim. anal. [3] **11**, 331 (1929). — GRIGAUT, A. u. A. BOUTROUX: C. r. Soc. Biol. **104**, 872 (1930); durch C. **102 I**, 118 (1931). — GROSSFELD, J. u. G. WALTER: Z. Lebensm. **67**, 510 (1934).
- HALD, P. M.: J. biol. Chem. **103**, 471 (1933). — HELLER, K., F. HAUROWITZ u. Z. STARY: Mikrochemie **8**, 182 (1930). — HILLEBRAND, W. F. u. G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis, S. 371. New York 1929.
- INSLEY, H. u. F. W. GLAZE: Bur. Stand. J. Res. **12**, 471 (1934) Research Paper Nr. 672; durch C. **105 II**, 1432 (1934).
- KAHANE, E.: (a) Bl. [4] **47**, 382 (1930); (b) Bl. [4] **53**, 555 (1933). — KAHANE, E. u. M.-R. DUMONT: Bl. Soc. Chim. biol. **14**, 1257 (1932). — KAMPEN, G. B. VAN u. L. WESTENBERG: Chem. Weekbl. **29**, 385 (1932). — KIRK, P. L. u. R. CRAIG: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 345 (1931). — KLING, A. u. A. LASSIEUR: Chim. Ind. **12**, 1012 (1924). — KÖGLER, F.: Angew. Ch. **48**, 561 (1935). — KOLTHOFF, I. M.: (a) Fr. **70**, 397 (1927); (b) Chem. Weekbl. **26**, 294 (1929). — KOLTHOFF, I. M. u. I. I. LINGANE: Am. Soc. **55**, 1871 (1933). — KRASSILCHICK, A.: C. r. **203**, 78 (1936).
- LANG, R.: (a) Fr. **79**, 161 (1930); (b) **93**, 21 (1933). — LANG, R. u. G. MÜCK: Fr. **93**, 100 (1933). — LAUDAT, M.: Bl. Soc. Chim. biol. **10**, 757 (1928); durch C. **99 II**, 1240 (1928). — LINGEN, G. W. B. VAN DER: Analyst **57**, 376 (1932). — LOUW, J. G.: Onderstepoort J. Vet. Sci. **1**, 425 (1933); durch Brit. chem. Abstr. **1934 A**, 573.
- MCCANCE, R. A. u. H. L. SHIPP: (a) Biochem. J. **25**, 449 (1931); (b) **25**, 1845 (1931). — MAKAROW, S. S. u. W. W. BUKINA: Chem. J. Ser. A **3**, 881 (1933); durch C. **105 II**,

287 (1934) u. Brit. chem. Abstr. 1934 A, 501. — MALJAROW, K. L. u. T. JUDENITSCH: Betriebslab. 3, 904 (1934); durch C. 106 II, 1923 (1935) u. Fr. 104, 61 (1936). — MARENZI, A. D. u. R. GERSCHMAN: C. r. Soc. Biol. 114, 1212 (1933); durch Brit. chem. Abstr. 1934 A, 542. — MIHOLÍČ, ST. S.: Izvješća o Raspravama Matematičko — Prirodoslovnoga Razreda 1920, 16; durch C. 92 IV, 683 (1921). — MILLER, C. C. u. F. TRAVES: Soc. 1936, 1390. — MÜLLER, A.: (a) Ch. Z. 43, 739 (1919); (b) Z. anorg. Ch. 109, 235 (1920). — MULWANI, B. T. u. A. G. POLLARD: J. Soc. chem. Ind. 56, 128 T (1937).

NAGAMI, S. u. T. TASHIRO: J. chem. Soc. Japan 53, 1141 (1932); durch Chem. Abstr. 27, 928 (1933). — NASAROW, J. J. u. L. P. BANINA: Betriebslab. 3, 226; durch C. 106 II, 559 (1935) u. Fr. 99, 65 (1934). — NAU, A.: Bl. Soc. Pharm. Bordeaux 65, 67 (1927); durch C. 98 II, 467 (1927). — NODA, T.: J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 36, 635 B (1933); durch C. 105 II, 287 (1934).

OBERST, F. W.: J. biol. Chem. 108, 153 (1935).

PERIETEANU, D. L.: Bl. Soc. România 9, 17 (1927); durch C. 98 II, 1983 (1927). — PIPER, C. S.: J. agric. Sci. 22, 676 (1932); durch Brit. chem. Abstr. 1932 B, 855. — POST: Chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., Bd. 1, S. 928. Braunschweig 1908. — POULSSON, L. T.: Bio. Z. 193, 423 (1928).

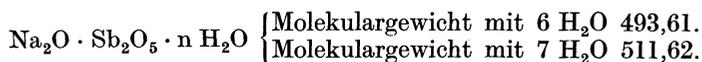
RASEJA, S.: Bl. Soc. Chim. biol. 17, 817 (1935); durch Brit. chem. Abstr. 1935 A, 1044 u. Ann. Chim. anal. [3] 18, 98 (1936). — RAUCH, A.: Fr. 98, 385 (1934). — REICHARD, O.: Z. Lebensm. 71, 501 (1936). — RÖTTGER, F. u. H. PRECHT: B. 18, 2076 (1885). — RUSZNYÁK, ST. u. E. HATZ: Fr. 90, 186 (1932).

SALGADO, M. L. M.: Soil Sci. 37, 39 (1934); durch Fr. 110, 145 (1937). — SALIT, P. W.: J. biol. Chem. 96, 659 (1932). — SCAGLIARINI, G. u. P. PRATESI: Ann. Chim. applic. 19, 85 (1929); durch C. 100 II, 2229 (1929). — SJOLLEMA, B. u. J. W. DIENSKE: Bio. Z. 243, 396 (1931). — SMITH, O. M. u. H. BLAIR: Pr. Oklahoma Acad. Sci. 13, 33 (1934); durch Chem. Abstr. 28, 6654 (1934). — STEENKAMP, J. L.: J. S. African chem. Inst. 13, 64 (1930); durch C. 101 II, 3838 (1930). — STOLZE, E.: Bodenkunde Pflanzenernähr. 8, 217 (1938). — STRENG, A.: (a) Ber. oberhess. Ges. Naturk. 22, 258 (1883); vgl. auch Fr. 23, 186 (1884); (b) Ber. oberhess. Ges. Naturk. 24, 56 (1885); s. auch Fr. 25, 537 (1886). — ŞUMULEANU, C. u. M. BOTEZATU: Mikrochemie 21, 68 (1936/37).

TABERN, D. L. u. E. F. SHELBERG: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 278 (1931). — TISSIER, M. u. H. BÉNARD: C. r. Soc. Biol. 99, 1144 (1928). — TORRES, I. u. A. S. RUIZ: An. Españ. 32, 246 (1934); durch C. 105 II, 3017 (1934).

WEILAND, H.: Mitt. Kali-Forsch.-Anst. 57, 21 (1927); durch C. 98 II, 1871 (1927). — WEINBACH, A. P.: J. biol. Chem. 110, 95 (1935). — WIGGINS, W. R. u. C. E. WOOD: J. Inst. Petrol. Tech. 21, 105 (1935). — WILLARD, H. H. u. P. YOUNG: Am. Soc. 55, 3260 (1933). — WILLIAMS, R.: J. agric. Sci. 20, 355 (1930); durch Brit. chem. Abstr. 1930 B, 876 u. C. 101 II, 1429 (1930). — WYROUBOFF, G.: Bl. Soc. Min. 24, 93 (1901).

§ 5. Bestimmung durch Abscheidung als Natriumantimonat.



Allgemeines.

Natrium-Ion kann aus einer alkoholhaltigen Lösung durch Zusatz einer Lösung von Kaliumantimonat quantitativ ausgefällt werden; die Menge des Niederschlages wird entweder nach dem Trocknen bei 110° durch Wägung bestimmt oder besser durch Titration des darin enthaltenen Antimons. Das Antimon kann auch colorimetrisch bestimmt werden.

Vom rein chemisch-analytischen Standpunkt aus ist die Methode wenig untersucht worden; da sie teilweise empirisch ist, ist genaues Einhalten der Arbeitsbedingungen zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse notwendig und Prüfung der Methode mit bekannter Natriummenge zweckmäßig.

In der qualitativen Analyse wird die Abscheidung des Natriums als Natriumantimonat seit langem angewendet; für quantitative Zwecke ist sie zuerst von BEILSTEIN und v. BLAESE (b) empfohlen worden, und zwar zur Bestimmung von Natrium neben Kalium. Sie wurde dann von KRAMER für die Natriumbestimmung in physiologischem Material aufgegriffen und in der Folgezeit nur unter dem Gesichtspunkt der Verwendung für physiologische Zwecke weiter ausgearbeitet. Die Hauptfragestellungen betrafen deshalb den Einfluß der geringen in Frage kommenden Mengen an Fremdsalzen, den Einfluß von Eiweiß und die Zweckmäßigkeit der Arbeitsweise zur raschen Ausführung von Serienanalysen mit hinreichender Genauigkeit. In

der physiologischen Chemie wird die Antimonatmethode offenbar häufig angewendet; man findet sie daher in einer Reihe einschlägiger Bücher als einzige Natriumbestimmungsmethode angegeben.

Eigenschaften des Natriumantimonates. Das Salz bildet farblose, luftbeständige, tetragonale Krystalle, die häufig die Form von oktaederähnlichen Bipyramiden haben. Bei rascher Fällung tritt ein weißer mikrokristalliner Niederschlag auf, bei langsamer Abscheidung dagegen entstehen kleine glänzende Krystalle, die sich leicht, besonders nach dem Reiben, an den Glaswänden festsetzen.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Meist hat man diese Verbindung als Salz der Pyroantimonsäure ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) aufgefaßt; eine Anzahl neuerer Arbeiten hat jedoch ergeben, daß es sich sowohl beim Niederschlag, als auch bei der Lösung um das primäre Orthoantimonat handelt [$\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Form von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$] bzw. um dessen Ionen (TOMULA; JANDER und BRANDT; JANDER und BRÜLL; PAULING; BRINTZINGER und WALLACH; CHODAKOW). Der *Wassergehalt* wechselt etwas mit den Fällungsbedingungen, insbesondere mit der Fällungstemperatur. Die Anzahl der Wassermoleküle ist deshalb häufig nicht durch eine ganze Zahl darstellbar: bei der Abscheidung bei Zimmertemperatur entspricht der Gesamtwassergehalt ziemlich genau der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), bei der Abscheidung aus siedender Lösung dagegen der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$); bei mittleren Temperaturen enthält das Salz 6 bis 7 Moleküle und bei 0° 7 bis 8 Moleküle Wasser (JANDER und BRANDT; JANDER und BRÜLL). Nach JANDER und BRÜLL ist wahrscheinlich das Salz $\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auch bei 20° das beständigere. Sein *Natriumgehalt* beträgt 9,318% (1 mg Na = 10,73 mg Salz); der entsprechende Wert für $\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist 8,990% (1 mg Na = 11,12 mg Salz).

Der Wassergehalt der verschiedenen Salze ändert sich bei 100° auch dann praktisch nicht, wenn das Erhitzen 8 Std. über Phosphorpentoxyd im Vakuum geschieht (JANDER und BRÜLL); erst oberhalb 125° tritt deutlicher Gewichtsverlust ein. Das Salz $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ verliert allerdings nach v. KNORRE und OLSCHESKY bereits bei 100° etwas von seinem überschüssigen Wasser. Bei 350° enthält es nur noch 1 Molekül H_2O (dieselben). Zwischen 280° und 340° ist allmählich stärker werdende Verfärbung nach Grau zu beobachten; mit freier Flamme erhitzt, verknistert der Rückstand danach, und zwar oft unter Aufglühen, und geht dann in goldgelbes Metaantimonat (NaSbO_3) über, das nach stärkerem Glühen in der Kälte schneeweiß aussieht (JANDER und BRÜLL). Über voller BUNSEN-Flamme tritt nach TOMULA leicht Gewichtskonstanz ein, die auch bei 2stündigem Erhitzen auf Rotglut erhalten bleibt. Glüht man das Antimonat zusammen mit Ammoniumchlorid, so verflüchtigt sich Antimon und Natriumchlorid bleibt zurück (ROSE).

Löslichkeit. 100 cm³ der *wäßrigen Lösungen* enthalten bei den angegebenen Temperaturen, die in der Tabelle 5 angegebenen Mengen $\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 5. Löslichkeit von Natriumantimonat in Wasser und wäßrigen Lösungen in g $\text{NaH}_2\text{SbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ Lösung.

Lösungsmittel	18,0°	20,0°	25,0°	33,5°	Beobachter
Wasser	0,0564		0,0738	0,1018	TOMULA
0,001 mol Lösung von NaCl bzw. $\text{KH}_2\text{SbO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$		0,0518			JANDER und BRÜLL
0,01 mol Lösung von NaCl bzw. $\text{KH}_2\text{SbO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$		0,0148			JANDER und BRÜLL
1%ige Natriumacetatlösung	0,0061		0,0146	0,0205	TOMULA
2,5%ige Natriumacetatlösung	0,0031		0,0040	0,0094	TOMULA

Bei Siedetemperatur lösen sich nach EBEL etwa 0,25 g Antimonat in 100 cm³ Wasser. Die Löslichkeit der stärker wasserhaltigen Salze ist in frisch bereiteten Lösungen größer (z. B. 0,0770 g NaH₂SbO₄ · 2½ H₂O in 100 cm³ Lösung bei 20°); sie nähert sich allmählich beim Stehen dem Zahlenwert für NaH₂SbO₄ · 2 H₂O (JANDER und BRÜLL). Der p_H-Wert der wäßrigen Antimonatlösung beträgt nach TOMULA 6,4, nach JANDER und BRÜLL dagegen 7,7; er nimmt mit steigender Verdünnung ab. Beim Erhitzen zeigt die Lösung häufig eine schwache Trübung infolge Abscheidung von Antimonpentoxyhydrat (JANDER und BRANDT) oder Natriumpolyantimonat (JANDER und BRÜLL).

Folgende Tabelle 6 gibt die Löslichkeit von Natriumantimonat in *wäßrigem Äthyl- und Methylalkohol*.

Tabelle 6. Löslichkeit von Natriumantimonat in Alkoholen verschiedener Konzentration in g NaH₂SbO₄ · 2 H₂O in 100 cm³ Lösung (TOMULA).

Lösungsmittel		18,0°	25,0°	33,5°
Äthylalkohol	(D ₁₅ ¹⁵ 0,9774) 15,23 Gew.-%	0,0118	0,0150	0,0403
	„ (D ₁₅ ¹⁵ 0,9618) 27,33 „	0,0038	0,0060	0,0140
	„ (D ₁₅ ¹⁵ 0,9370) 41,36 „	0,0001	0,0004	0,0008
Methylalkohol	(D ₄ ¹⁵ 0,9734) 20 Vol.-%	0,0120	0,0193	0,0270
	„ (D ₄ ¹⁵ 0,9559) 33,3 „	0,0044	0,0095	0,0150
	„ (D ₄ ¹⁵ 0,9298) 50 „	0,0006	0,0031	0,0062

Einige weitere Angaben finden sich bei BEILSTEIN und v. BLAESE sowie bei BALINT. Nach BEILSTEIN und v. BLAESE ist das Natriumantimonat in *Eisessig* vollständig unlöslich, während *Ammoniak* und *Kaliumsalzlösungen* stärker lösend wirken als Wasser (vgl. auch S. 76, Bem. VII).

Bestimmungsverfahren.

Vorbemerkung. Da die ursprünglich von KRAMER und TISDALL (s. auch TISDALL und KRAMER) angegebene und dann von RICHTER-QUITTNER sowie BRIGGS ergänzte gewichtsanalytische Bestimmung des Natriumantimonates vollständig durch die maßanalytische Bestimmung verdrängt worden ist, wird im folgenden im wesentlichen auf die maßanalytische Methode eingegangen, während von der gewichtsanalytischen nur die Hauptgesichtspunkte kurz zusammengestellt werden. Zur Ausführung der Fällung des Antimonates ist die von KRAMER und TISDALL angegebene Arbeitsweise fast von allen Bearbeitern beibehalten worden.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Natriums als Antimonat.

Das nach der auf S. 72 gegebenen Vorschrift in einer Platinschale gefällte Natriumantimonat setzt sich rasch ab und ist krystallin, aber es ist *so feinkörnig, daß es nur durch sehr dichte Filter vollständig zurückgehalten werden kann*. Ein Asbest-GOOCH-Tiegel (KRAMER und TISDALL geben in den Tiegel zunächst eine Scheibe Filtrierpapier, dann eine dünne Schicht Asbest, darauf wieder eine Scheibe Filtrierpapier und noch eine zweite Schicht Asbest) ist erst brauchbar, nachdem 300 bis 400 mg Natriumantimonat hindurch filtriert worden sind; anderenfalls sind die Ergebnisse bei der Bestimmung von etwa 6 mg Natrium 3 bis 10% zu niedrig. Ein vorbereiteter Tiegel kann dann für 25 und mehr Bestimmungen verwendet werden, ohne daß die Filtrationsgeschwindigkeit wesentlich nachläßt [KRAMER und TISDALL (a)].¹ Man bringt den Niederschlag mittels eines mit Gummistück versehenen Glasstabes aus der Schale in den Tiegel und saugt mäßig stark, so daß in 1 Min. 10 bis 15 Tropfen abfallen. Der Tiegel ist sowohl leer als auch mit dem Niederschlag bei 110° (oder nach KRAMER und GITTLEMAN bei 120°) bis zur Gewichtskonstanz zu erhitzen. Der Niederschlag soll allmählich auf diese Temperatur gebracht werden; die Trockendauer ist abhängig von der im Tiegel vorhandenen Niederschlagsmenge. Vor dem Wägen läßt man 30 Min. im Exsiccator erkalten. Für die Auswage wird die Zusammensetzung Na₂H₂Sb₂O₇ · 6 H₂O angegeben und zur Umrechnung dient die Beziehung: 1 mg Na = 11,08 mg Niederschlag (mit dem Atomgewicht des Antimons von 1935 ergibt sich statt dessen 11,12 mg). Es ist ein blinder Versuch mit den Reagenzien allein auszuführen und nötigenfalls zu berücksichtigen.

¹ Mit feinporigen Filtertiegeln sind noch keine Versuche gemacht worden.

RICHTER-QUITTNER konnte mit der gewichtsanalytischen Methode 7 mg Natrium neben etwa 2 mg Kalium in reiner Chloridlösung mit einem größten Fehler von 1,5% bestimmen. Mit einer bekannten Lösung der Blutsalze¹ haben KRAMER und TISDALL eine Genauigkeit von einigen Prozenten erhalten, ohne Calcium-, Magnesium- und Phosphat-Ionen zuvor abzutrennen. *Größere Mengen von Calcium, Magnesium und Phosphat müssen vor der Natriumbestimmung entfernt werden, da sonst die Ergebnisse durch das Mitausfallen fremder Salze unbrauchbar werden.* (TISDALL und KRAMER; RICHTER-QUITTNER; s. S. 76, Bem. VII.)

BELLSTEIN und v. BLAESE verwenden das Natriummetaantimonat als Wägungsform² (s. S. 70).

Da auch gebrauchtes Jenaer Geräteglas noch etwas Alkali an die (alkalische!) Lösung abgibt, soll die Bestimmung in *Platingefäßen* ausgeführt werden, die zuvor sorgfältig mit feinem Sand und destilliertem Wasser zu reinigen sind; anderenfalls bleibt der Niederschlag leicht an den Wänden hängen. (Vgl. S. 75, Bem. III.)

B. Maßanalytische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Antimonat.

Die Grundlage für die maßanalytische Bestimmung ist die Möglichkeit der Titration von Zwertigem oder Swertigem Antimon. Man titriert entweder das AntimonV-Ion jodometrisch oder reduziert es und bestimmt das AntimonIII-Ion mit Kaliumbromat.

Außer den allgemein für die Wahl maßanalytischer Methoden entscheidenden Gesichtspunkten — leichte Bestimmbarkeit kleiner Mengen, rasche Ausführbarkeit von Reihenbestimmungen, Unschädlichkeit kleiner, nicht titrierbarer Verunreinigungen — wird im Fall des Antimonates diese Arbeitsweise noch nahe gelegt dadurch, daß sich der sehr feinkörnige Niederschlag leicht zentrifugieren und schwer filtrieren läßt, und dadurch, daß das Ergebnis nicht von dem etwas unsicheren Wassergehalt des Niederschlages, sondern nur von dem konstanten Verhältnis Natrium: Antimon abhängt.

Arbeitsvorschrift. **Lösungen.** **Fällungsmittel:** 500 cm³ Wasser werden in einem Gefäß aus widerstandsfähigem Glas (Jenaer Glas, Pyrexglas) zum Sieden erhitzt; dazu werden etwa 10 g reines Kaliumantimonat (sogenanntes „saures Kaliumpyroantimonat“, „Kalium stibicum“; s. Bem. II) gegeben. Nach 3 bis 5 Min. langem Sieden wird die Lösung sofort unter fließendem Wasser abgekühlt und danach mit 15 cm³ einer 10%igen Lösung von mit Alkohol gewaschenem Kaliumhydroxyd versetzt. Das Reagens wird dann durch ein aschefreies Filter in eine paraffinierte Flasche filtriert. Läuft etwas ungelöstes Antimonat durch das Filter — was häufig der Fall ist — so setzt es sich während des vorgeschriebenen 24stündigen Stehens des Reagenses vor der Verwendung vollständig ab, und zugleich fallen etwa vorhandene kleine Verunreinigungen an Natrium aus. Die überstehende klare Lösung kann so lange verwendet werden, wie sie klar bleibt; bei Zimmertemperatur ist das mindestens 1 Monat der Fall (s. Bem. II). 10 cm³ Reagens sollen etwa 11 mg Natrium äquivalent sein.

Die 0,1 n *Thiosulfatlösung* (für kleine Natriummengen verwendet man besser eine verdünntere Lösung) kann auf übliche Weise, z. B. gegen Kaliumbiodat als Ursubstanz, eingestellt werden (KRAMER und GITTLEMAN). Sicherer ist es jedoch von einer bekannten Menge reinen Natriumchlorides auszugehen und bei der Einstellung genau die gleiche Arbeitsweise anzuwenden wie bei der eigentlichen Bestimmung, da damit die verschiedenen methodischen Fehler ausgeschaltet werden können. Dieser empirische Faktor für Thiosulfat soll um nicht mehr als 4% von dem theoretischen abweichen (KERR). — Weiterhin sind erforderlich:

¹ Die Lösung enthält in 1 l: 7,739 g NaCl,
2,005 g Na₂HPO₄ · 2 H₂O,
0,453 g KCl,
0,250 g CaCO₃,
0,189 g MgSO₄ · 7 H₂O,
10 cm³ konzentrierte Salzsäure.

² Gleiches tut auch TOMULA bei der Bestimmung von Antimon als Natriumantimonat.

konzentrierte eisen- und chlorfreie Salzsäure, 20%ige (bei kleinen Natriummengen 2%ige) Kaliumjodidlösung, 1%ige frisch bereitete Stärkelösung und 95%iger sowie 30%iger Alkohol.

Abscheidung. Die Natriumlösung wird, wenn sie nicht neutral reagiert, unter Verwendung von Phenolphthalein oder Phenolrot bis zur schwach alkalischen Reaktion mit natriumfreier 10%iger Kalilauge (s. Bem. II) versetzt. Man arbeitet im allgemeinen mit einem Lösungsvolumen von 2 cm³, das *einige Milligramme Natrium* enthält (für 1 cm³ Lösung ist von allen angegebenen Lösungsmengen die Hälfte zu nehmen), und gibt dazu — in einem spitz zulaufenden, graduierten Zentrifugenröhrchen aus einem gegen die alkalische Lösung besonders widerstandsfähigen Glas (s. Bem. III) — 10 cm³ der Kaliumantimonatlösung. Dann werden genau 3 cm³ nochmals über Kaliumhydroxyd destillierten 95%igen Alkohols unter beständigem, energischem Umrühren mit einem Glasstab¹ langsam (Zeitdauer mindestens 40 Sek.) zugetropft (!). Das Rühren wird danach noch wenige Minuten fortgesetzt, damit sich nur ein möglichst kleiner Teil des Niederschlages an der Gefäßwand festsetzen kann; dann wird der Glasstab mit einer kleinen Menge 30%igen Alkohols abgespült und, da noch etwas Antimonat daran haftet, in das Titriergefäß gegeben, während das Fällungsgefäß verschlossen 30 bis 45 Min. (höchstens etwa 1 Std.) beiseite gestellt wird. 5 Min. langes *Zentrifugieren* mit 1500 Umdrehungen/Min. genügt bereits zur Abtrennung des Niederschlages. Die überstehende Lösung wird vorsichtig mit einem am kurzen Ende etwas umgebogenen Heber oder mit einer nicht zu engen Capillare (verbunden mit einer geeigneten Saugvorrichtung) entfernt; dabei ist darauf zu achten, daß nicht etwa noch an der Glaswand haftender Niederschlag abgestreift wird. Zum *Auswaschen* von Gefäß und Niederschlag läßt man 10 cm³ 30%igen Alkohol unter Abspülen der Wand des Zentrifugenröhrchens einlaufen, wirbelt den Niederschlag auf und zentrifugiert nochmals. Die Lösung ist dann soweit wie möglich abzusaugen; die letzten Reste können nötigenfalls durch Umkehren des Röhrchens über Filtrierpapier beseitigt werden.

Titration. Man gibt 5 cm³ konzentrierte Salzsäure (D 1,182) zu dem Niederschlag und rührt diesen zur Erleichterung des Lösens mit dem Glasstab gut auf; man bringt dann die Lösung, zusammen mit etwa noch ungelöstem Niederschlag, in ein 100 cm³-Glas und wäscht das Zentrifugenröhrchen 2- bis 3mal mit je 5 cm³ Wasser nach; beim Verdünnen der Salzsäure tritt vollständige Auflösung ein. Nach Zugabe von 2 cm³ frisch bereiteter 20%iger Kaliumjodidlösung wird sogleich mit 0,1 n Thiosulfatlösung (aus einer Mikrobürette) titriert. Die Zugabe der Maßlösung soll zunächst sehr rasch und unter dauerndem Umrühren geschehen, bis die Lösung nur noch wenig gefärbt ist. Dann fügt man 0,5 cm³ frisch bereitete 1%ige Stärkelösung hinzu, titriert bis zu einem braunen Farbton und gibt von da an die Thiosulfatlösung unter gutem Durchmischen sehr langsam zu. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Lösung farblos wird.

Man kann die Titration auch unmittelbar in dem Zentrifugenglas z. B. in der Weise ausführen, daß man für 1,25 mg Natrium zu dem ausgewaschenen Niederschlag 1,5 bis 2,5 cm³ konzentrierte Salzsäure und 2 cm³ 2%ige Kaliumjodidlösung gibt, gut verrührt bis zur vollständigen Auflösung und mit 0,02 n Thiosulfatlösung titriert (BÁLINT).

1 cm³ 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht theoretisch 1,150 mg Natrium.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. KRAMER und GITTLEMAN haben mit dieser Methode *etwa 6 mg Natrium* bestimmt; die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen Wert und dem Sollwert beträgt bei 6 Versuchen —0,6 bis +1,6%. Entsprechende Versuche mit einer bekannten Lösung, die außer Natrium noch die anderen anorganischen Bestandteile des Blutserums enthielt —

¹ KRAMER und Mitarbeiter überziehen den Glasstab mit einem Gummistück.

sie enthielt 3,30 g Natrium, 0,237 g *Kalium*, 0,107 g *Calcium* und 0,190 g *Phosphor* in 1 l 0,1 n Salzsäure —, haben praktisch die gleichen Werte ergeben. Auch für den Fall, daß die Natriumbestimmung unmittelbar in dem unveraschenen und nicht weiter vorbehandelten Serum ausgeführt wird, geben KRAMER und GITTLEMAN als größten Fehler $\pm 2\%$ an.

BÁLINTs eingehende Prüfung der Methode hat ergeben, daß die von KRAMER und GITTLEMAN erreichte Genauigkeit auf einer Fehlerkompensation beruht. Die wichtigste Abänderung der Arbeitsweise durch BÁLINT ist das Auswaschen mit 3mal 2 cm³ 50%igem Alkohol (vgl. Bem. V). Bei genauem Einhalten der Volumverhältnisse und insbesondere Bestimmung des Umrechnungsfaktors für die Thiosulfatlösung mittels einer genau nach Vorschrift behandelten Lösung bekannten Natriumgehaltes und Anpassung der Volumverhältnisse bei der Titration an die vorhandene Menge Natrium (s. Bem. VI) konnte er eine Übereinstimmung der Parallelversuche auf 0,4 bis 0,6% erreichen, wenn er 0,5 bis 6,0 mg Natrium¹ in einem Ausgangsvolumen von 1 cm³ fällte. Dabei müssen *Calcium* und *Magnesium* zuvor abgeschieden werden; von *Kaliumchlorid* und *Ammoniumchlorid* dürfen nur etwa 3,7 bzw. 2,7 mg neben etwa 1 mg Natrium zugegen sein; bereits die doppelten Mengen veranlassen *negative* Fehler von einigen Prozenten. Verwendet man nicht den empirischen sondern den theoretischen Faktor, so bekommt man nach BÁLINT konstante Überwerte von etwa 3%, die man, wenn eine Genauigkeit von 1 bis 1,5% hinreichend ist, als Korrektur berücksichtigen kann.

KERR bestätigt die gute Brauchbarkeit der Methode für den Fall, daß die Thiosulfatlösung *empirisch* eingestellt wird; für die unmittelbare Natriumbestimmung in von Eiweiß befreitem Blut oder Serum stellt er die Thiosulfatlösung gegen eine bekannte Blutsalzmischung ein. Er empfiehlt, häufiger Kontrollen mit bekannter Natriumlösung auszuführen. ROURKE bestätigt die von KRAMER und GITTLEMAN angegebene Genauigkeit auch für 1 mg Natrium, wenn reine Natriumchloridlösung zur Untersuchung vorliegt; in *Gegenwart von Eiweiß* hat sich die Bestimmung bei einer Fällungstemperatur von 10° als ausführbar erwiesen. (S. Bem. VII).

II. Fällungsmittel. Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß man das im Handel unter den Bezeichnungen „*saures Kaliumpyroantimonat*“ und „*Kalium stibicum*“ erhältliche Salz (MERCK, Darmstadt, gibt dafür die Formel $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4 H_2O$ mit dem Molekulargewicht 507,79 an) als *Kaliumorthoantimonat* ($KH_2SbO_4 \cdot n H_2O$) ansehen muß (vgl. S. 70; daselbst auch Literaturhinweise). Während in den verschiedenen Präparaten stets auf 1 Atom Kalium 1 Atom Antimon kommt, wechseln der Wassergehalt und die äußere Beschaffenheit stark mit der Art der Herstellung (JANDER und BRANDT; JANDER und BRÜLL). Es ist deshalb *notwendig, sich davon zu überzeugen, ob das bereitete Reagens den vorgeschriebenen Antimon Gehalt besitzt*: 10 cm³ sollen etwa 10 mg Natrium äquivalent sein (BRIGGS; ROURKE) bzw. 63 bis 73 mg Antimon enthalten (KRAMER und GITTLEMAN). Dem würde bei 10 g Einwage auf 500 cm³ Lösung ein Antimonat von der ungefähren Zusammensetzung $KH_2SbO_4 \cdot 9,5$ bis $6 H_2O$ entsprechen. Abweichend davon enthält das 2%ige Reagens von BÁLINT in 10 cm³ 90 mg Antimon, entsprechend einer Zusammensetzung des Präparates etwa gemäß der Formel $KH_2SbO_4 \cdot 2 H_2O^*$; BÁLINT hat jedoch mit 1,5- bis 3,0%igem Reagens praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten, eine stärkere Änderung der Konzentration hat Überwerte ergeben. Die Gehaltsbestimmung geschieht am einfachsten durch eine nach der Vorschrift ausgeführte jodometrische Titration. Über die verwendeten Antimonatpräparate werden keine näheren Angaben gemacht.

¹ Nach BÁLINT macht es bei dieser Arbeitsweise keine Schwierigkeiten, den Anwendungsbereich der Methode auch noch auf kleinere Natriummengen zu erweitern.

* Einige von JANDER und BRÜLL verwendete Präparate entsprechen folgender Formel $KH_2SbO_4 \cdot 1 H_2O$.

Die 10%ige *Kalilauge* muß aus einem möglichst natriumfreien Kaliumhydroxyd hergestellt und in paraffiniertem Gefäß aufbewahrt werden. Nach Zugabe der Lauge soll auch das Reagens möglichst nicht mehr mit Glas in Berührung kommen. Der p_H -Wert des angegebenen Reagenses beträgt etwa 9 (KRAMER und GITTLEMAN); BÁLINT hat für ein an Antimonat etwas konzentrierteres Reagens den p_H -Wert zu etwa 12,32 ermittelt. Bei näherer Untersuchung der *Änderungsmöglichkeiten für das Reagens* hat BÁLINT noch folgendes festgestellt: Sowohl durch Auflösen des Antimonates bei einer unterhalb 100° liegenden Temperatur als auch durch zu langes Sieden der Lösung erhält man ein unbrauchbares Reagens; die Erhöhung der Laugenkonzentration über die in der Vorschrift angegebene veranlaßt Überwerte, während eine geringe Erniedrigung ohne wesentlichen Einfluß ist.

Vor der Verwendung ist das Reagens zweckmäßig noch daraufhin zu prüfen, ob 2 cm^3 Wasser, versetzt mit 10 cm^3 Reagens, auf Zusatz von 3 cm^3 95%igem Alkohol keine Abscheidung geben.

III. Fällungsbedingungen. Es ist wesentlich, daß der *Alkohol* sehr langsam und unter gutem Umrühren (Umschütteln genügt nach BÁLINT nicht) zu der Lösung gegeben wird, damit keine Abscheidung von Kaliumantimonat, erkennbar an einer milchigen Trübung, auftritt; auch wenn diese Trübung nur kurze Zeit sichtbar ist, wird das Ergebnis bereits zu hoch. Bemühungen um die Vermeidung dieser Fehlerquelle haben zu dem Vorschlag geführt, anstatt des 95%igen die entsprechende Menge (4 cm^3 anstatt 3 cm^3) 80%igen Alkohols anzuwenden. Bei 80%igem Alkohol soll sich außerdem eine nochmalige Destillation über Kaliumhydroxyd erübrigen. Die Menge des Alkohols ist so zu wählen, daß die Lösung am Ende der Fällung etwa 20%ig daran ist. Dabei ist besonders bei hochprozentigem Alkohol eine auf $0,1\text{ cm}^3$ genaue Abmessung des Volumens notwendig; eine zu kleine Menge veranlaßt unvollständige Ausfällung, eine zu große dagegen Mitfällung von Kaliumantimonat. (BÁLINT; KERR.) — Als *Fällungstemperatur* wird durchweg Zimmertemperatur gewählt; nur ROURKE führt die Fällung zwecks Verhinderung der Abscheidung von gelöstem Eiweiß bei 10° aus. — Bei der Prüfung verschiedener *Gefäßmaterialien* hat BÁLINT mit grünem Jenaer Kaliglas die sichersten Ergebnisse erhalten (vgl. auch S. 72); außerdem ist Pyrexglas anwendbar (KRAMER und GITTLEMAN; KERR). Die Jenaer Kaliglasgeräte können, wenn sie mechanisch und chemisch angegriffen sind, durch Ausglühen in der Gebläseflamme wieder brauchbar gemacht werden. Der Glasstab soll möglichst aus gleichem Glas sein. Vor der Verwendung sind stets etwa 3 bis 5 Natriumfällungen in den Gefäßen auszuführen; die Brauchbarkeit wird danach geprüft durch Fällung einer bekannten Menge Natrium. Das Reinigen nach der Titration geschieht nur mit Wasser und Bürste; Anwendung von Lauge oder sogar Chromschwefelsäure macht die Ergebnisse unsicher. Die üblichen Zentrifugengläser sind vollständig unbrauchbar. [BÁLINT und PETOW; MÜLLER (b).]

IV. Zusammensetzung des Niederschlages. Das abgeschiedene Natriumantimonat enthält stets eine geringe Menge Kalium, und zwar etwa 3% der Gesamtalkalimenge (BÁLINT, s. auch Bem. I über die von ihm gefundenen Überwerte). Vgl. im übrigen S. 70.

V. Waschflüssigkeit. Während MÜLLER (b) den bereits von KRAMER und TISDALL vorgeschlagenen 30%igen Äthylalkohol als geeignetste Waschflüssigkeit empfiehlt, insbesondere auch im Vergleich zu verdünntem Methylalkohol oder Aceton, ergibt sich aus den Versuchen von BÁLINT, daß 50%iger Alkohol sicherere Ergebnisse liefert [10 cm^3 50%iger Alkohol lösen $41,6\text{ mg}$ Kaliumantimonat (BÁLINT)], die sich insbesondere auch wegen der geringeren Löslichkeit des Natriumantimonates bei Änderung der verbrauchten Menge Waschflüssigkeit von 3mal 2 auf 5mal 2 cm^3 nur um wenige Promille ändern. Die mit 30%igem Alkohol erhaltenen richtigen Werte sind nach BÁLINT auf eine Kompensation des Verlustes an Niederschlag durch dessen Kaliumgehalt (s. Bem. IV) zu erklären.

KRAMER und GITTLEMAN hebern außerdem beim ersten Male die Lösung nur bis auf 2 cm³ ab, vermischen diesen Rest dann — ohne den Niederschlag aufzuwirbeln — mit 10 cm³ 30%igem Alkohol und trennen danach Niederschlag und Lösung vollständig.

VI. Titrationsbedingungen. Vorbedingung für eine genaue Titration und einen scharfen Endpunkt ist die Wahl geeigneter Konzentrationen an Salzsäure und Kaliumjodid. Am Ende der Titrationsen soll die Salzsäurekonzentration 4,5 bis 5,5% HCl entsprechen, während von Kaliumjodid ein 1,5- bis höchstens 4facher Überschuß über die theoretisch erforderliche Menge (1 mg Na entspricht 14,4 mg KJ; 1 mg Sb entspricht 2,7 mg KJ) am geeignetsten ist (MÜLLER; BÁLINT). Bei kleineren Salzsäurekonzentrationen tritt rasch Nachbläuung ein infolge des zunächst unvollständigen Ablaufes der Reaktion zwischen Jod-Ion und Antimon-Ion; bei zu hohen Salzsäure- und Kaliumjodidkonzentrationen dagegen werden Nachbläuung und Überwerte des Ergebnisses veranlaßt durch Oxydation von Jodwasserstoff durch Luftsauerstoff. Bei den Volumverhältnissen von KRAMER und GITTLEMAN ergibt sich eine Endkonzentration an Salzsäure von 7% und ein 5facher Überschuß an Kaliumjodid, während ROURKE bei etwa gleicher Salzsäurekonzentration einen nahezu 20fachen Kaliumjodidüberschuß anwendet; es wird daher rasches Titrieren vorgeschrieben, damit das Ergebnis nicht durch das Nachbläuen beeinflusst wird. (S. dagegen MÜLLER, Bem. VIII a.)

VII. Einfluß fremder Stoffe. Die Antimonatfällung ist *nicht spezifisch für Natrium*: Lithium-Ion gibt eine dem Natriumantimonat ähnliche Fällung (s. z. B. JANDER und BRANDT); weiterhin geben Ammonium-Ion in einer Konzentration von über 0,5 n, Rubidium-Ion in einer Konzentration von über 0,1 n (BÁLINT) sowie Erdalkali- und Schwermetall-Ionen mit Antimonatlösung Niederschläge. Da die Prüfung der Methode stets nur im Hinblick auf ihre Anwendung zur Untersuchung physiologischen Materials vorgenommen worden ist, sind auch hinsichtlich der Fremdstoffe und ihrer Konzentrationen fast ausschließlich die dabei in Frage kommenden Verhältnisse untersucht worden, so daß wenige Angaben über den quantitativen Einfluß einzelner Ionen vorliegen. BÁLINT hat festgestellt, daß bei der Fällung von 1 cm³ 0,05 n Natriumchloridlösung, die gleichzeitig 0,05 n an Kalium- oder Ammoniumchlorid ist, die Ergebnisse um einige Promille erniedrigt werden. Ist die Lösung an den genannten Stoffen 0,10 n, so beträgt der negative Fehler 3,5 bzw. 1,5%, ist sie 0,20 n, so wächst er auf 5 bzw. 4,5% an (vgl. Bem. I; s. auch BELSTEIN und v. BLAESE; TOMULA).

Aus MÜLLERS (a) Angaben ist zu ersehen, daß sowohl Magnesium- als auch Calcium- und Phosphat-Ionen die durch jodometrische Titration gefundenen Ergebnisse erhöhen; die bei seiner Arbeitsweise (vgl. Bem. VIII a) gefundenen Überwerte betragen bei entweder 0,05 oder 0,1 mg Magnesium bzw. Phosphor neben 0,24 mg Natrium in 1 cm³ 0,5 und 1%, für 0,1 und 0,2 mg Calcium unter gleichen Bedingungen 1,5 und 2,5%; gleichzeitige Gegenwart dieser drei Elemente in den angegebenen Mengenverhältnissen veranlaßt etwa + 1,5% Fehler. *Für höhere Anforderungen an die Genauigkeit sind Calcium und besonders Magnesium zuvor abzutrennen* (BÁLINT).

Zur Erreichung einer Genauigkeit von 1 bis 2% können die in enteweißtem normalen Blut oder Serum enthaltenen Fremdsalze unberücksichtigt bleiben, besonders wenn der Fehler durch empirische Einstellung der Thiosulfatlösung gegen eine bekannte Blutsalzlösung ausgeschaltet wird (vgl. Bem. I).

Das in Serum oder Plasma vorhandene Eiweiß, das die gewöhnliche Arbeitsweise unzuverlässig macht, stört die auf einige Prozente genaue Bestimmung von 1 bis 2 mg Natrium bei einem Fällungsvolumen von 1 cm³ nicht, wenn das Gemisch von Lösung und Reagens auf 10° ± 1° abgekühlt wird und der zuzusetzende Alkohol die gleiche Temperatur hat (ROURKE). Sicherer ist es jedoch, das Eiweiß zu entfernen, und zwar entweder durch Fällen mit Trichloressigsäure und voll-

ständige Beseitigung des Überschusses durch Abrauchen mit etwas konzentrierter (eisenfreier) Salpetersäure (BRIGGS; KERR) oder durch Ultrafiltration der Lösung nach dem Verdünnen auf das 20fache Volumen (RICHTER-QUITTNER) oder durch Veraschen des Materials vor der Natriumbestimmung (BÁLINT trennt dabei gleichzeitig Calcium und Magnesium als Carbonate ab).

VIII. Sonstige Arbeitsmethoden. Sie sollen im folgenden nur kurz charakterisiert werden.

a) Methode von MÜLLER. Arbeitsvorschrift. 1 cm³ Natriumlösung, enthaltend 0,24 mg Natrium als Natriumchlorid, wird mit 2 cm³ des angegebenen Reagenses (s. S. 72) und mit 0,6 cm³ 95%igem Alkohol in einem 20 cm³-Zentrifugenglas gefällt; nach 2stündigem Stehen wird kurze Zeit zentrifugiert, die Lösung abgesaugt, der Niederschlag 3mal mit je 2 cm³ 30%igem Alkohol aufgewirbelt, zentrifugiert und die Waschflüssigkeit wieder abgesaugt. Durch kurzes Erwärmen auf 80 bis 100° werden die letzten Reste Alkohol beseitigt und danach zu dem abgekühlten Rückstand für je 1 mg Natrium 1 cm³ 2%ige Kaliumjodidlösung, 1 cm³ konzentrierte Salzsäure und 2 cm³ Wasser zugesetzt. Nach 10 Min. wird das abgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Die gefundene Anzahl Kubikzentimeter ist mit 0,115 zu multiplizieren.

Die Abweichungen der gefundenen Natriummengen von den gegebenen liegen zwischen -1,3 und +0,4%. Auch bei der Verdünnung der Natriumlösung mit 3 cm³ Wasser hat MÜLLER mit 1 cm³ Reagens und 1 cm³ 95%igem Alkohol noch die gleichen Ergebnisse erhalten (unter diesen Bedingungen sind die in Bem. VII erwähnten Versuche mit Fremdsalzen gemacht worden). Nach BÁLINT ist die angegebene Genauigkeit nicht durchweg zu erreichen.

b) Methode von LEWIN. Bei dieser ist besonders die *Ausführung der Antimonitration mit Kaliumbromat nach Reduktion mit Natriumsulfid* erwähnenswert. Die im übrigen von LEWIN gemachte Angabe, daß mit einem durch Schmelzen von AntimonV-oxyd und Kaliumnitrat erhaltenen Kaliumantimonat das sekundäre Natriumsalz der Antimonsäure Na₂HSbO₄ ausfällt, steht weder im Einklang mit den Angaben anderer Bearbeiter¹, noch lassen die einige Unstimmigkeiten enthaltenden Analysenergebnisse, deren Abweichungen von den auf Grund der angenommenen Zusammensetzung berechneten Werten bis nahezu 10% betragen, die Richtigkeit der Voraussetzung eindeutig erkennen. Zudem kommt der vorgeschlagenen Methode offenbar kein Vorteil vor der üblichen Antimonatmethode zu.

c) Radiometrische Methode von EHRENBERG. *Bei dieser Arbeitsweise wird das Natriumantimonat mit einer bekannten Menge Salzsäure umgesetzt und deren Überschuf radiometrisch ermittelt.*

Arbeitsvorschrift. Der mit 0,46 bis 1,38 mg Natrium erhaltene Antimonatniederschlag wird nach dem Abzentrifugieren und Auswaschen in etwas Wasser aufgewirbelt und mit 1 cm³ 0,1 n Salzsäure versetzt. Bei dem darauf folgenden 1/2stündigen Erhitzen im siedenden Wasserbad zersetzt sich das Natriumantimonat unter Abscheidung von Antimonsäure. Diese wird abzentrifugiert — wofür längere Zeit erforderlich ist, als für die Abtrennung des Natriumantimonates — und die überstehende Lösung mit mehrfachem Nachspülen in einen 50 cm³-Meßkolben gegeben, mit je 1 cm³ 0,1 n Sodalösung und 0,1 n Bleinitratlösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Abzentrifugieren des Bleicarbonates aus einem beliebigen Teil der Lösung werden 0,5 cm³ Lösung mit je 0,5 cm³ mit Thorium B indizierter 0,001 n Bleinitratlösung und 0,001 n Kaliumchromatlösung versetzt; in 1 cm³ des danach erhaltenen Zentrifugates wird die Stärke der Radioaktivität gemessen. Es müssen 4 oder 6 Parallelbestimmungen ausgeführt werden. Die Methode wird auf eine bekannte Natriummenge geeicht; die Kontrollaktivität erhält man, indem man 1 cm³ 0,1 n Bleinitratlösung auf 50 cm³ auffüllt und 0,5 cm³ davon in der angegebenen Weise radiometrisch untersucht.

¹ CHODAKOW folgert auch von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, daß die sekundären Orthoantimonate nur wenig stabil sein dürfen und nur in stark alkalischen Medien entstehen können.

Für Natriummengen, die außerhalb des angegebenen Bereiches liegen, ist die Methode bisher noch nicht ausgearbeitet worden. EHRENBURG empfiehlt die Methode wegen ihrer bequemen Handhabung und guten Genauigkeit zur Natriumbestimmung in Körperflüssigkeiten. Bei Vorversuchen mit gewöhnlicher acidimetrischer Titration ist festgestellt worden, daß der Verbrauch an Salzsäure der Menge des Antimonates proportional ist.

C. Colorimetrische und nephelometrische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Antimonat.

1. Colorimetrische Methode von YOSHIMATSU.

Zur colorimetrischen Bestimmung kann die Farbe des unter Zusatz eines Schutzkolloides aus saurer Lösung abgeschiedenen Antimonsulfides verwendet werden. Die Methode ist von YOSHIMATSU angegeben worden. (Die näheren Angaben sind dem Buch von PINCUSSEN über Mikromethodik entnommen.)

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Über Herstellung des Fällungsmittels s. S. 72. — Salzsäure (D 1,15) wird bereitet durch Mischen von 3 Teilen konzentrierter Salzsäure (D 1,19) mit 1 Teil Wasser. — 10%ige Natriumsulfidlösung; sie hält sich bei Zimmertemperatur mindestens 1 Monat. — 5%ige Gelatinelösung. — Als Vergleichslösung dient eine Natriumantimonatlösung, bereitet durch Lösen von 1,108 g (nach den Atomgewichten von 1935 muß es für $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ heißen 1,112 g) Natriumantimonat in 125 cm³ Salzsäure (D 1,15) und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 1000 cm³. 1 cm³ dieser Lösung entspricht 0,1 mg Natrium.

Man fällt das erforderliche Natriumantimonat durch langsame Zugabe von 50 cm³ einer 2,5%igen Natriumchloridlösung zu 500 cm³ des Kaliumantimonatreagens und darauffolgenden Zusatz von 110 cm³ absolutem Alkohol zu der gut durchgemischten Lösung; während des Alkoholzusatzes ist die Lösung dauernd umzurühren. Nach 2stündigem Stehen saugt man den Niederschlag auf einen BÜCHNER-Trichter ab, wäscht ihn wiederholt mit Alkohol von 50 Vol.-%, bis das Waschwasser auf Zusatz von Salzsäure und Natriumsulfidlösung keine Färbung mehr gibt, und trocknet ihn im Exsiccator.

Abscheidung und Bestimmung. Das nach S. 73 gefällte, abzentrifugierte und ausgewaschene Natriumantimonat wird im Zentrifugenröhrchen in 0,5 cm³ Salzsäure (D 1,15) gelöst. Unter Nachspülen mit Wasser bringt man die Lösung in ein 25 cm³-Meßkölbchen und gibt gleichzeitig 3 cm³ der Standardlösung (= 0,3 mg Na) in einen gleichen Meßkolben. Zu beiden Lösungen fügt man je 10 cm³ Wasser, 3 cm³ Gelatinelösung und 2,5 cm³ Natriumsulfidlösung hinzu, mischt gut durch und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Danach werden beide Lösungen im Colorimeter miteinander verglichen. Es ist sicher zweckmäßig, einen Parallelversuch mit bekannter Natriummenge auszuführen.

Bemerkungen. Die Methode ist in dieser Weise für eine Natriummenge von etwa 0,3 mg anwendbar; zur Bestimmung größerer Mengen müßte man also entsprechend mehr Salzsäure zum Lösen nehmen und die unbekannt Lösung auf ein entsprechend größeres Volumen verdünnen, so daß wieder etwa 0,3 mg Natrium in 25 cm³ Lösung enthalten sind.

Für die unmittelbare Fällung des Natriums aus Serum wird folgende Arbeitsweise angegeben: Zu 1 cm³ Reagens gibt man 0,1 cm³ Serum und danach unter dauerndem Rühren mit einem feinen Glasstab tropfenweise $\frac{1}{5}$ des Volumens, d. h. 0,22 cm³, absoluten Alkohol. Nach 45 Min. wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag 4mal mit je 2 cm³ Alkohol von 50 Vol.-% ausgewaschen. Für die Natriumbestimmung in Gesamtblut ist die Probe zuvor zu veraschen. Über die Genauigkeit der Bestimmung liegen keine näheren Angaben vor.

2. Nephelometrische Methode von LEBERMANN.

Bei der von LEBERMANN angegebenen nephelometrischen Natriumbestimmung wird das gefällte, abzentrifugierte und ausgewaschene Natriumantimonat in alkoholhaltigem Wasser aufgeschlämmt, diese Suspension in einem Colorimeterröhrchen auf ein bestimmtes Volumen

(5 oder 10 cm³) aufgefüllt und mit den Trübungen einer Reihe auf gleiche Weise mit Natriumchloridlösungen bekannten Gehaltes hergestellter Fällungen verglichen. Die Vergleichsskala, deren Abstufungen für 0,05 bis 0,5 mg Natrium noch 0,05 mg betragen können, während sie bei LEBERMANN für 0,1 bis 1,0 mg Natrium 0,1 mg und für 1,0 bis 2,0 mg Natrium 0,2 mg betragen, soll mindestens jeden zweiten Tag frisch hergestellt werden. Als äußerste Genauigkeitsgrenze wird für Mengen bis höchstens 0,5 mg Natrium 0,025 mg angegeben. Der Vergleich kann vor einem schwarzen Schirm oder für kleinste Mengen in einem Beleuchtungsapparat nach WESSELY erfolgen.

Literatur.

- BÁLINT, M.: Bio. Z. **150**, 424 (1924). — BÁLINT, M. u. H. PETOW: Bio. Z. **145**, 242 (1924). — BEILSTEIN, F. u. O. v. BLAESE: (a) Mélanges phys. chim. Bl. Pétersb. **13**, 1 (1889); durch C. **60 I**, 803 (1889); (b) Bl. Acad. Sci. Pétersb. (N. S. 1) **33**, 209 (1889); durch C. **61 I**, 350 (1890). — BOUGAULT, J.: J. Pharm. Chim. [6] **21**, 437 (1905); durch C. **76 I**, 1737 (1905). — BRIGGS, A. P.: J. biol. Chem. **57**, 351 (1923). — BRINTZINGER, H. u. J. WALLACH: Angew. Ch. **47**, 61 (1934). — CHODAKOW, J. W.: Ph. Ch. B **25**, 372 (1934). — DEHN, O. v.: H. **144**, 178 (1925). — EBEL, F.: B. **22**, 3044 (1889). — EHRENBERG, R.: Mikrochemie, PREGL-Festschr., S. 68. 1929 (mit H. NAUCKE) u. Radiometrische Methoden, in: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von W. BÖTTGER, I. Teil, S. 359. Leipzig 1933. — JANDER, G. u. L. BRANDT: Z. anorg. Ch. **147**, 5 (1925). — JANDER, G. u. W. BRÜLL: Z. anorg. Ch. **158**, 321 (1926). — JUER, J.: Med. Doświadczalna i Społeczna **18**, 80 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 4443 (1934). — KERR, S. E.: J. biol. Chem. **67**, 689 (1926). — KNORRE, G. v. u. P. OLSCHESKY: B. **18**, 2353 (1885). — KRAMER, B.: J. biol. Chem. **41**, 263 (1920). — KRAMER, B. u. I. GITTLEMAN: J. biol. Chem. **62**, 353 (1924). — KRAMER, B. u. F. F. TISDALL: (a) J. biol. Chem. **46**, 467 (1921); (b) **48**, 223 (1921). — LAUDAT, M.: Bl. Soc. Chim. biol. **10**, 757 (1924); durch C. **99 II**, 1240 (1928). — LEBERMANN, F.: (a) Klin. Wchschr. **3**, 2196 (1924); durch C. **96 I**, 266 (1925); (b) Bio. Z. **152**, 345 (1924). — LEWIN, A. D.: Fr. **104**, 406 (1936). — MÜLLER, H.: (a) Helv. **6**, 1152 (1923); (b) Bio. Z. **147**, 356 (1924). — PAULING, L.: Am. Soc. **55**, 1895, 3052 (1933). — PINCUSSEN, L.: Mikromethodik, 5. Aufl., S. 96. Leipzig 1930. — POND, W. F.: Chemist-Analyst **19**, 11 (1930); durch C. **101 I**, 3217 (1930). — PRICHODKO, G. W.: Chem. J. Ser. B **4**, 403 (1931); durch C. **102 II**, 2761 (1931). — RICHTER-QUITTNER, M.: Bio. Z. **133**, 417 (1922). — ROSE, H.: Ann. Phys. **73** ([3] **13**), 582 (1848). — ROURKE, M. D.: J. biol. Chem. **78**, 337 (1928). — SATO, M. u. K. MURATA: Bl. agric. chem. Soc. Japan **13**, 34 (1937); durch C. **108 II**, 886 (1937). — TISDALL, F. F. u. B. KRAMER: J. biol. Chem. **48**, 1 (1921). — TOMULA, E. S.: Z. anorg. Ch. **118**, 81 (1921). — TORRES, I. u. A. S. RUIZ: An. Españ. **32**, 246 (1934); durch C. **105 II**, 3017 (1934). — YOSHIMATSU, S.: Tôhoku J. exp. Med. **8**, 496 (1927); durch Brit. chem. Abstr. **1927 A**, 894; s. auch PINCUSSEN.

§ 6. Bestimmung durch Abscheidung als Natriumcaesiumwismutnitrit.

$6 \text{ NaNO}_2 \cdot 9 \text{ CsNO}_2 \cdot 5 \text{ Bi(NO}_2)_3$, Molekulargewicht 3759,4.

Allgemeines.

In schwach salpetersaurer Lösung bildet Natrium-Ion mit Caesium-, Wismut- und Nitrit-Ionen ein dem Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit ähnliches Tripelnitrit, das bei genügend hoher Konzentration der Lösung als gelber Niederschlag ausfällt. Man kann das getrocknete Tripelnitrit auswägen. Außerdem kann man es lösen und entweder den Nitritgehalt der Lösung oxydimetrisch oder colorimetrisch oder den Wismutgehalt elektrolytisch oder colorimetrisch bestimmen.

Die Methode ist, insbesondere seit der eingehenden Bearbeitung der Uranylacetatmethode (§ 4, S. 25), nur wenig verwendet worden; *in erster Linie* hat man von ihr *bei physiologischen Untersuchungen* Gebrauch gemacht. Ein besonderer Vorteil dieser Abscheidungsform des Natriums liegt darin, daß *auch große Mengen von Kalium keinen Einfluß auf die Natriumbestimmung haben*; selbst in Gegenwart einer gegenüber der Natriummenge mehrere tausendmal so

großen Menge Kalium ist der Niederschlag kaliumfrei [BALL (b)]. Dem steht als Nachteil die Empfindlichkeit des Reagens gegen Luftsauerstoff gegenüber, die besondere Vorsicht beim Arbeiten erfordert, und die Kostspieligkeit des Caesiums. Das Caesium kann allerdings aus den Rückständen leicht wiedergewonnen werden.

Die Methode ist ursprünglich von BALL in Vorschlag gebracht und später von DOISY und BELL als Mikromethode ausgebildet worden. Sie erfuhr dann weiter eine eingehende Bearbeitung durch TSCHOPP. Im übrigen ist nur noch die Arbeit von FABER und STODDARD zu erwähnen.

Eigenschaften des Natriumcaesiumwismutnitrites. Das Salz bildet derbe, gelbe Krystalle von oktaederähnlicher Form [BALL (a)]. Seine Zusammensetzung entspricht bei Verwendung des gebräuchlichen Reagens am besten der Formel $6 \text{NaNO}_2 \cdot 9 \text{CsNO}_2 \cdot 5 \text{Bi}(\text{NO}_2)_3$; dies ist wohl so zu verstehen, daß im Niederschlag auf etwa 1 Molekül $\text{Na}_2\text{CsBi}(\text{NO}_2)_6$ 4 Moleküle $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{NO}_2)_6$ vorhanden sind. Wählt man ein anders zusammengesetztes Reagens, so hat man mit einer Änderung der Zusammensetzung des Tripelnitrites zu rechnen (s. S. 81f.). Da der Natriumgehalt sehr gering ist, nämlich gleich 3,670% (Atomgewichte von 1935), ist der Umrechnungsfaktor für die Natriumbestimmung sehr günstig. Das angegebene Salz enthält im übrigen 36,71% Nitrit, 27,80% Wismut und 31,82% Caesium.

Durch Erhitzen auf 100° ist leicht Gewichtskonstanz zu erreichen.

Genauere Angaben über die Löslichkeit fehlen. Nach BALL erhält man mit einer Lösung von 0,01 mg Natrium in $0,1 \text{ cm}^3$ auf Zusatz von 2 cm^3 Reagens noch einen deutlichen Niederschlag. Beim Auswaschen der Fällung mit einer Mischung gleicher Raumteile von reinem Aceton und Wasser hat man für je 5 cm^3 Lösung mit einem Verlust von 0,07 mg Natrium zu rechnen; für 5 cm^3 5%ige Kaliumnitritlösung entspricht die aufgelöste Menge etwa 0,1 mg Natrium. Reines Aceton löst den Niederschlag nicht merklich [BALL (b)]. Der Niederschlag ist leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und in alkalischer Tartratlösung.

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Natriumcaesiumwismutnitrit.

Arbeitsvorschrift nach BALL. Fällungsmittel („BALLSches Reagens“). 30 g natriumfreies Kaliumnitrit werden in einem 100 cm^3 -Kolben in etwa 60 cm^3 Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man zunächst eine Lösung von 3 g Wismutnitrat in einigen Kubikzentimetern 2 n Salpetersäure; eine etwa sich bildende Abscheidung wird durch vorsichtigen Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure beseitigt. Dann fügt man eine Lösung, die 1,6 g Caesiumnitrat und 1 cm^3 2 n Salpetersäure enthält, hinzu und füllt auf 100 cm^3 auf. Sollte sich die Lösung dabei infolge von Hydrolyse trüben, so ist nochmals in geringen Mengen 2 n Salpetersäure zuzusetzen. Das so erhaltene orangegelbe Fällungsmittel muß vollständig klar sein. Zur Abscheidung geringer aus den Reagenzien stammender Natriummengen läßt man es zweckmäßig 24 Std. stehen und filtriert danach. Das Reagens ist mehrere Wochen brauchbar, wenn es durch Verdrängen der überstehenden Luft mittels Leuchtgases oder durch Übersichten mit Paraffinöl vor dem Einfluß des Luftsauerstoffes geschützt wird, insbesondere, wenn man es bei einer Temperatur von 1°C aufbewahrt (DOISY und BELL). 1 cm^3 Reagens vermag 0,5 bis 0,7 mg Natrium zu fällen.

Abscheidung und Bestimmung. Da es für das Gelingen der Bestimmung *wesentlich* ist, daß das Reagens so wenig wie möglich mit Luft in Berührung kommt (s. Bem. II), führt BALL die Bestimmung in einem besonderen Gefäß aus, und zwar in einem zylindrischen Scheidetrichter von etwa 50 cm^3 Fassungsvermögen; in den eingeschliffenen Stopfen sind zwei rechtwinklig gebogene, kurze Glasrohre eingeschmolzen. Zur Bestimmung von 10 mg Natrium versetzt man 20 bis 25 cm^3

Reagens mit 1 cm³ etwa 2 n Salpetersäure und gibt dazu das in 5 cm³ oder weniger Wasser gelöste Natriumsalz. Nach gutem Durchmischen mittels eines Glasstabes leitet man einige Sekunden schwefelwasserstofffreies¹ Leuchtgas in das Gefäß und verschließt dann das eine Rohr vollständig, während man das andere mit einem BUNSEN-Ventil versieht. Innerhalb 1 bis 2 Min. beginnt die Abscheidung des Niederschlages. Zu deren Vervollständigung muß die Lösung mindestens 24 Std. stehen bleiben; noch sicherer ist nach BALL eine 48stündige Wartezeit. Danach wirbelt man den sich leicht absetzenden Niederschlag mit einem steifen Draht auf, öffnet den Hahn des Fällungsgefäßes über einem kleinen, tarierten, auf einer Saugflasche befestigten Filtertiegel und läßt die Lösung so rasch in den Tiegel fließen, daß *der Niederschlag während des Filtrierens immer mit Lösung bedeckt bleibt*. Zum Überspülen der letzten Reste des Niederschlages gibt man so rasch wie möglich einen Teil des klaren Filtrates nochmals in das Fällungsgefäß. Die Entstehung einer geringen Menge Schaum an den Seiten des Fällungsgefäßes bei dieser zweiten Filtration hat keinen merklichen Einfluß auf die Bestimmung. Das überschüssige Fällungsmittel wird dann ohne Verzögerung mit Hilfe von 5 cm³ (bei größeren Niederschlagsmengen verwendet man 10 cm³) einer Mischung aus gleichen Raumteilen von Aceton und Wasser aus Tiegel und Niederschlag beseitigt; danach wird mit reinem Aceton nachgewaschen, und zwar soll vor Zugabe eines weiteren Anteiles des letzteren das Saugen unterbrochen und danach erst wieder damit begonnen werden. 15 Min. langes Trocknen des Niederschlages bei 100° vor dem Auswägen ist hinreichend.

Zur *Umrechnung der Auswage auf Natrium* dient der Faktor 0,03675, d. h. 1 mg Natrium liefert 27,21 mg Natriumcaesiumwismutnitrit. Dem Verlust an Niederschlag beim Auswaschen kann dadurch Rechnung getragen werden, daß für je 5 cm³ des 50%igen Acetons 0,07 mg zu der gefundenen Menge Natrium hinzugezählt werden.

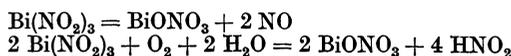
Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. BALL hat mit dieser Methode etwa 4 bis 40 mg Natrium bestimmt (über die Bestimmung kleinerer Mengen vgl. Bem. VII). Der Fehler der von ihm gefundenen Natriummengen gegenüber den gegebenen beträgt bei kleineren Mengen $\pm 0,1$ bis 0,2 mg Natrium, für mehr als 15 mg Natrium ist er größer; er entspricht *im allgemeinen* einer *Genauigkeit von einigen Prozenten* (diese Ergebnisse werden nur auf Zehntelmilligramme genau angegeben). Durch sorgfältiges Arbeiten läßt sich nach BALL mit einiger Übung bei der Verwendung von etwa 7,5 mg Natrium eine Übereinstimmung der Parallelversuche auf 0,01 bis 0,02 mg Natrium erreichen. Für das Ergebnis ist es gleichgültig, ob das Natrium als Nitrat, Acetat oder Sulfat vorliegt (vgl. auch Bem. VI). *Kalium stört auch in großem Überschuß nicht*, so daß kleine Mengen Natrium z. B. unmittelbar in 1 g Kaliumnitrit [BALL (a)] oder in 1 g Kaliumnitrat (FABER und STODDARD) bestimmt werden können. Eine Genauigkeit von einigen Zehntelmilligrammen Natrium hat BALL auch erhalten, wenn die Lösung gleichzeitig neben etwa 6 mg Natrium und 40 mg Kaliumsulfat noch 24 mg Magnesiumnitrat, 8 mg Ammoniumnitrat und je 4 mg Lithiumnitrat, Rubidiumchlorid und Calciumchlorid enthielt.

II. Fällungsmittel. Zur Bereitung des Fällungsmittels soll man möglichst weitgehend natriumfreie Chemikalien anwenden, um nicht unnötig viel von dem Reagens zur Fällung dieser Verunreinigungen zu verbrauchen. Der Zusatz von *Salpetersäure*, der notwendig ist zur Verhinderung der Bildung von Wismut-oxysalz, darf nicht größer gewählt werden, als gerade zur Klärung der Lösung notwendig ist; ein größerer Zusatz erniedrigt die Empfindlichkeit der Reaktion. Das Reagens muß im übrigen nach Vorschrift hergestellt werden; denn durch Verringerung der *Kaliumnitritmenge* auf 20 bis 25 g in 100 cm³, ebenso wie durch

¹ Es ist nötigenfalls mit Wasser zu waschen.

Vergrößerung der *Wismutnitratmenge* auf 6 g oder mehr erhält man eine unbeständigere Lösung; weniger als 3 g Wismutnitrat anzuwenden, hat auch Nachteile. Ein Zusatz von mehr als 1,6 bis 1,8 g *Caesiumnitrat* bewirkt Überwerte der Auswage, der Niederschlag enthält dann eine größere Menge Caesium [also offenbar eine größere Menge $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{NO}_2)_6$; vgl. S. 80] als unter gewöhnlichen Bedingungen; aus einem Fällungsmittel, das mehr als 2 g Caesiumnitrat in 100 cm³ enthält, scheidet sich Caesiumwismutnitrit in gelben hexagonalen Tafeln ab; diese Abscheidung tritt auch ein, wenn die Lösung neben 2 g Caesiumnitrat nur 15 g Kaliumnitrit enthält.

In *Berührung mit Luft* bildet sich an der Oberfläche des Reagens ein weißer Schaum, dessen Bildung BALL (b) auf die 2 Reaktionen



zurückführt.

III. Fällungsbedingungen. Aus BALLS Beleganalysen ist zu schließen, daß bei der von ihm erstrebten Genauigkeit das Volumen des Fällungsmittels das Drei- bis Zehnfache des Lösungsvolumens betragen kann. — Nach DOISY und BELL wird die Schaumbildung (s. Bem. II) während der Abscheidung nahezu vollständig vermieden, wenn man, anstatt das Reagens vorzulegen, dieses zu der gekühlten Natriumsalzlösung gibt und das Gefäß sofort in einen kalten Raum (Temperatur etwa 1°) stellt. Auf die Vollständigkeit der Fällung hat die Temperatur offenbar keinen wesentlichen Einfluß, die Abscheidung erfolgt jedoch in gekühlter Lösung rascher, so daß im allgemeinen eine 18stündige Wartezeit zur Fällung von einigen Milligrammen Natrium vollständig genügt (DOISY und BELL; vgl. Bem. VIIa). — Nach BALL und den späteren Bearbeitern kann anstatt des angegebenen besonderen Fällungsgefäßes auch ein kleiner ERLÉNMEYER-Kolben Verwendung finden, der mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch den die zwei kurzen, rechtwinklig gebogenen Glasrohre führen; die Überführung der Lösung in den Tiegel und das Nachspülen des Gefäßes muß nur genügend rasch erfolgen. (Vgl. die Arbeitsweise von TSCHOPP, Bem. IV.)

IV. Zur Filtration sind außer Asbest-GOOCH-Tiegeln Jenaer Glasfiltertiegel 12 G 3 angewendet worden. Eine geeignete Arbeitsweise, um die Lösung möglichst rasch und vor Luftzutritt geschützt in den Tiegel überzuführen, empfiehlt TSCHOPP: Ein U-förmiges Heberrohr wird mit seinem kurzen Schenkel so in einen Gummistopfen, der in die obere Mündung des Mikroglasfiltertiegels paßt, gesteckt, daß das Rohr etwa 1 bis 1,5 cm frei in den Tiegel ragt; damit werden Niederschlag und Lösung aus dem als Fällungsgefäß verwendeten Jenaer Kaliglaszentrifugenröhrchen in den Tiegel gesaugt.

V. Waschflüssigkeit. Anstatt des Aceton-Wasser-Gemisches kann eine 5%ige Lösung von reinem Kaliumnitrit angewendet werden; die Korrektur beträgt in diesem Fall 0,1 mg Natrium für 5 cm³ Lösung. Andere Waschflüssigkeiten, insbesondere auch höherprozentiges Aceton, haben sich zur Beseitigung des überschüssigen Reagens als weniger geeignet erwiesen. Bei kleinen Natriummengen ist es zweckmäßig, die Korrektur durch Sättigung des 50%igen Acetons mit Natriumcaesiumwismutnitrit zu vermeiden (DOISY und BELL). TSCHOPP verwendet eine mit dem Tripelnitrit gesättigte Aceton-Mannit-Lösung, die gleiche Raumteile Aceton und 2%ige Mannitlösung enthält¹.

VI. Störungen durch in der Lösung vorhandene Stoffe. *Von den am häufigsten neben Natrium in der Lösung enthaltenen Ionen ist die Bestimmung weitgehend*

¹ Die von PINCUSSEN angegebene Waschflüssigkeit, die bereitet wird durch Zugabe von BALLSchem Reagens zu 50%igem Aceton bis zum Auftreten eines Niederschlages, dürfte kaum einen Vorteil vor dem mit dem Niederschlag gesättigten Aceton haben; auch ist das Auswaschen des abzentrifugierten Niederschlages mit etwas Wasser nach dem Auswaschen mit reinem Aceton wohl wenig zweckmäßig und nicht unbedenklich.

unabhängig; dies gilt ganz besonders von Kalium-Ion (s. Bem. I). BALL hat qualitativ festgestellt, daß Magnesium, Calcium, Barium, Strontium und auch Lithium, Thallium, Zink und Cadmium den Nachweis des Natriums als Natriumcaesium-wismutnitrit nicht stören. Rubidium bildet ein dem Caesiumsalz sehr ähnliches, nur dunkleres Salz der Zusammensetzung $\text{NaRb}_2\text{Bi}(\text{NO}_2)_6$, das jedoch wesentlich leichter löslich ist als das Caesiumsalz. Ammoniumsalze haben dadurch einen geringen Einfluß, daß sie mit der salpetrigen Säure des Fällungsmittels reagieren können. Die meisten Schwermetalle stören infolge Bildung von schwer löslichen Doppelnitriten des Wismuts. Von den Anionen darf Chlor-Ion nur in einer Konzentration vorhanden sein, die kleiner als 0,2 n ist, anderenfalls kann sich Wismutoxychlorid bilden. Phosphat-Ion dagegen muß schon beseitigt werden, wenn mehr als Spuren davon vorhanden sind; zweckmäßig fällt man es als Wismutphosphat (s. Bem. VII). Es stören weiterhin Jodide, Citrate und die Salze einiger anderer Hydroxysäuren. Eingehende quantitative Versuche über den Einfluß der verschiedenen Kationen und Anionen liegen nicht vor.

Bei der *Natriumbestimmung für physiologische Zwecke* müssen die organischen Stoffe zuvor auf feuchtem oder trockenem Wege verascht werden; für die Untersuchung von Plasma, Gesamtblut und ähnlichen Flüssigkeiten genügt auch eine Fällung des Eiweißes mit Trichloressigsäure und Eindampfen des Filtrates mit etwas konzentrierter Salpetersäure (DOISY und BELL; s. Bem. VIIa) oder die Filtration der mit Wasser auf das 5fache Volumen verdünnten Lösung durch einen Ultrafiltrationsapparat (TSCHOPP).

VII. Abänderungen der Arbeitsweise von BALL. a) Arbeitsvorschrift nach DOISY und BELL für die Natriumbestimmung in Blut und Urin.

Vorbereitung des Materials. 1 cm³ des Materials wird zur Zersetzung organischer Bestandteile mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure in üblicher Weise erhitzt, bis die Lösung farblos geworden ist; man kann das Eiweiß auch bei einer Verdünnung der Probe im Verhältnis 1:5 oder 1:10 mit Trichloressigsäure (1 cm³ 20%ige Lösung auf 1 cm³ Ausgangsmaterial) bei Zimmertemperatur in 30 Min. ausfällen und danach das Filtrat mit wenig konzentrierter Salpetersäure bis zum Auftreten von Stickoxyden eindampfen. Bei eisen- und phosphathaltigem Material spült man die erhaltene Lösung mit etwa 20 cm³ Wasser in einen 25 cm³-Meßkolben, gibt einen Tropfen Methylorange und 5 bis 6 Tropfen 4%ige Wismutnitratlösung hinzu und versetzt tropfenweise unter Umschütteln mit einer konzentrierten Lösung von natriumfreiem Kaliumcarbonat bis zum Indicatorumschlag. Nach dem Auffüllen und Durchmischen der Lösung wird der Niederschlag durch Zentrifugieren mit mäßiger Geschwindigkeit abgetrennt. 20 cm³ des Filtrates werden sehr vorsichtig (es tritt leicht Verspritzen ein!) auf 2 bis 3 cm³ eingengt. Nach Zugabe von 0,5 cm³ 2 n Salpetersäure zu der mit Salpetersäure eben angesäuerten Lösung kann das Natrium unmittelbar gefällt werden.

Abscheidung und Bestimmung. Die auf 10 bis 12° gekühlte Lösung wird in einem kleinen ERLÉNMEYER-Kolben für je 1 mg Natrium mit 3 cm³ auf 1° gekühltem BALLSchen Reagens versetzt; nach kurzem Einleiten von Leuchtgas bleibt der mit BUNSEN-Ventil verschlossene Kolben 24 Std. bei einer Temperatur von 1° oder etwa die doppelte Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Nach rascher Filtration durch einen gewogenen GOOCH-Tiegel wäscht man Fällungsgefäß und Tiegel möglichst schnell mit 10 cm³ eiskaltem, mit dem Niederschlag gesättigtem 50%igen Aceton in Anteilen von je 2 cm³. Vor Zugabe eines weiteren Anteiles soll das Absaugen unterbrochen werden. Wie bei BALL wird der Niederschlag dann mit reinem Aceton nachgewaschen und bei 100° getrocknet.

DOISY und BELL haben mit dieser Methode bei der Bestimmung von 1 bis 3 mg Natrium eine Genauigkeit auf etwa 2% erreicht. Sie ziehen jedoch der Auswägung die volumetrische oder colorimetrische Bestimmung wegen rascherer Ausführbarkeit und größerer Genauigkeit vor (s. S. 84 und 85). TSCHOPP führt diese Bestimmung bei Anwendung von 0,1 bis 0,2 cm³ Ausgangsmaterial in einem Kaliglaszentrifugenröhrchen aus; er ermittelt in diesen Fällen allerdings auch die Niederschlagsmenge maßanalytisch oder colorimetrisch (s. S. 84 und 85).

b) **Arbeitsvorschrift von TSCHOPP** für die elektrolytische Bestimmung des Niederschlages. Der im wesentlichen nach der Vorschrift von DOISY und BELL mit 1 cm³ Ausgangsmaterial erhaltene Natriumcaesiumwismutnitritniederschlag (über Filtration und Auswaschen s. Bem. IV und Bem. V) wird mit etwas verdünnter Salpetersäure aus dem Filtertiegel gelöst. Man läßt die Lösung in eine passende Platinschale abtropfen, in der man sie auf 50 cm³ verdünnt und dann bis nahe zum Sieden erhitzt. Als Kathode dient eine — mit 800 bis 1000 Umdrehungen/Min. rotierende — Netzelektrode. Mit einer Stromdichte von etwa 0,1 Ampere/dm² und einer Badspannung von etwa 2 Volt wird das Wismut abgeschieden. Am Ende der Elektrolyse nimmt man die Kathode aus der Lösung, spült sie erst mit destilliertem Wasser und danach mit absolutem Alkohol ab, trocknet sie bei niedriger Temperatur und wägt sie nach 10 Min. Das Gewicht des Wismuts, multipliziert mit 0,133, ergibt die im Niederschlag ursprünglich vorhandene Natriummenge.

Die von TSCHOPP mit bekannten Natriumcaesiumwismutnitrit- oder Natriumnitratmengen gefundenen Ergebnisse stimmen für 2,6 und 0,9 mg Natrium mit den berechneten auf einige Promille überein. Eine praktische Bedeutung hat dieses Verfahren jedoch wohl nicht.

VIII. Wiedergewinnung des Caesiums. Die Lösung der caesiumhaltigen Niederschläge, vereinigt mit den das überschüssige Reagens enthaltenden Filtraten und Waschwässern, wird mit Silbernitratlösung versetzt, bis keine weitere Fällung des sehr schwer löslichen Silbercaesiumwismutnitrites mehr eintritt. Bei Anwendung eines Überschusses von Silbernitrat enthält der Niederschlag auch Silberkaliumwismutnitrit, das durch nochmaliges Lösen und Wiederholung der Fällung beseitigt werden kann. Durch Erhitzen des abfiltrierten Silbercaesiumwismutnitrites und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser erhält man eine Lösung von reinem Caesiumsalz.

B. Maßanalytische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Natriumcaesiumwismutnitrit.

Die maßanalytische Bestimmung geschieht durch Ermittlung der Nitritmenge in der Lösung des abgeschiedenen Niederschlages durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung (vgl. maßanalytische Bestimmung von Kalium-Natrium-Kobalt-III-nitrit K, § 5, S. 183).

1. Arbeitsvorschrift von DOISY und BELL. Der Filtertiegel mit dem Niederschlag wird in ein hohes 200 cm³-Becherglas gebracht, in das ein großer Überschuß von 0,1 oder 0,05 n Permanganatlösung (mindestens das Doppelte der erforderlichen Menge) und soviel Wasser gegeben werden, daß der Tiegel von der Lösung bedeckt ist. Man rührt dann den Niederschlag vom Tiegel los, gibt unter Umrühren 10 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, läßt wenige Minuten stehen und versetzt schließlich die auf 75° erwärmte Lösung mit einer gemessenen Menge 0,1 oder 0,05 n Oxalsäurelösung, deren Überschuß man mit Permanganatlösung zurücktitriert. Es ist ein unter gleichen Bedingungen auszuführender blinder Versuch mit den Reagenzien erforderlich; der dabei gefundene Permanganatverbrauch ist als Korrektur in Abzug zu bringen. 1 mg Natrium entspricht 4,35 cm³ 0,1 n Permanganatlösung.

Bei der Titration gewogener Natriumcaesiumwismutnitritmengen von etwa 50 bis 120 mg, entsprechend etwa 2 bis 4,5 mg Natrium, haben DOISY und BELL im allgemeinen einen Fehler von ±1% erhalten; auch bei der Natriumbestimmung in reinem Natriumnitrat ist die unter Verwendung der auf S. 83, Bem. VII a angegebenen Vorschrift erhaltene Genauigkeit von gleicher Größenordnung. FABER und STANDARD arbeiten im wesentlichen in der gleichen Weise; sie bestimmen 3 bis 8 mg Natrium, machen jedoch keine Genauigkeitsangaben.

2. Arbeitsvorschrift von TSCHOPP. Die in einem Kaliglaszentrifugenröhrchen erhaltene Fällung von Natriumcaesiumwismutnitrit wird nach 20stündigem Stehen im Eisschrank und Abwischen der Innenwände des Gläschens 5 Min. zentrifugiert. Man zieht dann die überstehende Lösung vorsichtig mit Hilfe einer Capillare durch Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe ab, versetzt den Niederschlag, ohne ihn aufzurühren, unter Abspülen der Gefäßwände mit 3 cm³ der eiskalten, mit Niederschlag

gesättigten Aceton-Mannit-Lösung (s. S. 82, Bem. V) und zentrifugiert wieder. Nachdem man dieses Auswaschen 3mal wiederholt hat, gibt man einen Überschuß von 0,1 n Kaliumpermanganatlösung (6 cm³) und danach 1 bis 2 cm³ etwa 20%ige Schwefelsäure hinzu, mischt gründlich mit einem Glasstab und erwärmt die Lösung 1 bis 2 Min. im Wasserbad. Alsdann wird der Permanganatüberschuß durch Zugabe einer abgemessenen Menge 0,1 n Natriumoxalatlösung entfernt und der Überschuß der letzteren mit Permanganatlösung zurücktitriert. Durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter 0,1 n Permanganatlösung mit 0,23 erhält man die entsprechende Anzahl Milligramme Natrium.

Die Ergebnisse von Tschopp zeigen für 2,6 bzw. 0,5 mg Natrium eine Übereinstimmung mit den aus der eingewogenen Menge des Tripelnitrites oder des Natriumnitrates berechneten Menge Natrium auf etwa 0,005 mg, d. h. auf einige Promille bzw. etwa 1%. Für die kleineren Natriummengen verwendet Tschopp 0,02 n Permanganatlösung.

C. Colorimetrische Bestimmung des Natriums nach Abscheidung als Natriumcaesiumwismutnitrit.

Für die colorimetrische Bestimmung verwendet man entweder eine Farbreaktion des Nitrit-Ions (DOISY und BELL) oder die Wismutsulfidfällung (Tschopp).

1. Arbeitsvorschrift von DOISY und BELL. **Lösungen.** Alkalische Tartratlösung wird bereitet durch Vermischen gleicher Raumteile von 10%iger Kalilauge und 10%iger Weinsäure. — 0,8%ige Sulfanilsäurelösung in 5 n Essigsäure. — 0,5%ige α -Naphthylaminlösung in 5 n Essigsäure. — Zur Herstellung der Nitritstandardlösung wird Silbernitrit wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert, bis es frei von Nitrat-Ion ist; danach wird das Silber-Ion aus einer Lösung des Salzes mit der erforderlichen Menge Natriumchlorid ausgefällt, der Silberchloridniederschlag abfiltriert und der Nitritgehalt des Filtrates nach Reduktion mit DEVARDAScher Lösung acidimetrisch ermittelt (vgl. auch S. 200 und 202). Diese Standardlösung ist soweit zu verdünnen, daß 5 cm³ Lösung 0,01 mg Stickstoff enthalten.

Bestimmung. Der Natriumcaesiumwismutnitritniederschlag wird vollständig in ein Becherglas übergeführt und darin unter Erwärmen in 10 cm³ der alkalischen Tartratlösung gelöst. Die Lösung wird in einen 100 cm³-Meßkolben gebracht und nach dem Erkalten aufgefüllt. Nötigenfalls muß noch stärker verdünnt werden, damit ein Volumen für die Bestimmung angewendet werden kann, das etwa 0,01 mg Stickstoff enthält. 5 cm³ der Vergleichslösung und eine entsprechende Menge der unbekanntes Lösung werden dann in zwei 100 cm³-Meßkolben auf 90 cm³ verdünnt; die Lösungen werden mit je 2 cm³ der Sulfanilsäure- und der α -Naphthylaminlösung versetzt, bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und zur vollen Entwicklung der Farbe 20 Min. beiseite gestellt. Danach werden die Farben verglichen.

Die Farben sind sehr beständig, und in sehr weitem Bereich ist Proportionalität zwischen Farbstärke und Nitritmenge vorhanden. Die rote Farbe ist jedoch sehr hell und daher nicht leicht zu vergleichen. Die Genauigkeit der (mit einem Colorimeter von DUBOSQ erhaltenen) Ergebnisse entspricht nach DOISY und BELL etwa der von ihnen bei der maßanalytischen Bestimmung gefundenen (s. S. 84).

Vgl. hierzu die Arbeitsweise von ALTEN, WELAND und KURMIES K, § 5, S. 200.

2. Arbeitsvorschrift von Tschopp. **Lösungen.** Frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser. — 1%ige Lösung von reinstem Gummi arabicum. — Zur Bereitung der Wismutstandardlösung geht man von 7,5910 g reinstem Wismut aus, löst dieses in etwa 50 cm³ konzentrierter Salpetersäure und verdünnt die Lösung auf 1000 cm³. 10 cm³ dieser Stammlösung werden nochmals auf 1000 cm³ verdünnt, so daß schließlich 10 cm³ Lösung 0,7591 mg Wismut enthalten; diese Menge entspricht genau 0,1 mg Natrium der Komplexverbindung.

Bestimmung. Das im Mikrofiltertiegel entsprechend der gegebenen Vorschrift ausgewaschene Tripelnitrit wird in dem Tiegel in 2 n Salpetersäure gelöst; die

Lösung wird in einem 100 cm³-Meßkolben gesammelt und dieser mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Danach werden 10 cm³ Lösung in einem 25 cm³-Meßkölbchen mit 5 cm³ der Lösung von Gummi arabicum und 10 cm³ gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die dabei entstehende braune Farbe wird im Colorimeter mit der Farbe einer entsprechenden Menge der in gleicher Weise behandelten Wismutstandardlösung verglichen.

Die *Genauigkeit* der von TSCHOPP mit eingewogenen Mengen von Tripelnitrit und Natriumnitrat erhaltenen Ergebnisse beträgt für Mengen von 0,3 bis 7 mg Natrium durchschnittlich 0,006 mg.

Literatur.

- BALL, W. C.: (a) Soc. **95**, 2126 (1909); (b) **97**, 1408 (1910).
 DOISY, E. A. u. R. D. BELL: J. biol. Chem. **45**, 313 (1920/21).
 FABER, H. B. u. W. B. STODDARD: Ind. eng. Chem. **12**, 576 (1920).
 PINCUSSEN, L.: Mikromethodik, 5. Aufl. Leipzig 1930.
 TSCHOPP, B.: Helv. **8**, 893 (1925).

§ 7. Sonstige auf der Abscheidung einer Natriumverbindung beruhende Verfahren zur Natriumbestimmung.

Den folgenden Bestimmungsmethoden kommt keine praktische Bedeutung zu; sie sollen daher nur kurz unter Anführung der wesentlichen Gesichtspunkte charakterisiert werden.

1. Bestimmung durch Abscheidung als Natriumdioxytartrat.

$\text{COONa} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COONa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Molekulargewicht 262,06.

Das Natrium wird mit einer Lösung des Kaliumsalzes der Dioxyweinsäure ausgefällt, der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und seine Menge durch Oxydation mit Permanganatlösung ermittelt.

Die Dioxyweinsäure wurde von FENTON (a) zuerst als Natriumreagens vorgeschlagen; er hat dann eine maßanalytische Bestimmungsmethode ausgearbeitet (c), die später von LACHMAN hinsichtlich ihrer Fehlerquellen geprüft und verbessert worden ist. Weiterhin haben sich RADJY und WOOD mit dieser Methode befaßt. Ihrer allgemeineren Verwendbarkeit steht die Unbeständigkeit des Reagens entgegen.

Eigenschaften des Dioxytartrates. Das Salz bildet einen farblosen kristallinen Niederschlag der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (LACHMAN). Beim Erhitzen auf 96 bis 97° bleibt das Gewicht konstant; von 100° an dagegen tritt eine mit steigender Temperatur rascher fortschreitende Zersetzung ein, unter Freiwerden von Kohlendioxyd und Wasser; das Salz geht dabei in Natriumtartrat über $[\text{NaOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COONa}]$. Bei 150 bis 160° tritt diese Zersetzung ziemlich rasch ein.

Die Löslichkeit in Wasser bei 0° hat FENTON zu 0,039 g Salz auf 100 g Wasser ermittelt; OKATOW gibt 0,032 g für 0° und 0,053 g für 10° an, und RADJY und WOOD haben 0,042 g für 5° gefunden. Die entsprechenden (nach FENTON mehr relativ als absolut zu bewertenden) Löslichkeitszahlen für die übrigen Alkalisalze lauten: 2,66 g für das Kaliumsalz (1 H₂O), 0,079 g für das Lithiumsalz (2½ H₂O), 6,51 g für das Rubidiumsals (3 H₂O), 22,5 g für das Caesiumsalz (2 H₂O); die Löslichkeit des Ammoniumsals (2 H₂O) beträgt 2,83 g [FENTON (d)]. Die Erdalkalien und eine ganze Reihe Schwermetallkationen geben Abscheidungen mit dem Reagens [FENTON (d)].

Die Lösungen der Salze zersetzen sich oberhalb 0° leicht unter Bildung von Tartrat und Kohlendioxyd. In saurer oder alkalischer Lösung können auch je nach den Bedingungen mehr oder weniger Oxalsäure und Glyoxalsäure aus der Dioxyweinsäure entstehen (LACHMAN).

Arbeitsweise. Zur Herstellung des *Fällungsmittels* wird eine Lösung von Dioxyweinsäure¹ mit natriumfreiem Kaliumcarbonat bei 0° neutralisiert. Zur *Fällung* versetzt man dann die

¹ *Herstellung von Dioxyweinsäure aus Dioxymaleinsäure:* Man rührt 18,4 g Dioxymaleinsäure mit 80 cm³ Eisessig an und tropft allmählich so lange Brom, in wenig Eisessig gelöst, hinzu, wie Entfärbung eintritt; darauf fügt man einige Tropfen Wasser hinzu und fährt mit dem Bromzusatz fort, bis die Bromfarbe auch nach Zugabe von weiteren 1 bis 2 Tropfen Wasser bestehen bleibt. Im ganzen werden etwa 5,5 cm³ Brom verbraucht. Nach 2stündigem Stehen rührt man die Lösung kräftig durch, saugt die abgeschiedene Dioxyweinsäure ab und wäscht

eiskalte, neutrale, konzentrierte Natriumsalzlösung (etwa 5 cm³) mit einem Überschuß an eiskaltem frisch bereiteten Reagens (etwa 30 cm³ davon enthalten 1 g Kaliumsalz; man verwendet etwa 50% Überschuß) und läßt sie unter gelegentlichem Umrühren 1/2 Std. bei 0° stehen. Nach dem Filtrieren und nach raschem Auswaschen mit 3 oder 4 Anteilen von 4 bis 5 cm³ eiskaltem Wasser wird der Niederschlag nach FENTON (c) in einem großen Überschuß verdünnter Schwefelsäure gelöst und die so erhaltene Lösung bei Zimmertemperatur unmittelbar mit einer *Permanganatlösung* titriert, die man auf gleiche Weise gegen eine bekannte Natriumlösung eingestellt hat.

FENTON hat in Chlorid-, Sulfat- und Nitratlösung für 75 bis 170 mg Natrium einen größten Fehler von — 2% erhalten. Für Salze schwacher Säuren sind die negativen Fehler größer; Boraxlösung gibt überhaupt keine Fällung mit dem Reagens. Die Gegenwart von Magnesiumsalzen hat keinen wesentlichen Einfluß; Ammoniumsalze erniedrigen das Ergebnis. Bei direkter Titration erfolgt die Umsetzung in der Nähe des Endpunktes so langsam, daß nach jedem Zusatz von Maßlösung einige Minuten bis zur Entfärbung gewartet werden muß (LACHMAN).

Bei der Titration wird im allgemeinen nicht die für die Umsetzung zu Kohlendioxyd und Wasser theoretisch erforderliche Menge von 3 Oxydationsäquivalenten für 1 Grammatom Natrium, sondern eine je nach der Arbeitsweise geringere Menge gebraucht. Die Differenz wird, außer durch Okklusion anderer Natriumsalze, vor allem durch die Unbeständigkeit der Dioxyweinsäure und ihrer Salze veranlaßt; neben der Bildung von Tartronat und Kohlendioxyd bzw. geringer Mengen von Oxalsäure und Glyoxalsäure — die keinen Einfluß auf den Verbrauch an Maßflüssigkeit haben dürfte — geht dabei offenbar eine andere Zersetzungsreaktion einher (Verlust an Kohlenoxyd?). LACHMAN hat zuverlässige Ergebnisse erhalten, wenn er zu der Lösung des Natriumdioxytartrates zunächst verdünnte Natronlauge und dann einen Überschuß von 0,1 n Permanganatlösung zugab, die Lösung wenige Minuten kochte, etwas abkühlte, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerte, unter Kochen allmählich 0,1 n Oxalsäure zusetzte, bis alles abgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich gelöst hatte, und nach geringem Abkühlen mit Permanganatlösung austitrierte.

RADJY und WOOD haben versucht, die unmittelbare Umsetzung zwischen Dioxyweinsäure und Permanganat durch Zusatz von Vanadat katalytisch zu beschleunigen. Ihre Arbeitsweise ist die folgende:

5 cm³ Dioxyweinsäurelösung, enthaltend 1 g der Säure, werden gemischt mit 35 cm³ eiskaltem Wasser und 5 cm³ Kaliumcarbonatlösung, die die der Dioxyweinsäuremenge äquivalente Menge Carbonat enthalten. Dieses Reagens soll tropfenweise und unter Umrühren zu der Natriumlösung gegeben werden. Die Lösung bleibt dann 4 1/2 bis 5 Std. in einem Wasserbad von 5° stehen und wird bei der gleichen Temperatur filtriert. Nach dem Auswaschen mit 10 bis 13 cm³ eiskaltem Wasser wird der Niederschlag mit Filter zu einem Überschuß von Kaliumpermanganatlösung gegeben, die zuvor mit Schwefelsäure (50 bis 100 cm³ 5 n), Phosphorsäure (50 bis 100 cm³ 6,5 n) und 2 cm³ frisch bereiteter 0,05%iger Ammoniummetavanadatlösung versetzt worden ist; die Lösung wird auf 350 cm³ verdünnt, 20 Std. stehen gelassen und bei 52° mit Oxalsäurelösung titriert. Die Unvollständigkeit der Ausfällung des Natriumdioxytartrates wird durch eine Korrektur berücksichtigt. Bei Verwendung von CerIV-salzlösung anstatt Permanganatlösung sind Katalysator und Phosphorsäure überflüssig.

RADJY und WOOD haben ihre Versuche mit 10 bis 80 mg Natrium gemacht und empfehlen die Methode für 35 bis 55 mg.

Die Arbeitsweise ist nicht einwandfrei; sie ist weitgehend empirisch und die Ergebnisse sind unbefriedigend.

2. Bestimmung des Natriums als Natriumferrocyanid nach DE RADA.

Natrium kann nach DE RADA in neutraler oder essigsaurer Lösung unmittelbar mit Lithiumferrocyanidlösung titriert werden, wenn die Lösung 80 bis 82% Alkohol enthält. Es fällt dabei das unter diesen Bedingungen schwer lösliche Natriumferrocyanid aus, entsprechend der Umsetzungsgleichung



sie mit kleinen Mengen absolutem Äther. Man trocknet die Säure im Vakuumexsiccator über festem Kaliumcarbonat und Schwefelsäure. Schmelzpunkt 114 bis 115° [FENTON (b)].

Zur Herstellung der *Dioxymaleinsäure* kocht man eine heiß gesättigte, wäßrige Lösung von 250 g Weinsäure mit 1 g Ferrum reductum bis zur Auflösung, kühlt die filtrierte Lösung auf 0° ab und gibt allmählich Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis die Lösung 2 bis 3 Min. lang dunkelgrün bleibt. Man kühlt danach mit einer Kältemischung und fügt nach und nach durch einen feinen Trichter zu der Lösung 1/10 ihres Volumens rauchende Schwefelsäure hinzu. Nach 1tägigem Stehen bei 0° saugt man die ausgeschiedenen Krystalle von Dioxymaleinsäure ab. (Nach H. BECKURTS, Methoden der Maßanalyse, S. 624. Braunschweig 1913.)

Das Ende der Umsetzung wird durch Tüpfeln auf Kobaltnitratpapier festgestellt; ein Reagensüberschuß veranlaßt darauf eine blaugrüne Farbe. Etwa vorhandenes *Kalium wird vollständig mittitriert* unter Bildung von $\text{Li}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Aus den zahlreichen Angaben von DE RADA und BERMEJO über die Löslichkeit des Natriumferrocyanides sowie auch anderer Ferrocyanide bei den verschiedensten Alkoholkonzentrationen seien nur folgende herausgegriffen: Bei 20° lösen 100 cm³ Äthylalkohol von 70% 0,0248 g wasserfreies Salz; die gleiche Menge von 75% igem Alkohol löst 0,0139 g, von 80% igem 0,0066 g, während 85% iger Alkohol so wenig löst, daß nur noch eine leichte Blaufärbung der gesättigten Lösung mit EisenIII-chlorid eintritt.

Ammonium, Rubidium und Caesium fallen bei geeigneten Alkoholkonzentrationen ebenfalls quantitativ aus; es entstehen dabei, wie beim Kalium, Doppelferrocyanide, während Magnesium und die Erdalkalien als dem Natriumsalz entsprechende einfache Ferrocyanide abgeschieden werden (vgl. auch K, § 7, S. 231f.).

Literatur.

FENTON, H. J. H.: (a) Chem. N. **70**, 302 (1894); (b) Soc. **73**, 71 (1898); (c) **73**, 167 (1898); (d) **73**, 472 (1898).

GEN. CHEM. & PHARM. CO. LTD., *Sudbury*: Chem. Age **26**, 459 (1932); durch C. **103 II**, 409 (1932).

LACHMAN, A.: Am. Soc. **43**, 2091 (1921).

OKATOW, A.: J. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 661 (1928); durch C. **99 II**, 1699 (1928).

RADA, F. DIAZ DE: An. Españ. **27**, 390 (1929). — RADA, F. DIAZ DE u. A. GIL BERMEJO: An. Españ. **27**, 701 (1929). — RADJY, A. H. K. u. C. E. WOOD: J. Inst. Petrol. Tech. **19**, 845 (1933).

§ 8. Bestimmung durch Abscheidung als metallisches Natrium.

Die Entladung von Natrium-Ionen mittels des elektrischen Stromes liefert die Grundlage für zwei wesentlich voneinander verschiedene Bestimmungsmethoden: die *elektroanalytische*, bei der das Natrium quantitativ abgeschieden wird, und die *polarographische*, bei der nur die durch die Abscheidung von Natrium veranlaßte Polarisation der Kathode in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung an Natrium-Ionen gemessen wird.

A. Elektroanalytische Bestimmung.

Allgemeines.

Infolge des starken Bestrebens von metallischem Natrium, Ionen zu bilden, ist deren quantitative Entladung aus einer wäßrigen Lösung nur an *reinem* Quecksilber möglich, an dem einerseits der Wasserstoff eine besonders hohe Überspannung hat und mit dem sich andererseits das entstandene metallische Natrium sofort zu dem wesentlich weniger reaktionsfähigen Amalgam umsetzen kann. Letzteres ist jedoch nicht auswägar, sondern die abgeschiedene Menge Natrium wird durch *Titration des bei der Umsetzung des Amalgams mit Wasser entstandenen Natriumhydroxydes* ermittelt. Notwendige Voraussetzung für das Gelingen der Elektrolyse ist, daß die Störung des Kathodenvorganges durch Säure oder freies Halogen, die durch die Entladung des Anions gebildet werden können, vermieden wird. Die elektroanalytische Natriumbestimmung bietet also die Möglichkeit zu einer acidimetrischen Titration des besonders an Halogene, aber auch an gewisse andere Anionen gebundenen Natriums.

Die Ausarbeitung dieser elektroanalytischen Methode für die Alkalibestimmung ist im wesentlichen das Verdienst von SMITH (1903) und seinen Mitarbeitern, unter denen HILDEBRAND (1907) besonders zu nennen ist. SMITH hat zunächst versucht, das Natriumchlorid in einem schmalen Becherglas mit eingeschmolzenem Platindraht zwischen Quecksilber als Kathode und einem versilberten Platinnetz als Anode zu elektrolysieren. Am Ende der Elektrolyse wurde die Anode mit dem darauf entstandenen Silberchlorid entfernt, an deren Stelle eine Platinspirale in die Lösung gesetzt und die Stromrichtung umgekehrt. Das sich auf diese Weise rasch bildende Natriumhydroxyd wurde titriert. Bei geeigneter Wahl der Stromverhältnisse waren die Ergebnisse gut (die Fehler betragen bei 0,015 bis 0,046 g

Natrium einige Zehntelmilligramme). Es tritt hier jedoch leicht eine geringe Zersetzung des Amalgams während der Elektrolyse ein und infolgedessen bei längerer Versuchsdauer eine Abscheidung von Silberoxyd an der Anode (vgl. HILDEBRAND). Die sehr wesentliche Weiterentwicklung dieser Grundgedanken durch HILDEBRAND besteht darin, daß dieser das Amalgam möglichst rasch von der Quecksilberoberfläche, an der es entstanden ist, entfernt. Seine Arbeitsweise bot die Grundlage für die weiteren Untersuchungen. Etwas später hat PETERS (1912) unabhängig eine nähere Prüfung der Verhältnisse durchgeführt. Die Arbeitsweise von DROSSBACH (1927) stellt nur eine etwas abgeänderte Form der von HILDEBRAND vorgeschlagenen dar. Grundsätzlich anders sind die von STODDARD (1927) angewendeten Arbeitsbedingungen. Die Methode von ADAIR und KEYS (1934) ist eine interessante Weiterentwicklung der Methode von STODDARD zur unmittelbaren Bestimmung sehr kleiner Mengen in physiologischen Lösungen; es wird hier zugleich der Grundgedanke der Methode von HILDEBRAND verwendet. S. im übrigen das Literaturverzeichnis.

Eigenschaften von Natriumamalgam. Reines 0,206%iges Natriumamalgam hat das *Aussehen* von reinem Quecksilber (LEWIS und KRAUS). Folgende Werte sollen Anhaltspunkte geben über die Größe der an Natriumamalgamen vorhandenen Potentiale:

Das Potential eines mit einer 0,2 n Natronlauge in Berührung stehenden 0,206%igen Natriumamalgams gegenüber einer 1 n Kalomelektrode als Bezugs elektrode haben LEWIS und KRAUS bei 25° zu 2,1986 Volt ermittelt und das entsprechende Potential für eine an Natrium-Ionen 1 n Lösung zu 2,1525 Volt berechnet. NEUHAUSEN (a) hat für ein 0,1659%iges Natriumamalgam in Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen mit einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugs elektrode bei 25° die in Tabelle 7 angegebenen Potentiale gemessen. Für 0,016%iges Amalgam und 0,1 bzw. 0,01 n Natronlauge ist das Potential, bezogen auf die 1 n Kalomelektrode, bei 18° zu 2,150 bzw. 2,196 Volt bestimmt worden (DRUCKER und RIETHOF). Der Potentialunterschied zwischen 0,03- und 0,01%igem Amalgam beträgt bei 20° etwa 0,03 Volt (MEYER). Vgl. im übrigen Gm.

Tabelle 7. Potential von 0,1659%igem Natriumamalgam in Natriumchloridlösungen bei 25°, bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode.

Konzentration an NaCl n	Potential ϵ_c Volt
0,2	2,1483
0,1	2,1650
0,02	2,2035
0,01	2,2198

Zum Vergleich diene noch die Angabe, daß sich das *Potential von metallischem Natrium* gegen eine an Natrium-Ionen 1 n Lösung bei 25°, bezogen auf die 1 n Kalomelektrode, zu 2,998 Volt ergeben hat (LEWIS und KRAUS).

Über die Beeinflussung des Potentials eines 0,1659%igen Amalgams in einer 0,1 n Natriumchloridlösung dadurch, daß diese zugleich Kalium- bzw. Ammonium-, Calcium- oder Zinkchlorid in bestimmten Konzentrationen enthält, vgl. NEUHAUSEN (a).

Im Hinblick auf die Ausführbarkeit von Trennungen sei erwähnt, daß McPHAIL SMITH (a), (b) die Alkali- und Erdalkalimetalle nach abnehmender Lösungstension der äquimolekularen verdünnten Amalgame in folgender Weise anordnet:

(Mg) Li Ca K Rb Cs Na Sr Ba

(vgl. hierzu Bem. IV und VI)¹.

Die für eine Natriumhalogenidlösung zwischen einer Quecksilberkathode und einer versilberten Anode erforderliche *Zersetzungsspannung* ist wegen ihrer Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen jeweils für den besonderen Fall zu bestimmen. Über ihre Lage bei Gebrauch der HILDEBRAND-Zelle s. S. 96, Bem. VIa [GOLDBAUM und SMITH (a)]. Die Abscheidungsspannung des Natriums an einer Quecksilbertropfelektrode betreffend s. S. 103, Tabelle 8.

¹ Es sei hier hingewiesen auf die gegensätzlichen Angaben von GOLDBAUM und SMITH (a) über die Stellung von *Kalium*, *Rubidium* und *Caesium* zueinander; s. K., § 13, S. 246. — Die Einordnung der *Erdalkalimetalle* wird weitgehend bestätigt durch die Beobachtungen von McCUTCHEON sowie von LUKENS und SMITH und von GOLDBAUM und SMITH (b). Die Zersetzlichkeit von Calciumamalgam betreffend vgl. noch NEUHAUSEN (b).

Die Beständigkeit des Natriumamalgams und die Stromausbeute bei der Elektrolyse neutraler Lösungen werden stark beeinflußt durch kleine Verunreinigungen der Lösung bzw. des Amalgams, ganz besonders durch Nickel- und Kobaltspuren. Die an sich geringere Wirkung kleiner Eisenmengen kann durch die Anwesenheit von Calcium- und Magnesiumspuren sehr wesentlich begünstigt werden; Calcium vermag auch den Einfluß von Nickel noch zu verstärken. (WALKER und PATERSON; LEWIS und JACKSON; vgl. außerdem LEWIS und KRAUS.) Über die allmähliche Zersetzung eines mit reiner Natriumchloridlösung in Berührung stehenden reinen 0,1659%igen Natriumamalgams und ihre Beeinflussung durch Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Zinkchlorid vgl. NEUHAUSEN (a); es ist hier ein starker Einfluß von Ammonium- und Calcium-Ionen beobachtet worden. Die Wirkung von Gelatine hat sich als gering erwiesen. Ein Hinweis auf den Einfluß von Aluminium findet sich bei MCPHAIL SMITH (a).

TREADWELL betont, daß schon Spuren von Silber die Überspannung des Wasserstoffes am Quecksilber merklich erniedrigen können. Nach GINSBERG stört jedoch erst ein starker Silbergehalt des Quecksilbers die Elektrolyse.

Bestimmungsverfahren.

1. Methode von HILDEBRAND.

In einer weiten und niedrigen Elektrolysezelle, deren Boden mit Quecksilber bedeckt ist und die durch einen Glasring in einen inneren und einen äußeren Raum geteilt ist, so daß beide nur durch das Quecksilber verbunden sind, erfolgt im Innenraum zwischen einer rotierenden versilberten Anode und dem Quecksilber die Elektrolyse. Das gebildete Natriumamalgam diffundiert in den Außenraum und wird hier unter Zuhilfenahme der elektromotorischen Kraft eines kurzgeschlossenen Elementes mit dem Amalgam und einem Nickeldraht als Elektroden zu Natronlauge zersetzt, die anschließend titriert wird. Die Silberanode hat den Zweck, das Anion zu binden und damit die Entstehung von freiem Halogen und von Säure, die die Natriumabscheidung stören würden, zu verhindern.

Arbeitsvorschrift. Apparatur („HILDEBRAND-Zelle“). In eine Krystallisierschale von 11 cm Durchmesser und 5 cm Höhe wird ein durch Zusammenschmelzen von Glasstäben von 3 bis 5 mm Dicke hergestellter dreiarmiger Stern gelegt¹. Auf diesen stellt man einen Glasring von 6 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe², der durch drei Korke in der Mitte der Krystallisierschale festgehalten wird. Der Boden der *sehr gut gereinigten* Zelle wird dann mit etwa 2 kg *reinem, blankem* Quecksilber bedeckt, so daß der untere Rand des Glasringes 3 bis 6 mm tief in das Quecksilber eintaucht. In dem Außenraum befindet sich noch ein Ring aus sechs Windungen Nickeldraht, der drei Stützen aus diesem hat, mit denen er an den Enden des Glassternes in der Weise befestigt wird, daß er in einem Abstand von 1 cm über der Quecksilberoberfläche gehalten wird. Außerdem taucht in das Quecksilber des Außenraumes ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht, durch den der negative Strom dem Quecksilber zugeführt wird. Abbildung 2 gibt das Schema der unwesentlich abgeänderten Apparatur von McCUTCHEON.

Als *Anode* dienen zwei in einem Abstand von 5 mm parallel zueinander an einem Platinstab von 1 mm Dicke befestigte runde Platindrahtnetzscheiben von 5 cm Durchmesser und 300 Maschen/cm². Die Gesamtoberfläche des Scheibenpaares beträgt etwa 100 cm². Vor der Verwendung werden darauf durch Elektrolyse einer Kaliumsilbercyanidlösung bei 1 bis 2 Ampere Stromstärke 3 bis 4 g Silber abgeschieden, wodurch sich die Gesamtoberfläche noch wesentlich vergrößert (s.

¹ Statt dessen wird auch ein aus einem Glasstab gebogenes gleichseitiges Dreieck verwendet (s. z. B. GOLDBAUM und die Abb. 2 nach McCUTCHEON).

² Es ist z. B. der obere Rand eines Becherglases verwendbar.

Bem. II). Bei der Natriumelektrolyse befindet sich die Anode in einem Abstand von 5 bis 15 mm über der Quecksilberoberfläche des Innenraumes und rotiert mit etwa 300 Umdrehungen/Min.

Ein und derselbe Silberüberzug kann für mehrere Bestimmungen benutzt werden, wenn er durch kurzes Eintauchen in Kaliumcyanidlösung von dem darauf abgeschiedenen Silbersalz weitgehend befreit und danach gut ausgewaschen wird (s. Bem. II). Auch das Quecksilber kann für weitere Bestimmungen gebraucht werden, wenn man es nach der Titration wäscht, das Wasser dekantiert und mit Hilfe eines großen Scheidetrichters den letzten Rest Wasser abtrennt.

Es ist sehr wichtig, daß die Apparatur *sorgfältig sauber gehalten* wird, da Verunreinigungen die Zersetzung des Natriumamalgams im Innenraum sehr erleichtern können (s. S. 90).

Elektrolyse. Man bringt die *etwa 0,02 bis 0,05 g Natrium* — am besten als *Chlorid* — enthaltende zu untersuchende Lösung in den Innenraum der HILDEBRAND-Zelle. Das Gesamtvolumen soll hier etwa 25 bis 50 cm³ betragen. In den Außenraum gießt man soviel destilliertes Wasser, daß der Nickeldraht davon vollständig bedeckt ist, und außerdem einige Kubikzentimeter einer gesättigten Natriumchloridlösung (s. Bem. III). Nach Einsetzen der Anode und Anstellen des Motors wird der Strom eingeschaltet, und zwar soll die an der Zelle liegende Badspannung 3,5 bis 5 Volt betragen. Die Stromstärke ist dann zu Beginn etwa 0,15 bis 0,65 Ampere und sinkt während der Elektrolyse auf 0,02 bis 0,01 Ampere ab (s. Bem. III). Am Nickeldraht im Außenraum wird währenddessen Wasserstoff in gleichmäßigem Strom entwickelt. Bei Vorliegen der angegebenen Natriummengen in reiner Natriumsalzlösung ist die Elektrolyse in *etwa 30 Min.* beendet.

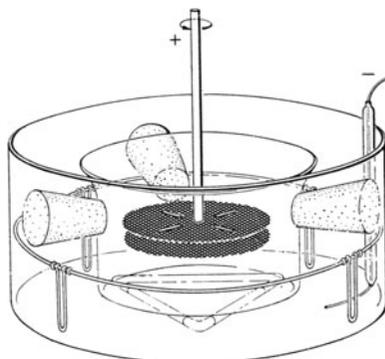


Abb. 2.

Titration. Danach wird die Anode entfernt und der gesamte Inhalt der Zelle unter Nachspülen in ein Becherglas übergeführt, in dem die Natronlauge in Gegenwart eines geeigneten Indicators (im allgemeinen wird Methylorange verwendet) mit 0,1 n Säure titriert wird. Bei reiner Natriumsalzlösung und glattem Verlauf der Natriumabscheidung braucht die Anode kaum abgespült zu werden, da der Innenraum praktisch nur reines Wasser enthält. Sind Kationen zugegen, die im Innenraum schwer lösliche Hydroxyde bilden, so ist es notwendig, zunächst aus dem Innenraum die Lösung mit dem Niederschlag unter gutem Nachwaschen abzuhebern, bevor die Lösung des Außenraumes titriert wird (s. Bem. IV).

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Mit der angegebenen Methode kann die Bestimmung von *etwa 0,02 bis 0,05 g Natrium*, die in Natriumchlorid-, -bromid- oder -jodidlösung vorliegen, mit einem *größten Fehler von wenigen Zehntelmilligrammen* ausgeführt werden. Eine Natriumcarbonatlösung ist in gleicher Weise und mit gleicher Genauigkeit analysierbar, wenn man den Silberüberzug der Anode (dadurch, daß der zum Rühren dienende Motor einige Minuten vor dem Ende der Silberelektrolyse ausgeschaltet wird) etwas rauher werden läßt und die Natriumabscheidung nicht zu rasch, sondern etwa innerhalb 50 bis 90 Min. vornimmt (HILDEBRAND). Bei Vorliegen von Natriumphosphatlösung (Na₃PO₄) soll die Badspannung *unter 5 Volt* gehalten und die Elektrolysedauer verlängert werden (HILDEBRAND). Gleich gute Ergebnisse sind auch mit *Ferrocyanid-, Ferricyanid- und Rhodanidlösung* zu erwarten (s. die Versuche mit den entsprechenden Kaliumsalzen K, § 13, S. 246 bzw. mit Ammoniumsalz NH₄, § 7). Über das Verhalten anderer Anionen vgl. Bem. IV.

Wenn Lösungen der reinen Natriumsalze vorliegen, so bietet die HILDEBRANDSche Arbeitsweise auch die Möglichkeit, das *Natrium* in den genannten Fällen *indirekt zu bestimmen* durch Wägung des an der Anode abgeschiedenen Anions, vorausgesetzt, daß man die für dessen genaue Auswägung erforderlichen Gesichtspunkte berücksichtigt (s. besonders PETERS, GOLDBAUM sowie die Kapitel über Halogenbestimmungen). In *Gemischen* solcher Natriumsalze können infolgedessen gegebenenfalls zugleich das Natrium und die Summe der Anionen ermittelt werden.

Versuche mit *größeren* Natriumsalzmengen haben PETERS sowie — allerdings nur im Hinblick auf die Bestimmung des vorhandenen Chlors — GOLDBAUM ausgeführt. PETERS hat Natrium in 50 cm³ 0,1 n Natriumchloridlösung (entsprechend 0,1150 g Natrium) unter etwas von den obigen abweichenden Bedingungen (s. Bem. V) bestimmt. Die Fehler seiner Ergebnisse liegen zwischen —1,8 und +1,6 mg, im Mittel bei +0,5 mg. Für die indirekte Natriumbestimmung durch Ermittlung des abgeschiedenen Chlors bzw. Broms ist bei Einwagen von etwa 1 g und mehr Natriumchlorid oder -bromid in erster Linie ein genügend starker und gleichmäßiger Silberüberzug der Anode mit hinreichend großer Oberfläche erforderlich (vgl. Bem. II; s. im übrigen GOLDBAUM). Zur Begünstigung der Zersetzung des Amalgams im Außenraum dient hier anstatt des Nickeldrahtes ein Platindraht. Die Badspannung wurde auf 3,5 Volt *konstant* gehalten. Unmittelbare Natriumbestimmungen sind in diesem Falle nicht ausgeführt worden.

Nähere Versuche über die größte direkt bestimmbare Natriummenge sowie über die mindestens erforderliche Elektrolysierdauer liegen nicht vor.

Kalium wird unter den angegebenen Bedingungen *mit dem Natrium gemeinsam quantitativ abgeschieden und bestimmt*. Es bietet sich hier also die Möglichkeit, in einer bekannten Gewichtsmenge der Chloride die Summe der Alkalien und zugleich die Menge des vorhandenen Chlors zu bestimmen (s. z. B. McCUTCHEON). Bezüglich des Verhaltens *sonstiger Kationen* s. Bem. IV.

II. Versilberung der Anode. Es ist wichtig, daß der Silberüberzug dicht, gleichmäßig und porös ist, damit das Silbersalz gut darauf haftet (s. auch Bem. I). Geschieht die Silberabscheidung *aus* einer *Kaliumsilbercyanidlösung*, so muß die Anode danach sehr gut mit destilliertem Wasser gewaschen werden, damit alles Kaliumcyanid beseitigt wird. Entsprechend ist die Elektrode auch nach der Behandlung mit Kaliumcyanid zwecks Ablösens des bei der Natriumelektrolyse darauf entstandenen Silbersalzes sehr sorgfältig zu waschen. GOLDBAUM und SMITH (c) (s. auch GOLDBAUM) tauchen die frisch versilberte Anode zunächst in verdünnte Salzsäure, waschen sie dann gründlich mit Wasser und erhitzen sie in einer kleinen BUNSEN-Flamme bis zu beginnender Rotglut (stärkeres Erhitzen bis zum Schmelzen des Silbers macht den Silberüberzug ungeeignet). Den Versuchen von PETERS ist zu entnehmen, daß es zweckmäßig ist, die Anode nach der Behandlung mit Kaliumcyanid im Anschluß an die Natriumelektrolyse länger als 24 Std. zu wässern.

Einen poröseren, zur Abscheidung größerer Chlormengen besonders geeigneten Silberüberzug erhält man durch Elektrolyse einer *Ammoniumsilberoxalatlösung* unter allmählicher Steigerung der Stromstärke von 1 auf 4 Ampere bei 200 Umdrehungen der Elektrode in der Minute (GOLDBAUM; s. auch PETERS).

Auch der aus *ammoniakalischer* Lösung mit einer Badspannung < 1,2 Volt erhaltene Silber Niederschlag ist wegen seiner Gleichmäßigkeit sehr geeignet (BÖTTGER).

Anoden aus *reinem Silberdraht* sind besonders gut brauchbar, aber teuer (GOLDBAUM; PETERS; GINSBERG).

Anstatt Silberchlorid u. dgl. mit Kaliumcyanid abzulösen, bereitet PETERS den Silberüberzug durch Reduktion des Silbersalzes im bedeckten Tiegel mit Wasserstoff bei 500 bis 600° für eine neue Bestimmung vor.

III. Das Auftreten von Natriumhydroxyd im Innenraum. Eine wichtige Voraussetzung für das gute Gelingen der Natriumbestimmung ist die *möglichst weitgehende Verhinderung der Amalgamzersetzung im Innenraum der HILDEBRAND-Zelle*. Anderenfalls erschwert die zwischen Anode und Kathode vorhandene Natronlauge nicht nur durch ihre Leitfähigkeit die Erkennung der Beendigung der Zersetzung des Natriumsalzes, da sie das rechtzeitige Absinken der Stromstärke hindert — bei idealem Verlauf würde der Elektrolyt vollständig aus der Lösung beseitigt werden — sondern die Hydroxyl-Ionen führen auch zur anodischen Bildung von Silberoxyd (s. unten sowie S. 89); außerdem wird eine Bestimmung des Natriums in Gegenwart anderer Kationen durch eine getrennte Titration der Lösung des Außenraumes unmöglich gemacht.

Da die Beständigkeit des Natriumamalgams schon durch sehr kleine Verunreinigungen stark herabgesetzt werden kann (s. S. 90), läßt sich seine Zersetzung (die unter Wasserstoffentwicklung auftritt) auch bei sorgfältigster Reinhaltung von Zelle und Quecksilber kaum gänzlich vermeiden; auch kann man sie nur schwer auf ein ganz bestimmtes Maß herabdrücken (vgl. hierzu GOLDBAUM sowie auch BÖTTGER). Bei den Versuchen von PETERS (s. Bem. V a) reagierte die Lösung stets bereits gleich nach Beginn der Elektrolyse mehr oder weniger alkalisch gegenüber Phenolphthalein. Nach GINSBERG veranlaßt die Lösung des Innenraumes bei der von ihm angewendeten Arbeitsweise (s. Bem. V b) am Ende der Elektrolyse häufig eine Rötung von Phenolphthalein, die er bei glattem Verlauf der Abscheidung auf die Wirkung des gelösten Silberoxydes, das der Lösung einen pH -Wert von 10,09 erteilt, zurückführt. Diese Unregelmäßigkeiten bewirken, daß die Stromstärke niemals gänzlich auf Null, aber auch nicht immer auf den gleichen kleinsten Wert absinkt. Infolge des Gesagten empfiehlt es sich überall da, wo es zulässig ist, schließlich die *gesamte Lösung der Zelle mit Säure zu titrieren*.

Wesentlich für die Hemmung der Zersetzung sind eine schnelle Beseitigung des Amalgams aus dem Innenraum — durch rotierende Bewegung von Lösung und Quecksilber in diesem¹ (s. auch Bem. V b) — und eine rasche, gleichmäßige Zersetzung des Amalgams im Außenraum. Letztere wird befördert durch den Natriumchloridzusatz², der — vor allem zu Beginn der Elektrolyse — die Leitfähigkeit der Lösung zwischen Amalgam und Nickeldraht erhöht. Die Wirksamkeit des letzteren kann unter Umständen eine ungenügende sein; es ist deshalb darauf zu achten, daß der Draht blank ist und während der Elektrolyse eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung an ihm auftritt. Sicher ist die Geschwindigkeit der Überführung des Natriums unter Vermittlung des Amalgams in die Lösung des Außenraumes auch mitbestimmend für die höchstens abscheidbare Natriummenge, da eine hohe Amalgamkonzentration die Zersetzung im Innenraum begünstigen muß (vgl. z. B. die Verhältnisse bei GOLDBAUM). Der Rotationsgeschwindigkeit der Anode ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß keine Lösung aus dem Innenraum in den Außenraum gedrückt werden darf (PETERS).

Nach GINSBERG wird bei der Arbeitsweise von DROSSBACH (Bem. V b) das Auftreten von Natronlauge im Innenraum durch einen *Elektrodenabstand* von über 2 cm begünstigt. Die Versuche von PETERS mit 0,11 g Natrium (s. Bem. V a) haben weiterhin noch ergeben, daß eine große *Anfangsstromstärke* und eine kurze *Elektrolysedauer* für die Vermeidung von Störungen durch das Auftreten von Natronlauge im Innenraum von Vorteil sind.

Die *Abscheidung von Silberoxyd* — gegebenenfalls erkennbar an der Bildung eines braunen Niederschlages an einer frischen Stelle der Anode anstatt des blau-

¹ Bei Ausführung der Elektrolyse in einem *Einzelgefäß* von der Art des Innenraumes der HILDEBRAND-Zelle mit *ruhender* Scheibenanode ist die Amalgamzersetzung durch die größere Quecksilberoberfläche soviel größer als bei der Arbeitsweise von SMITH (s. S. 88), daß keine guten Ergebnisse zu erreichen sind (HILDEBRAND).

² Nach McCUTCHEON genügen bereits wenige Tropfen der gesättigten Natriumchloridlösung. (Vgl. auch hierzu die Bemerkung von DROSSBACH.)

schwarzen Silberchlorides (HILDEBRAND; GOLDBAUM) — hat ein In-Lösung-gehen geringer Silbermengen zur Folge und damit eine Verunreinigung des Quecksilbers mit Silber, die in ungünstigen Fällen noch durch das Abfallen locker abgeschiedener Silbersalzteilchen von der Anode verstärkt werden kann (s. besonders PETERS; DROSSBACH; GINSBERG; vgl. auch GOLDBAUM). Bei der Arbeitsweise von PETERS (Bem. Va) beträgt die zum Quecksilber übergeführte Silbermenge für einen Versuch etwa 0,1 mg; GOLDBAUM hat praktisch kein Silber im Quecksilber gefunden.

GINSBERG weist darauf hin, daß eine genaue Beobachtung der Stromverhältnisse während des Versuches es bei einiger Übung ermöglicht, den Verlauf der Elektrolyse mit ziemlicher Genauigkeit vorausszusehen.

IV. Das Verhalten sonstiger Anionen und Kationen. Bei der Elektrolyse anderer Natriumsalze als der in Bem. I genannten treten an der Anode Unregelmäßigkeiten auf infolge zu großer Löslichkeit des Silbersalzes (z. B. bei Sulfat und Borat) oder infolge Abscheidung eines nicht genügend fest haftenden Niederschlages (z. B. bei Sulfid und Sulfid) (HILDEBRAND; McCUTCHEON). Eine quantitative Zersetzung von Natriumsulfat¹ ist jedoch mittels einer mit Blei überzogenen Anode möglich: McCUTCHEON hat damit 27 mg Natrium mit 5 Volt und 0,1 bis 0,01 Ampere in 30 Min. abgeschieden und einen größten Fehler von $-0,2$ mg erhalten². Für Natriumsulfid ist eine mit Cadmium überzogene Anode geeignet, wenn man die Spannung niedrig wählt und die Anode nicht zu rasch rotieren läßt; anderenfalls haftet das Cadmiumsulfid nicht fest genug. Mit 3,5 Volt, 0,1 bis 0,03 Ampere und 15 Min. Elektrolysedauer konnten 25 mg Natrium mit einem größten Fehler von $+0,4$ mg bestimmt werden (McCUTCHEON). Bezüglich weiterer Versuche mit verschiedenen Anionen und verschiedenen Anodenüberzügen sei auf die Arbeit von McCUTCHEON verwiesen.

Wie bereits erwähnt, werden Kaliumsalze bei den Versuchsbedingungen der obigen allgemeinen Arbeitsvorschrift zugleich mit den Natriumsalzen zersetzt und bestimmt. Die Chloride von Lithium, Calcium, Strontium, Barium und Ammonium (dazu gehört offenbar auch Thallium; McCUTCHEON) verhalten sich im wesentlichen in gleicher Weise, d. h. die kathodisch gebildeten Amalgame diffundieren in den Außenraum und zersetzen sich dort. Für Rubidium und Caesium ist die besonders große Empfindlichkeit der Amalgame gegen kleine Verunreinigungen charakteristisch (GOLDBAUM und SMITH).

Im Gegensatz zu den genannten Amalgamen zersetzen sich diejenigen von Magnesium, Eisen, Aluminium, Uran und zahlreichen anderen Metallen rasch im Innenraum der Zelle unter Bildung der entsprechenden Hydroxyde (McCUTCHEON)³. Damit bietet sich die Möglichkeit, Natrium in Gegenwart dieser letztgenannten Metalle elektroanalytisch zu bestimmen; es ist allerdings mit einer Verzögerung der Abscheidung wegen Verringerung der Stromausbeute für das Natrium zu rechnen. So hat McCUTCHEON z. B. 46 mg Natrium in Gegenwart von 1 g Uranchlorid mit 3 bis 5 Volt und 0,3 bis 0,02 Ampere innerhalb 3 Std. abgeschieden und mit einem größten Fehler von $-0,4$ mg bestimmt. LUKENS und SMITH haben ohne Schwierigkeiten unter gleichen Bedingungen innerhalb von weniger als 50 Min. 47 mg Natrium von 28 mg Eisen bzw. 20 mg Aluminium trennen können; die größten Fehler ihrer Bestimmungen betragen $-0,3$ mg bzw. $\pm 0,1$ mg. (Vgl. auch GEITH, Bem. VI.)

Da die Diffusion des Calciumamalgams bei mäßig hoher Badspannung durch die Gegenwart von Magnesium vollständig verhindert wird (LUKENS und SMITH;

¹ Bei der Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung zwischen Quecksilber und Platin als Elektroden hindert die entstehende Schwefelsäure bald vollständig jede weitere Abscheidung von Natrium (DROSSBACH).

² Das Bleisulfat ist wegen eines Bleisuperoxydgehaltes nicht auswägbar.

³ Das Verhalten dieser Metalle betreffend sei noch hingewiesen auf die Arbeit von McCUTCHEON und SMITH.

McCUTCHEON), ist auch eine *Abtrennung des Natriums von Calcium und Magnesium* möglich: für 47 mg Natrium, 22 mg Calcium und 21 mg Magnesium hat sich bei 3,5 Volt Badspannung, 0,25 Ampere Stromstärke und einer Elektrolysiertdauer von 50 Min. der größte Fehler zu $-0,3$ mg Natrium ergeben (LUKENS und SMITH).

Über die Bedingungen, bei denen die Trennung des Natriums von *Kalium* bzw. *Ammonium* und den *übrigen Alkalimetallen* möglich ist, s. Bem. VIa.

Von *Barium* bzw. *Strontium* ist Natrium voraussichtlich nicht abtrennbar (vgl. hierzu S. 89). Angaben liegen darüber nicht vor.

In den besprochenen Fällen ist es stets notwendig, die Lösung des Innenraumes am Ende der Elektrolyse unter gutem Nachspülen abzuhebern. Erst danach wird der Zelleninhalt in ein Becherglas übergeführt zwecks Titration der Lauge.

Über Versuche in Gegenwart von *Salzsäure* oder auch *Bromwasserstoffsäure* liegen keine Angaben vor. Geringe Mengen davon dürften die Abscheidung des Natriums nicht wesentlich stören, da sie vollständig zersetzt werden [GOLDBAUM und SMITH (c); vgl. auch STODDARD S. 98]; sie machen jedoch natürlich die indirekte Natriumbestimmung unbrauchbar. GEITH beseitigt Salzsäure mit etwas Calciumcarbonat und elektrolysiert dann nach Zusatz von Magnesiumsalz (s. oben).

V. Abänderungen der Arbeitsweise. a) PETERS arbeitet mit der HILDEBRAND-Zelle¹, er scheidet jedoch 0,115 g Natrium aus 50 cm³ reiner Chloridlösung unter Verwendung von vier Akkumulatorenzellen mit einer Stromstärke von 1,5 bis 0,1 Ampere innerhalb 20 Min. ab und verwendet dabei eine Anode, deren Drahtnetzscheiben 1 cm (anstatt 0,5 cm) Abstand voneinander haben. Die Quecksilberoberfläche soll sich 6 bis 8 mm über dem unteren Rand des Glasringes befinden und der Elektrodenabstand 6 bis 10 mm betragen. Die Umdrehungszahl der Anode ist auch hier 200 bis 300 in der Minute. Der Außenraum enthält 70 bis 80 cm³ Wasser und 1 cm³ gesättigte Natriumchloridlösung. Am Ende der Elektrolyse wird die Anode unter Abspritzen aus der Lösung genommen, dann die ganze Flüssigkeit über dem Quecksilber unmittelbar mit 0,1 n Salzsäure bis fast zum Endpunkt titriert (Methylorange); schließlich wird in einem Scheidetrichter der Rest des Amalgams zersetzt, der größte Teil des Quecksilbers abgetrennt und danach die Lösung vollständig austitriert. Wegen des Vorhandenseins von merklichen Mengen Alkali im Innenraum soll hier das Amperemeter nicht ohne vorherige Versuche zur Festlegung des Endes der Elektrolyse benutzt werden. Eine Bestimmung erfordert 1 Std. Über die Ergebnisse s. Bem. I.

b) DROSSBACH hat die HILDEBRAND-Zelle nicht grundsätzlich, wohl aber *in der Form wesentlich geändert*: an die Stelle der Krystallisierschale tritt ein teilweise konisches Gefäß, das am Boden einen Hahn zum Ablassen von Quecksilber und Lösung hat. Anstatt etwa 2 kg Quecksilber werden hier nur etwa 300 g benötigt. Die Lösung der inneren Zelle sowie das Quecksilber in dieser werden mittels eines Glasrührers gleichzeitig durchgemischt. Die aus mehreren (wenigstens drei; GINSBERG verwendet vier) Scheiben von feinmaschigem Silberdrahtnetz bestehende Anode² bildet offenbar einen Ring über dem Quecksilber, durch den der Glasrührer hindurchgeführt wird; ihr Abstand von der Quecksilberoberfläche soll 1 bis 2 cm nicht überschreiten (GINSBERG). Vgl. im übrigen Abbildung 3*. Nach GINSBERG, der die Apparatur nachgeprüft und ihre einwandfreie Brauchbarkeit bestätigt hat, wird hier mit einer Badspannung von etwa 20 Volt gearbeitet, die am Ende der Elektrolyse auf etwa 28 Volt steigt, während die Stromstärke von 0,4 Ampere auf ungefähr 0,01 Ampere absinkt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Lösung des Innenraumes unter gutem Nachspülen abgehoben und nur die Lösung des Außenraumes in Gegenwart des Quecksilbers titriert. 46 mg Natrium sind

¹ Deren Maße unterscheiden sich nur wenig von den oben S. 90 angegebenen.

² Über die eigene Herstellung einer brauchbaren Silberanode s. GINSBERG.

* Die Maße der Zelle sind nicht angegeben. Man kann die Apparatur jedoch fertig beziehen von FRITZ KÖHLER, Univ.-Mechaniker a. D., Leipzig.

so aus 20 cm³ Lösung innerhalb von 65 bis 70 Min. abscheidbar. Der Fehler der Bestimmung liegt unter 1%; er ist offenbar häufiger negativ als positiv. Die Methode ist zum Zwecke der *Natrium-Aluminium-Trennung* ausgearbeitet worden.

c) Über die abweichende Arbeitsweise von GERTH s. Bem. VI b.

VI. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) Eine Abtrennung des Natriums von Kalium, Ammonium und den übrigen Alkalimetallen ist nach GOLDBAUM und SMITH (a) auf elektroanalytischem Wege möglich, wenn man die Natriumabscheidung mit einer ganz bestimmten konstanten Badspannung durchführt. Deren Wahl ist durch die Zersetzungsspannungen gegeben, die jeder zuvor — wegen ihrer Abhängigkeit von Elektrodenabstand, Geschwindigkeit der Rotation der Anode, Konzentration des Elektrolyten und Größe der Kathodenoberfläche —

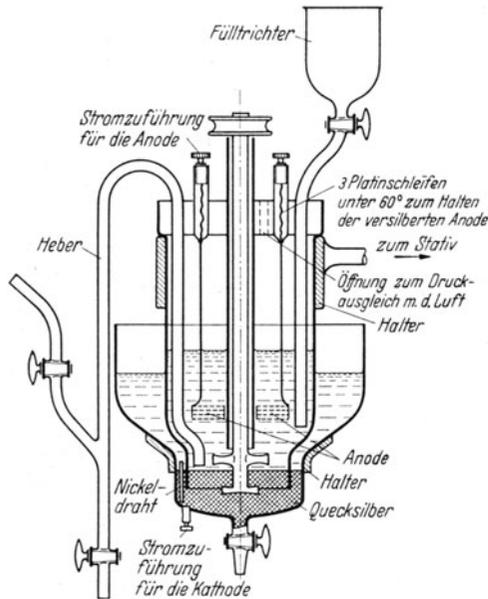


Abb. 3.

für die von ihm gewählten Arbeitsbedingungen ermitteln muß. GOLDBAUM und SMITH (a) haben bei Gebrauch der HILDEBRAND-Zelle mit 60 cm³ Lösung, 15 mm Elektrodenabstand und 350 Umdrehungen der Anode in der Minute 0,012 bis 0,046 g Natrium von 0,078 g Kalium aus reiner Chloridlösung abgetrennt, indem sie die Elektrolyse mit 2,23 Volt durchführten. Die Anfangsstromstärke betrug bei einer Kathodenoberfläche von 20 cm² 0,024 bis 0,031 Ampere; je nach der Natriummenge waren 35 Min. bis etwa 3 Std. für den Stromdurchgang erforderlich. Das Ende der Natriumabscheidung ist am Abfall der Stromstärke erkennbar. Die Abweichungen der gefundenen Natriummengen von den gegebenen betragen bei diesen Versuchen — 1,3 bis + 1,0 mg, entsprechend einem größten Fehler von reichlich 3%. — Auf Grund des ermittelten Unterschiedes von 0,13 Volt zwischen den

Zersetzungsspannungen von Natrium- und Kaliumchlorid ist hier die Elektrolyseerspannung um 0,07 Volt höher als die dem Knickpunkt der Mischung entsprechende Spannung gewählt worden. Die Lösung des Außenraumes hat sich bei der spektroskopischen Prüfung als *kaliumfrei* erwiesen.

Die Trennung von 0,020 (bzw. 0,046) g Natrium und 0,037 g Ammonium haben GOLDBAUM und SMITH (a) mit 2,23 bis 2,27 (bzw. 2,30) Volt und 0,025 bis 0,028 (bzw. 0,030) Ampere innerhalb von 2 (bzw. 3¹/₂) Std. mit einer Genauigkeit von — 0,1 bis + 1,1 (bzw. — 1,3) mg ausgeführt.

Die Abscheidung von etwa 0,025 g Natrium in Gegenwart von 0,016 g Lithium bzw. 0,05 g Rubidium oder Caesium haben die Genannten mit 2,27 bis 2,33 Volt und 0,019 bis 0,030 Ampere innerhalb von etwa 90 Min. erreicht. Die Fehler der Ergebnisse betragen hier — 0,3 bis + 0,4 mg.

b) Für die Bestimmung sehr kleiner Natriummengen neben großen Mengen Aluminium hat GERTH eine Arbeitsweise vorgeschlagen, die sich wesentlicher als die unter Bem. V b genannte Methode von DROSSBACH von dem Verfahren von HILDEBRAND unterscheidet: Er arbeitet bei Chloridlösungen mit einer Kohleanode, bei Sulfatlösungen auch mit einer Platinanode. Die Quecksilbermenge ist ähnlich wie bei DROSSBACH stark verringert. Die Elektrolyse erfolgt ohne mechanische Bewegung von Lösung oder Quecksilber. Im übrigen sei bezüglich der Arbeitsweise auf die Originalarbeit verwiesen. Es werden z. B. in 2 g Aluminium etwa 0,06 bzw. 4 und 8 mg Natrium bestimmt. — Vgl. die Ablehnung dieser

Methode durch DROSSBACH, der allerdings bei der Nachprüfung für Sulfatlösung mit größeren Mengen Natriumsalz arbeitet.

2. Methode von STODDARD.

Die Elektrolyse geschieht in einer Zelle, die aus zwei verschieden weiten, ineinandergestellten und am Boden miteinander verschmolzenen Reagensgläsern besteht, *zwischen zwei* in den so erhaltenen getrennten Räumen befindlichen *Quecksilberelektroden*. Durch die weitgehende Trennung von Kathoden- und Anodenraum — die Verbindung wird nur hergestellt durch Löcher in der Wandung des inneren Reagensglases — werden die anodischen (im Außenraum entstehenden) Elektrolysenprodukte von der Kathode ferngehalten. *Als Stromquelle dient eine 110 Volt-Gleichstromleitung*. Die Methode ist für *physiologische Untersuchungen* ausgearbeitet worden.

Arbeitsvorschrift. Apparatur (s. Abb. 4). Ein ziemlich dünnwandiges Reagensglas von etwa 12 mm innerem Durchmesser und 13 cm Länge wird in ein Reagensglas von etwa 20 mm innerem Durchmesser und 6,5 cm Länge eingesetzt und mit diesem am Boden verschmolzen. Als Material wird Pyrexglas verwendet. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren soll etwa 3 mm betragen. Das innere Rohr hat an einer Seite etwa 19 mm über dem Boden zwei nebeneinander liegende Öffnungen von 3 bis 4 mm Durchmesser. Ein Platindraht führt durch die miteinander verschmolzenen Böden beider Reagensgläser in den Innenraum, in den man so viel reines und durch Titration geprüftes (s. Bem. II) Quecksilber gibt, daß dessen Oberfläche sich nur wenig unter den beiden Öffnungen befindet. Ein zweiter Platindraht ist in die Wandung des äußeren Rohres etwa 9 mm über dem Boden eingeschmolzen. Die Höhe des Quecksilbers im Außenraum ist die gleiche wie im Innenraum. Das ganze Gefäß wird vertikal mit einer das äußere Rohr haltenden Klammer befestigt. Bezüglich näherer Anweisungen über die Herstellung der Apparatur muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. — Diese Elektrolysezelle wird gemeinsam mit einer Glühlampe von 25 Watt (250 Volt) direkt an eine 110 Volt-Gleichstromleitung angeschlossen. Eine große Anzahl solcher Zellen kann (jeweils gemeinsam mit einer Glühlampe) parallel geschaltet werden. Als Stromquelle ist auch eine Anodenbatterie verwendbar, da der Stromverbrauch bei der Elektrolyse sehr gering ist. Die Verbindungen werden mit feinem umspinnenen Kupferdraht hergestellt. Der zu dem Außenraum führende Platindraht wird mit dem *positiven* Pol der Stromquelle verbunden, der am Boden eingeschmolzene unter Zwischenschaltung der Glühlampe mit dem *negativen* Pol.

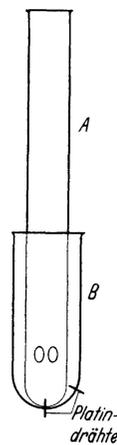


Abb. 4.

Zur *Vorbereitung der Elektrolysezelle für eine neue Bestimmung* spült man sie 1mal mit Wasser aus, schüttelt sie mit konzentrierter Salpetersäure, die man in das äußere Gefäß eingefüllt hat, spült 3mal mit Leitungswasser und noch 3mal mit destilliertem Wasser nach und läßt dieses sorgfältig ablaufen.

Elektrolyse. Die Natriumsalzlösung, die neben Chlorid auch Sulfat und Phosphat enthalten kann (s. Bem. III), füllt man — nachdem die Platinzuführungsdrähte mit der Stromquelle verbunden worden sind — mittels eines mit Gummi überzogenen Glasstabes, unter Nachspülen mit Wasser in 0,5 cm³-Anteilen, in den Innenraum der Zelle ein. Das Gesamtvolumen der Lösung soll nicht mehr als etwa 4 bis 5 cm³ betragen; der Gehalt an Salzsäure entspricht etwa 0,15 cm³ 0,15 n Lösung. Man elektrolysiert dann während 1 bis 2 Std.

Titration. Als Titriergefäß dient ein Pyrexreagensglas von etwa 15 cm Länge und 1,9 cm innerem Durchmesser, das oben etwas enger ist. Beim Umfüllen des im inneren Raum der Elektrolysezelle gebildeten Amalgams ist darauf zu achten, daß nichts von der Lösung des Außenraumes und dem anodischen Quecksilber in das Titriergefäß gelangt. Folgende Arbeitsweise hat sich als zweckmäßig erwiesen:

Ein Streifen Stoff wird etwa 5 cm unterhalb der Öffnung eng um das innere Reagensglas gewickelt. Man stellt dann das Titriergefäß in ein Becherglas, neben dem unmittelbar (rechts) ein zweites von gleicher Höhe steht, das zur Aufnahme der äußeren Flüssigkeit dient. Dann nimmt man das Elektrolysiergefäß sorgfältig, ohne es zu neigen oder plötzlich zu bewegen (wodurch Lösung oder Quecksilber durch die Öffnungen in den Innenraum übertreten würde), aus der Klammer und neigt es sacht aber rasch auf die den Löchern gegenüberliegende Seite bis zu etwa 45°, wodurch die Oberfläche der Lösung unter die Öffnungen gelangt und die Verbindung zwischen den beiden Räumen der Zelle unterbrochen wird¹. Dann gießt man Lösung und Amalgam aus dem Innenraum verlustlos in das Titriergefäß. Unter Zuhilfenahme eines feinen Glasstabes spült man noch 3mal mit destilliertem Wasser nach, indem man je 0,5 cm³ bei vertikaler Stellung längs der Wandung des inneren Rohres fließen läßt. Danach erst sollen die Stromzuführungen unterbrochen werden.

Die Lösung wird dann zunächst mit 1 cm³ 0,1 n Salzsäure und 4 cm³ destilliertem Wasser versetzt und über einem Mikrobrenner zum Sieden erhitzt, wobei sie gleichmäßig rotierend bewegt wird. Während des weiteren, 30 Min. langen Siedens kann das Gefäß unter einem Winkel von 60° festgeklammert werden. Anschließend fügt man *Phenolrot* (Umschlag von Gelb nach Rot zwischen den p_H-Werten 6,8 und 8,0) zu und titriert mit 0,02 n Natronlauge (s. Bem. II) mit Hilfe einer Mikrobürette mit feiner Spitze aus, wobei man die Lösung in gelindem Sieden erhält. Sollte 1 cm³ Salzsäure zum Ansäuern der Lösung nicht ausreichen, so muß nochmals 1 cm³ zugefügt und die Lösung 3 Min. gekocht werden, um das zurückgebliebene Amalgam zu zersetzen.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Titration bei starkem künstlichen Licht auszuführen, das sich im Rücken des Arbeitenden befindet. Das Titriergefäß wird gegen einen weißen Hintergrund gehalten, auf den seitlich ein Streifen gelbes Papier aufgeklebt worden ist. Die erste Spur einer Rosafärbung der Lösung dient als Endpunkt².

Über die zur Berichtigung des Titrationsergebnisses erforderliche *Korrektur* s. Bem. I.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die zu bestimmende Natriummenge soll etwa zwischen 1 und 12 mg liegen oder — gegebenenfalls zusammen mit dem vorhandenen *Kalium*, das hier mitbestimmt wird — ungefähr 0,04 bis 0,50 cm³ 1 n Lauge entsprechen. Bei einer großen Zahl von Beleganalysen, die mit reiner Natriumchloridlösung nach obiger Vorschrift ausgeführt wurden, hat STODDARD 2,3 bis 6,9 mg Natrium mit einem durchschnittlichen relativen Fehler von -1,2% und einer größten Abweichung von diesem Mittelwert von ±0,7% bestimmen können. Die Elektrolysierdauer wurde dabei zwischen 40 und 170 Min. geändert. Der Verlust von -1,2%, der offenbar in der Methode begründet ist, hat sich als genügend konstant ergeben, um ihn als *Korrektur* zu dem durch Titration gefundenen Ergebnis hinzuzählen zu können. Es ist jedoch zu beachten, daß während der Elektrolyse die Luft des Laboratoriums weder Säure noch Ammoniak enthalten darf.

Die Anwesenheit von 1 cm³ etwa 0,05 n Salzsäure oder Schwefelsäure bzw. 2,5%iger Trichloressigsäure war ohne Einfluß auf das Elektrolysergebnis. 1 cm³ 0,3 n Salzsäure erniedrigte jedoch das Gesamtergebnis bei 2;3 mg Natrium um 1,2%.

Wie bereits erwähnt, wird *Kalium* vollständig mit dem Natrium gemeinsam abgeschieden (s. auch K, § 13, S. 247). Auch Kationen wie *Ammonium*-, *Calcium*- und *Magnesium*-Ion würden zugleich abgeschieden werden und müssen deshalb zuvor beseitigt werden (s. Bem. III).

II. Quecksilber und Maßflüssigkeiten. Das *Quecksilber* soll von Anfang an rein sein und sorgfältig behandelt werden. Es wird dann für eine folgende Bestimmung

¹ STODDARD hat durch besondere Versuche festgestellt, daß wenigstens die oberen $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit am Ende der Amalgambildung nichts Titrierbares enthalten.

² Es wird empfohlen, die Titration unter einem geringen Luftzug in der Richtung von dem Arbeitenden zu dem Titriergefäß auszuführen, um diesen gegen das Einatmen von Quecksilberdämpfen zu schützen.

in der Weise vorbereitet, daß es gewaschen, filtriert, 30 Min. lang in einem großen Becherglas mechanisch mit 0,1 n Salzsäure umgerührt, danach säurefrei gewaschen, getrocknet und filtriert wird. Jede Probe von Quecksilber soll vor der Verwendung in der Weise *geprüft* werden, daß man wenige Kubikzentimeter davon in das Titriergefäß gibt, mit 1 cm³ 0,1 n Salzsäure und 8 cm³ destilliertem Wasser versetzt und die Salzsäure nach 3 Min. langem Kochen (s. Vorschrift) zurücktitriert. Erweist sich das Quecksilber als ungenügend rein, so soll ein rascher Luftstrom während 24 Std. hindurchgeleitet werden, oder man soll es in feinem Strahl durch eine hohe Säule von 8%iger Salpetersäure fließen lassen. Eine Destillation des Quecksilbers ist gewöhnlich unnötig.

Die Einstellung der als Maßflüssigkeit dienenden 0,02 n *Natronlauge* geschieht in gleicher Weise wie die Titration am Ende der Elektrolyse, d. h. insbesondere auch in gleichem Lösungsvolumen und mit 3 Min. langem Auskochen (zur Beseitigung der Kohlensäure). Die Lauge ist in einem Pyrexglasgefäß oder einer paraffinierten Flasche — mit Natronkalk geschützt — aufzubewahren und oft auf ihren Gehalt zu prüfen.

III. Arbeitsweise in besonderen Fällen. STODDARD verwendet die angegebene Methode für die *Gesamtalkalibestimmung in physiologischen Materialien*, insbesondere in Gesamtblut, Plasma und Urin. Dabei ist das Vorhandensein von *organischen Stoffen* und vor allem von *Calcium, Magnesium* und *Phosphat* zu berücksichtigen. Nach dem Veraschen der ersteren auf nassem Wege mittels Schwefelsäure und Salpetersäure fällt STODDARD Calcium und Magnesium unter Verwendung von sehr reinem Diammoniumhydrophosphat und Ammoniak aus und trennt die Niederschläge durch Zentrifugieren ab. Die Ammoniumsalze werden nach Zugabe von Salzsäure sorgfältig abgeraucht. Danach kann unmittelbar elektrolysiert werden.

Bezüglich des vorhandenen *Phosphates* ist zu beachten, daß dessen molare Konzentration die Gesamtkonzentration der Alkalimetalle nicht überschreiten darf, da anderenfalls bei dem vorgeschriebenen gelinden Erhitzen zwecks Vertreibens der Ammoniumsalze nicht nur Natriumphosphat, sondern auch etwas Ammoniumphosphat zurückbleibt. Liegt die zu bestimmende Menge Natrium (bzw. Natrium + Kalium) in der Nähe der in Bem. I angegebenen unteren Grenze, so soll deshalb die austitrierte Lösung mit NESSLERs Reagens auf etwa zurückgebliebenes und mitbestimmtes Ammonium geprüft werden. Bei positiver Reaktion muß die Elektrolyse nach Zusatz einer bekannten kleinen Menge von Natriumchloridlösung wiederholt werden. Bei der Alkalibestimmung in den genannten physiologischen Lösungen beträgt die für die Fällung von Calcium und Magnesium als Überschuß angewendete Phosphatmenge zusammen mit der ursprünglich im Material vorhandenen im allgemeinen nicht mehr als einige Milligramme PO₄, entsprechend 1 bis 2 cm³ 0,035 mol Lösung. Die Gesamtalkalikonzentration ist daneben etwa 0,1 n.

Die für die Vorbereitung der Lösung zur Elektrolyse erforderlichen Reagenzien sind durch *Blindversuche* auf Alkalisalze zu prüfen. Das Ammoniumphosphat muß dabei aus den genannten Gründen mit einer genügenden Menge einer bekannten Natrium- (oder Kalium-)chloridlösung versetzt und das Ammonium, wie bei dem Hauptversuch, als Ammoniumchlorid vertrieben werden.

STODDARD gibt eine sehr genaue Arbeitsvorschrift für die Behandlung physiologischer Lösungen, auf die hier verwiesen werden muß. Die Abweichungen seiner mit bekannten Lösungen erhaltenen Ergebnisse von den Sollwerten liegen nach Berücksichtigung der Korrektur (s. Bem. I) innerhalb —3,5 und +0,8% (relativ). Es sind hier neben mehreren Milligrammen Natrium + Kalium je einige Zehntelmilligramme Calcium und Magnesium zugegen.

3. Methode von ADAIR und KEYS (Elektrodialyse).

Es handelt sich hier um eine *Mikromethode*, die ausgearbeitet worden ist, um den *Gesamtgehalt physiologischer Lösungen an basischen Bestandteilen* unmittelbar

bestimmen zu können, d. h. ohne zuvor Fremdstoffe, insbesondere Proteine, beseitigen zu müssen. Die Lösung wird — wie bei STODDARD — zwischen *zwei Quecksilberelektroden* elektrolysiert; diese sind bei ADAR und KEYS jedoch übereinander angeordnet und durch ein Kollodiumdiaphragma voneinander getrennt, in dem sich das kathodische Quecksilber befindet. Das Diaphragma dient der Fernhaltung der im kolloiden Zustand befindlichen Lösungsbestandteile von der Kathode. Das an dieser gebildete Amalgam diffundiert durch das Quecksilber hindurch und wird noch während der Elektrolyse durch die darüber befindliche Säure bekannten Gehaltes zersetzt. Als Stromquelle dient ein Gleichstromanschluß von 100 bis 250 Volt.

Arbeitsvorschrift. **Apparatur** (s. Abb. 5). Das im wesentlichen kegelförmige **Anodengefäß**, das zur Aufnahme der zu elektrolysierenden Lösung dient, hat

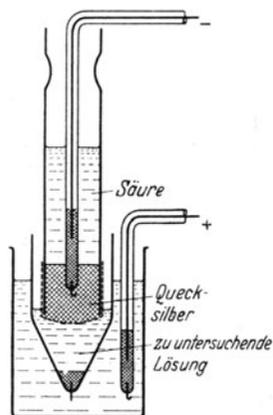


Abb. 5.

7,5 cm Länge und 2 cm Durchmesser. In der Kegelspitze befinden sich über einem kurzen eingeschmolzenen Platindraht 0,3 cm³ reines Quecksilber. Die Stromzuführung zur Anode geschieht indirekt, nämlich dadurch, daß das Anodengefäß in in einem 20 cm³-Becherglas befindliche verdünnte Schwefelsäure eingesetzt wird, in die außerdem noch eine Platindrahtelektrode eintaucht. Die durch die Elektrolyse der Schwefelsäure hervorgerufene Gasentwicklung dient zur Beobachtung des Fortschreitens und der Beendigung der Elektrodialyse. — Das **Kathodengefäß** besteht aus einem Stück Glasrohr von 9,5 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser, über das dicht anschließend eine Kollodiumhülle von etwa 4 cm Länge gezogen worden ist. Man bereitet diese durch 3maliges Übergießen eines Reagensglases von gleichem Durchmesser mit einer ätherisch-alkoholischen Kollodiumlösung. (Es sei diesbezüglich auf die genauen Angaben in der Originalarbeit hingewiesen.)

Es ist darauf zu achten, daß der als Diaphragma dienende Teil der Membran nicht trocknen darf, da er dadurch undurchlässig werden würde. Das Glasrohr ist am oberen Ende etwas eingeschnürt, damit es bequem in dem Gestell der Mikrobürette festgehalten werden kann. Über das Diaphragma bringt man 1,5 cm³ reines Quecksilber, dem mittels einer Platindrahtelektrode der negative Strom zugeführt wird. — Die **Stromquelle** — ein Gleichstromanschluß von 100 bis 250 Volt — wird mit den Elektroden über einen veränderlichen Widerstand verbunden, durch den nötigenfalls ein Überhitzen der Lösung während der ersten wenigen Minuten der Elektrodialyse vermieden werden kann.

Zur Titration dient eine **Mikrobürette** nach REHBERG. Bezüglich der zur Abmessung der zu untersuchenden Lösung sowie der Säure mit einer Genauigkeit von mehr als 0,02% verwendeten **Pipetten** wird auf die Arbeit von KROGH und KEYS verwiesen.

Bei geeigneter Versuchsanordnung kann die Stromquelle zugleich für mehrere Versuche Verwendung finden.

Elektrolyse. Man bringt die zu untersuchende Lösung in das Anodengefäß über das Quecksilber. Um die Gefahr des Überhitzens der Lösung durch den Strom zu verringern, darf der Abstand zwischen der Kathode, die gerade in die Lösung eintauchen soll (s. Abb. 5), und der Anode nicht zu klein sein; nötigenfalls muß deshalb die Lösung noch mit einer geringen Menge Wasser verdünnt werden. Das Kathodengefäß enthält außer 1,5 cm³ Quecksilber noch eine genau abgemessene Menge (z. B. 1,5 cm³ für etwa 0,2 mg Natrium) von 0,01 n Schwefelsäure. Die Spitze der zur Zuführung des negativen Stromes dienenden Platindrahtelektrode soll sich mindestens 3 mm unter der Quecksilberoberfläche befinden. Man läßt dann den Strom während 30 Min. durch die Lösung gehen. Die Abnahme der

Stromstärke — hervorgerufen durch die Verarmung der Lösung an Elektrolyten und durch die Bildung unlöslicher Quecksilbersalze auf der Anode — gibt währenddessen einen Hinweis auf das Fortschreiten der elektrolytischen Zersetzung. Die Stromunterbrechung geschieht durch Entfernung der kathodischen Platinelektrode unter Abspülen mit 1 cm³ Wasser.

Titration. Das Kathodengefäß wird zur Vervollständigung der Amalgamzersetzung vorsichtig so bewegt, daß die Säure nicht mit dem Diaphragma in Berührung kommt. Anschließend titriert man den Säureüberschuß in Gegenwart einer geringen abgemessenen Menge von Methylrot mit 0,10 n Natronlauge zurück. (Bezüglich der Ausführung der Titration wird auf die Arbeit von REBERG verwiesen.)

Unmittelbar danach wird das Kathodengefäß ausgewaschen und in Wasser gesetzt, damit das Diaphragma nicht trocknet und für weitere Bestimmungen verwendbar ist.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. ADAIR und KEYS haben mit der angegebenen Methode *Alkalimengen von 0,009 bis 0,024 Milliäquivalenten*, entsprechend *0,2 bis 0,56 mg Natrium*, mit einer mittleren Genauigkeit von *etwa 1%* bestimmt. Die Anwesenheit geringer Mengen von *Hämoglobin* war dabei ohne Einfluß. *Kalium* und *Ammonium* werden mit dem Natrium gemeinsam bestimmt; desgleichen wird z. B. auch *Calcium* nahezu vollständig mit abgeschieden. (Zur quantitativen Erfassung des Ammoniums ist es allerdings notwendig, daß die Säurelösung über dem kathodischen Quecksilber mindestens eine Tiefe von 2,5 cm hat.) Die Arbeitsweise ist sowohl mit Chlorid- als auch mit Phosphat- und Acetatlösung geprüft worden. Es wird empfohlen, vor ihrer Verwendung zur *Bestimmung des Gesamtbasengehaltes in komplizierter zusammengesetzten Lösungen* Vorversuche mit Lösungen ähnlicher Zusammensetzung und bekannten Basengehaltes auszuführen und dadurch einen etwa notwendigen Korrekturfaktor zu ermitteln. Bei stark proteinhaltigen Lösungen kann es notwendig sein, die Lösung während der Elektrolyse durchzumischen.

II. Vorprüfungen. Auch bei dieser Methode ist es erforderlich, daß das *Quecksilber genügend rein* ist. Man soll außerdem aus Glasgefäßen destilliertes *Wasser* verwenden. Bei Blindversuchen, die nach der Arbeitsvorschrift mit den zur Verfügung stehenden Materialien auszuführen sind, dürfen durch die Elektrodialyse nicht mehr als 2 mm³ 0,1 n Lauge entstehen (entsprechend 0,0046 mg Natrium).

Neue *Membranen* sowie auch solche, die einige Zeit aufbewahrt worden sind, müssen sowohl durch Blindversuche als auch durch Versuche mit Lösungen bekannten Alkaligehaltes geprüft werden. Bei zu hohem Säureverbrauch ist die Elektrodialyse zu wiederholen, bis die Membran genügend rein ist. Die Versuche mit bekannten Lösungen dienen zugleich zur *Prüfung der Durchlässigkeit* der Membran: wenn die oben angegebene Elektrolysedauer sich als unzureichend erweist, so ist die Membran unbrauchbar geworden, vor allem für die Untersuchung proteinhaltiger Lösungen, in denen sich bei langsamer Elektrolyse eine zusammenhängende Schicht von koagulierte Protein auf der Membranoberfläche bildet.

Literatur.

- ADAIR, G. S. u. A. B. KEYS: J. Physiol. **81**, 162 (1934).
BÖTTGER, W.: Elektroanalyse, in: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von W. BÖTTGER, 2. Teil, S. 176. Leipzig 1936.
DROSSBACH, P.: Z. anorg. Ch. **165**, 149 (1927). — DRUCKER, C. u. G. RIETHOF: Ph. Ch. **111**, 1 (1924).
GEITH, R.: Ch. Z. **46**, 745 (1922). — GINSBERG, H.: Z. anorg. Ch. **167**, 183 (1927). — GM., System-Nummer 21: Natrium, S. 133. — GOLDBAUM, J. S.: Am. Soc. **33**, 35 (1911). — GOLDBAUM, J. S. u. E. F. SMITH: (a) Am. Soc. **30**, 1705 (1908); (b) **31**, 900 (1909); (c) **32**, 1468 (1910).
HILDEBRAND, J. H.: Am. Soc. **29**, 447 (1907).

- KROGH, A. u. A. B. KEYS: Soc. **1931**, 2436.
 LEWIS, G. N. u. R. F. JACKSON: Ph. Ch. **56**, 193 (1906). — LEWIS, N. u. CH. A. KRAUS: Am. Soc. **32**, 1459 (1910). — LUKENS, H. S. u. E. F. SMITH: Am. Soc. **29**, 1455 (1907).
 McCUTCHEON jun., TH. P.: Am. Soc. **29**, 1445 (1907). — McCUTCHEON jun., TH. P. u. E. F. SMITH: Am. Soc. **29**, 1460 (1907). — McPHAIL SMITH, G.: (a) Z. anorg. Ch. **58**, 381 (1908); (b) Am. Soc. **37**, 76 (1915). — MEYER, G.: Ph. Ch. **7**, 477 (1891).
 NEUHAUSEN, B. S.: (a) Am. Soc. **44**, 1411 (1922); (b) **44**, 1445 (1922).
 PETERS, C. A.: Z. anorg. Ch. **74**, 127 (1912) [Übersetzung aus Am. J. Sci.].
 REHBERG, P. B.: Biochem. J. **19**, 270 (1925).
 SMITH, E. F.: Am. Soc. **25**, 883 (1903). — STODDARD, J. L.: J. biol. Chem. **74**, 677 (1927).
 TREADWELL, W. D.: Elektroanalytische Methoden. Berlin 1915.
 WALKER, J. W. u. CH. S. PATERSON: Trans. Am. electrochem. Soc. **3**, 185 (1903).

B. Polarographische Bestimmung.

Allgemeines.

Die Polarographie bietet noch weniger als die Elektroanalyse eine spezifische Bestimmungsmethode für Natrium, insbesondere ist eine Bestimmung neben Kalium, Rubidium und Caesium nicht ausführbar, sondern es werden *bei gleichzeitigem Vorhandensein dieser Alkalimetalle stets nur Summenwerte* erhalten. Dennoch soll das diesbezügliche Verhalten der Alkalimetalle wegen der engen Beziehungen zu der elektroanalytischen Methode hier im Anschluß an diese behandelt werden.

Die Ermittlung des Natrium- (bzw. Alkali-)gehaltes einer Lösung durch Beobachtung der bei Verwendung einer (stark polarisierbaren) tropfenden Quecksilberkathode und einer ruhenden (unpolarisierbaren) Quecksilberanode sich ergebenden Abhängigkeit zwischen angelegter Badspannung und sich einstellender Stromstärke ist dadurch möglich, daß die Abscheidung des Metalles an reinem Quecksilber durch Amalgambildung sehr erleichtert und zugleich die Entladung von Wasserstoff-Ionen durch eine hohe Überspannung verhindert wird. *Die Gehaltsbestimmung der Lösung geschieht hier* — im Gegensatz zu der elektroanalytischen Methode — *rein physikalisch, nämlich durch Messung der Stärke des sich schließlich einstellenden konstanten Diffusionsstromes*, der unter gewissen Voraussetzungen der Konzentration proportional ist. Es wird hier also die letztere bestimmt, nicht jedoch die absolute Menge des in der Lösung vorhandenen Metalles. Als indifferent, im Überschuß vorhandener Elektrolyt, der bei dieser Arbeitsweise zur Erzielung eines konstanten und reproduzierbaren Diffusionsstromes erforderlich ist, dient Tetramethylammoniumhydroxyd oder -chlorid.

Die *Bedeutung der Methode* liegt darin, daß sie eine *in wenigen Minuten ausführbare, recht genaue und außerdem graphische Ermittlung sehr kleiner Alkalikonzentrationen* ermöglicht, und zwar auch dann, wenn nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen. Dabei wird die zu untersuchende Lösung in ihrer Alkalikonzentration nicht verändert, man kann die Bestimmung daher beliebig oft wiederholen. Außerdem erübrigt sich eine Abtrennung der am häufigsten neben den Alkali-Ionen vorliegenden sonstigen Kationen, da diese einfach durch Zusätze polarographisch unwirksam gemacht werden können.

Die polarographische Alkalibestimmung ist von MAJER (1933) ausgearbeitet und bereits auf die Silicatanalyse angewendet worden. In vereinfachter Form macht ABRESCH (1935) für Serienanalysen bei agrilkulturchemischen Untersuchungen von ihr Gebrauch. An Veröffentlichungen, die die polarographische Methode allgemeiner behandeln, seien hier noch genannt diejenigen von HEYROVSKÝ (c), (d), KEMULA, ANTWEILER sowie WINKEL und PROSKE.

Über die *Eigenschaften von Natriumamalgam* s. das bei der elektroanalytischen Bestimmung (S. 89) Gesagte. Dasselbst findet sich auch ein kurzer Hinweis auf das Verhalten der übrigen Alkalimetalle sowie der Erdalkalimetalle. Bezüglich des Kaliumamalgams vgl. noch K, § 13, S. 245.

Die folgende Tabelle 8 gibt die für die polarographische Alkalibestimmung grundlegenden, sich an der Quecksilbertropfelektrode einstellenden Potentiale,

und zwar die *Abscheidungspotentiale aus molarer Lösung*¹ sowie die Potentiale der halben Stufe (d. h. bei halbem Diffusionsstrom) nach HEYROVSKÝ (d).

Tabelle 8. Abscheidungspotentiale und Potentiale der halben Stufe für die Alkali- und Erdalkalimetalle bei Zimmertemperatur in Volt, bezogen auf die Kalomel-elektrode mit 1 n Kaliumchloridlösung.

Abzuscheidendes Kation	Abscheidungspotential aus molarer Lösung	Potential der halben Stufe (bei der Inflexion des Diffusionsstromes)	
		in neutraler oder schwach saurer Lösung (pH \geq 4)	in 1 n Alkalilauge
N(CH ₃) ₄ ⁺ , N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	(- 2,6)	- 2,8	-
Ca ⁺⁺	- 2,047	- 2,23	- 2,23
Li ⁺	- 2,023	- 2,31	- 2,31
Mg ⁺⁺	- 2,0	-	-
Sr ⁺⁺	- 1,964	- 2,13	- 2,13
K ⁺	- 1,883	- 2,17	- 2,17*
Na ⁺	- 1,860	- 2,15	- 2,15
Cs ⁺	- 1,837	- 2,13	- 2,13
Rb ⁺	- 1,796	- 2,07	- 2,07*
NH ₄ ⁺	- 1,787	- 2,09	-
Ba ⁺⁺	- 1,761	- 1,94	- 1,94

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift von MAJER (a). Apparatur. Es wird der zur Ausführung polarographischer Bestimmungen von HEYROVSKÝ und Mitarbeitern entwickelte Polarograph (von V. und J. NEJEDLÝ, *Prag*, konstruiert) verwendet. Bezüglich dessen Konstruktion sowie der allgemeinen Grundlagen für seinen Gebrauch bei der Aufnahme von Stromspannungskurven der zu untersuchenden Lösungen wird hier auf die zusammenfassenden Veröffentlichungen von HEYROVSKÝ (c), (d) hingewiesen werden (s. auch KEMULA). Die *Capillare* für die tropfende Quecksilber-elektrode soll bei Alkalibestimmungen in der Elektrolytlösung eine Tropfgeschwindigkeit von 4 bis 5 Tropfen/Sek. gewährleisten. Sie muß vor der Verwendung mit einer Alkalichloridlösung bekannter Konzentration geeicht werden (s. Bem. II). Das von MAJER verwendete Spiegelgalvanometer (von HARTMANN und BRAUN) hatte eine Empfindlichkeit von $1,6 \cdot 10^{-8}$ Ampere für 1 mm bei 1 m Abstand der photographischen Platte (d. i. der Registriertrommel). Die Empfindlichkeit wurde nach Bedarf auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{20}$ verringert.

Arbeitsweise. Die zu elektrolysierende Lösung soll eine Natrium- (bzw. Kalium-) salzkonzentration von 10^{-2} bis 10^{-4} Mol/l haben und zugleich an Tetramethylammoniumchlorid oder -hydroxyd (bereitet aus dem Chlorid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd) ungefähr 0,1 n sein. Die Aufnahme der Stromspannungskurve geschieht in einem Volumen von 1,0 bis 5,0 cm³ ohne Ausschluß des Luftsauerstoffes.

Es hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, die zum Vergleich dienende Kurve für *bekannte* Alkalisalzkonzentration unmittelbar im Anschluß an die eigentliche Messung in der Weise aufzunehmen, daß der zu analysierenden Lösung ein genügend kleines bekanntes Volumen einer Alkalichloridlösung bekannter Konzentration zugesetzt und danach nochmals die Stromspannungskurve ermittelt wird. Die Änderung der Stärke des Diffusionsstromes entspricht der Konzentrationsänderung

¹ Bei einer Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers von 10^{-8} Ampere/mm (für einen Abstand von 1 m zwischen Instrument und photographischer Platte) mit Hilfe des Berührungspunktes der 45°-Tangente ermittelt. Vgl. dazu HEYROVSKÝ (a).

* Geändert nach Gm., System-Nummer 22: Kalium, S. 167 und System-Nummer 24: Rubidium, S. 88.

infolge des Zusatzes von Alkalisalz. Mit diesem Verfahren läßt sich der Einfluß kleiner Änderungen in den Versuchsbedingungen auf das Ergebnis vermeiden (s. Bem. II).

Es sei noch betont, daß zur Ermittlung der Stärke des Diffusionsstromes stets die *obere* waagerechte Tangente an die Oscillationen der Stromspannungskurven des Polarogrammes zu legen ist. — Für die Aufnahme des Polarogrammes und die Entwicklung des Filmes sind nicht mehr als 10 Min. erforderlich.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Nach MAJER (a) beträgt der relative Fehler der polarographisch ermittelten Natrium- (bzw. Kalium-) werte bei Einhaltung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln (s. auch Bem. II) meistens *weniger als 3%*. Nur bei einem zu großen Unterschied zwischen den Diffusionsströmen (d. h. den „Stufenhöhen“ der Stromspannungskurven) für die unbekannte und die damit zu vergleichende bekannte Konzentration verringert sich die Meßgenauigkeit und der Fehler steigt auf über 5%. Die Beleganalysen zeigen, daß mit einer Vergleichskonzentration von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l größere Alkalisalzkonzentrationen bis zu $33 \cdot 10^{-4}$ Mol/l mit einem Fehler von etwa + 2% bestimmt werden können; für eine $2 \cdot 10^{-4}$ mol Lösung ergibt die gleiche Vergleichslösung einen relativen Fehler von -4,5%. Mit einer $33 \cdot 10^{-4}$ mol Vergleichslösung hat MAJER größere Konzentrationen bis zu etwa $120 \cdot 10^{-4}$ mol mit einem größten Fehler von + 3,5% bestimmt; für eine $134 \cdot 10^{-4}$ mol Lösung hat sich hier der Fehler zu + 6,6% ergeben.

Auch viel *geringere Konzentrationen* — unter geeigneten Bedingungen bis zu 10^{-6} Mol/l — können noch mit dieser Methode bestimmt werden, wenn auch bei Konzentrationen unter 10^{-5} n mit einer Unsicherheit von 20% [HEYROVSKÝ (c)]; es ist dann jedoch erforderlich, die Stromspannungskurve *unter Luftabschluß* aufzunehmen. Außerdem genügt bereits ein Lösungsvolumen von 0,01 cm³, wenn ein Elektrolysiergefäß geeigneter Form verwendet wird [s. darüber MAJER (e)].

Eine notwendige Voraussetzung für genaue Ergebnisse ist natürlich die Reinheit und besonders die *Alkalifreiheit* des zuzusetzenden *Tetramethylammoniumchlorides* bzw. *hydroxydes*, auf die zuvor polarographisch zu prüfen ist.

Da die Abscheidungspotentiale von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium einander sehr nahe liegen, stellt das Ergebnis bei gleichzeitiger Anwesenheit dieser Alkalimetalle deren Gesamtkonzentration dar; insbesondere scheiden sich Natrium und Kalium bei allen vorkommenden Konzentrationen gemeinsam ab. Über den Einfluß anderer Kationen s. Bem. III. Von *Anionen* dürfen Nitrit-, Nitrat-, Bromat- und Jodat-Ion wegen ihrer leichten Reduzierbarkeit bei in der Nähe der Abscheidungspotentiale der Alkalimetalle liegenden Spannungen nicht zugegen sein [HEYROVSKÝ (c)].

Die Methode eignet sich z. B. zur *Prüfung der Alkalifreiheit von destilliertem Wasser* und zur *Bestimmung der Löslichkeit von Glas* [HEYROVSKÝ (c), (d)].

II. Abhängigkeit des Diffusionsstromes von den Arbeitsbedingungen. Notwendige Voraussetzung für das Vorhandensein der erforderlichen Proportionalität zwischen Konzentration und Stärke des Diffusionsstromes ist stets, daß letztere bei zu vergleichenden Lösungen nur von der Konzentration beeinflusst wird und deshalb alle Arbeitsbedingungen, die außerdem darauf einwirken, möglichst konstant gehalten werden. Dies ist besonders dann zu beachten, wenn die Vergleichskurve mit einer reinen Lösung bekannter Konzentration aufgenommen wird, was gegenüber der in der Arbeitsvorschrift (S. 103) angegebenen Arbeitsweise den Vorteil hat, daß die zu analysierende Lösung in ihrem Alkaligehalt keinerlei Änderung erfährt.

Es ist zunächst wichtig, *Tropfengröße* und *Tropfgeschwindigkeit* konstant zu halten; deshalb soll jede neue Capillare erst mit einer bekannten Kaliumchloridlösung geeicht werden. Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Tropfgeschwindigkeit

keit beträgt etwa 0,8% bei einem Unterschied von 0,1 Sek. Eine *Temperaturänderung* von 1° ändert den Diffusionsstrom ungefähr um 2,5%*. In geringem Maße kann weiterhin die Anwesenheit von *capillaraktiven Stoffen*, die an der Quecksilberoberfläche adsorbiert werden, die Stromstärke beeinflussen; damit ist z. B. in Gegenwart organischer Verbindungen zu rechnen und auch dann, wenn die zu untersuchende Lösung erst durch langwierige Vorarbeiten erhalten worden ist. In solchen Fällen ist die in der Arbeitsvorschrift angegebene Art der Aufnahme einer Vergleichskurve besonders zweckmäßig [MAJER (a)].

Es genügt im allgemeinen, wenn die Konzentration des *indifferenten Elektrolyten* etwa das Zehnfache der Alkalisalzkonzentration beträgt. Obwohl die Abscheidungspotentiale von *Calcium-* und *Lithium-Ion* negativer sind als die von Kalium- und Natrium-Ion, sind Calciumverbindungen als Zusatz ganz ungeeignet (es bildet sich z. B. in 0,01 n Kaliumchloridlösung, die zugleich 0,02 n an Calciumhydroxyd ist, keine Stufe für Kalium aus) und bei Lithiumverbindungen ist zwar die Kaliumstufe vorhanden, aber für eine genaue Alkalibestimmung nicht stark genug ausgeprägt (z. B. bei 0,01 n Kaliumchlorid- und 0,1 n Lithiumhydroxydkonzentration). [MAJER (a); s. auch Bem. III.]

III. Ausführbarkeit der Bestimmung in Gegenwart anderer Stoffe (vgl. auch Bem. I). Die wesentlichen Voraussetzungen für die polarographische Bestimmung eines Ions in Gegenwart anderer Ionen (oder Moleküle) sind eine hinreichend große Verschiedenheit der Abscheidungs- bzw. Reduktionspotentiale¹ aller sonstigen Lösungsbestandteile von dem Abscheidungspotential der zu bestimmenden Ionen (um mindestens etwa 0,2 Volt) und eine im Verhältnis zur Konzentration der letzteren genügend kleine Konzentration der *leichter* reduzierbaren Ionen (bzw. Moleküle).

Wie bereits erwähnt, ist eine getrennte Bestimmung von *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* und *Caesium* durch einfache Aufnahme der normalen Stromspannungskurven nicht ausführbar. Eine angenäherte Bestimmung von *Natrium neben Kalium* (auf etwa 5%) ist nur unter Verwendung weiterer charakteristischer Besonderheiten dieser Ionen, die in Gegenwart von Sauerstoff oder anderen leicht reduzierbaren Substanzen polarographisch zur Geltung kommen, möglich (HEYROVSKÝ und BUREŠ). Dagegen geben *Ammonium-Ionen* [HEYROVSKÝ (c)] und besonders *Lithium-Ionen* [HEYROVSKÝ (c); MAJER (a)] neben den anderen Alkali-Ionen deutliche Stufen, und in Gegenwart einer Tetramethylammoniumverbindung sind die übrigen Alkalimetalle unter gewissen Konzentrationsbedingungen mit Lithium zugleich bestimmbar (vgl. auch Bem. II). Nähere Angaben hierüber fehlen noch.

Strontium-, *Calcium-* und *Magnesium-Ionen* dürfen bei der Alkalibestimmung nicht zugegen sein. Bei Strontium ist dies ohne weiteres aus der Lage des Abscheidungspotentiales zu entnehmen. Magnesium-Ionen sind bereits an sich polarographisch nicht bestimmbar, da sie auch in neutraler Lösung durch Begünstigung der Wasserstoff-Ionen-Entladung Störungen verursachen [HEYROVSKÝ (c)]. Calcium-Ionen geben ein starkes Adsorptionsmaximum an der Stromspannungskurve, das die Ausbildung des für die Alkalisalzkonzentration charakteristischen Diffusionsstromes stört, und zwar auch dann schon, wenn die Calcium-Ionen-Konzentration derjenigen einer überschüssiges Oxalat enthaltenden, gesättigten Calciumoxalatlösung entspricht [MAJER (a)]. Der störende Einfluß der Magnesium- und Calcium-Ionen läßt sich jedoch auf sehr einfache Weise vollständig beseitigen, nämlich durch *Ausfällung von Magnesiumhydroxyd bzw. Calciumphosphat mit Hilfe der*

* WINKEL und PROSKE empfehlen allgemein die Verwendung eines Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,5^\circ$.

¹ Nach WINKEL und PROSKE spricht man hier eindeutig von „Depolarisationsspannungen“ anstatt von „Reduktionspotentialen“.

entsprechenden Tetramethylammoniumverbindungen. Die Niederschläge stören die polarographische Alkalibestimmung in keiner Weise; sie brauchen daher nicht abgetrennt zu werden.

MAJER (a) hat z. B. bei der Bestimmung von 0,047 bis 0,28 mg K_2O neben 2 mg MgO bei einer Kaliumsalzkonzentration von 4 bis $34 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Fehler von $-2,4$ bis $+2,5\%$ erhalten; mit gleichem Erfolg hat er 0,2 mg K_2O neben bis zu 4 mg MgO (bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Kaliumsalz) und 2,4 mg K_2O neben bis zu 12 mg MgO (bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Kaliumsalz) bestimmt. Die Beleganalysen für die Ausschaltung des Einflusses von *Calcium*, ausgeführt mit 0,047 bis 1,9 mg K_2O neben 2,8 mg CaO (die Konzentration an Kaliumsalz beträgt 2,5 bis $67 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) bzw. 0,2 mg K_2O neben bis zu 5,6 mg CaO und 2,4 mg K_2O neben bis zu 17 mg CaO (die Konzentration an Kaliumsalz ist wieder $1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l), zeigen Fehler der gleichen Größenordnung.

Aluminium-Ionen werden polarographisch unwirksam, wenn man sie durch Zugabe eines Überschusses von Tetramethylammoniumhydroxyd vollständig in Aluminat überführt; z. B. hat dann die Anwesenheit von 6 mg Al_2O_3 neben 0,047 bis 0,37 mg K_2O bei einer Konzentration von 4 bis $25 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Kaliumsalz keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung. Störungen durch *Zink*, *Zinn*, *Blei* oder *Chrom* lassen sich dagegen auf diese Weise nicht beseitigen. Wohl aber ist die Alkalibestimmung in Gegenwart eines *Titan*hydroxydniederschlags glatt ausführbar (z. B. bei 2,4 mg TiO_2 neben 0,24 bis 4,7 mg K_2O in einer Konzentration von 10 bis $170 \cdot 10^{-4}$ Mol/l).

Die Anwesenheit von *Eisensalz* macht das Einhalten ganz bestimmter Bedingungen erforderlich. Die Ausfällung als EisenIII-hydroxyd oder Eisensulfid ist nicht brauchbar, wohl aber die als Eisenphosphat, wenn zugleich eine geringe Menge Magnesium zugegen ist. Als bestes Verfahren hat sich nach MAJER (a) das folgende erwiesen: Die schwach saure Lösung von EisenIII- und Magnesiumsalz wird mit einem kleinen Überschuß (bezogen auf Eisen) von 1 n Phosphorsäurelösung versetzt, danach langsam mit Tetramethylammoniumhydroxyd neutralisiert und schließlich stark alkalisch gemacht; vor der Messung wird die Lösung noch mit etwa dem halben Volumen Wasser verdünnt. Unter diesen Bedingungen hat sich für 0,047 bis 2,8 mg K_2O neben 1,6 und 2,0 mg Fe_2O_3 sowie 1,6 mg MgO noch eine befriedigende Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration ergeben.

Mit sehr guten Ergebnissen sind weiterhin Versuche ausgeführt worden über die *Bestimmung von Natrium und Kalium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Titan- und EisenIII-Ionen* unter Ausschaltung von deren Einfluß mittels Phosphorsäure und Tetramethylammoniumhydroxyd: die neutrale oder schwach saure Lösung wird mit einigen Tropfen 2 n Phosphorsäurelösung (entsprechend den vorhandenen Mengen an Calcium und Eisen) versetzt, mit 0,5 n Tetramethylammoniumhydroxydlösung stark alkalisch gemacht und danach mit ungefähr dem halben Volumen Wasser verdünnt. Es waren z. B. neben 0,09 bis 2,4 mg K_2O (in einer Konzentration von 3 bis $63 \cdot 10^{-4}$ Mol/l), 1,6 mg MgO , 1,4 mg CaO , 6 mg Al_2O_3 und 1,6 mg Fe_2O_3 zugegen; die Lösung mit einer Konzentration von $13 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Kaliumsalz diente dabei als Bezugslösung.

Hinsichtlich der theoretischen Ableitung der für ein edleres Kation noch zulässigen Ionenkonzentration sei auf die Ausführungen von MAJER (a) hingewiesen.

Die *Metalle der Silber- und der Kupfer-Arsen-Gruppe* werden am besten nach den üblichen Methoden vollständig aus der Lösung entfernt. — Der p_H -Wert der Lösung darf bei der polarographischen Bestimmung unendlicher Metalle allgemein nicht kleiner als 4 sein [HEYROVSKÝ (c)].

Über eine besonders geartete Beeinflussung der Alkalibestimmung durch Sauerstoff und andere leicht reduzierbare Substanzen im Sinne einer Empfindlichkeitssteigerung s. HEYROVSKÝ und BUREŠ sowie KEMULA und MICHALSKI. WEIR hat ein verschiedenes Verhalten von Natrium- und Kaliumchloridlösungen bei etwas über 0,5 n Konzentration in Anwesenheit von Kalomel festgestellt.

IV. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) Der Gesamtalkaligehalt von Mineralwässern kann nach HEYROVSKÝ (d) rasch unmittelbar bestimmt werden: Zu 1 cm³ des zu untersuchenden Wassers fügt man 1 Tropfen 1 mol Phosphorsäure, 1 cm³ 0,5 n Tetramethylammoniumhydroxydlösung und 1 cm³ destilliertes Wasser. Die Elektrolyse kann unter Luftzutritt ausgeführt werden. Die ganze Bestimmung dauert, einschließlich der für das Entwickeln des Polarogrammes erforderlichen Zeit, 20 Min. Der Gesamtalkaligehalt der von HEYROVSKÝ auf diese Weise untersuchten Mineralwässer betrug umgerechnet auf Milligramme Na₂O/l* 250 bis 4380.

b) Zur raschen Bestimmung kleiner Alkalimengen in Silicaten mit hohem Aluminiumgehalt empfiehlt MAJER (c), (d) folgendes Vorgehen: 5 mg des fein gepulverten Materials werden im Platintiegel mit 0,3 cm³ 1 n Schwefelsäure durchfeuchtet. Nach Zugabe von 0,5 cm³ 40%iger Flußsäure erfolgt die Auflösung auf dem Wasserbad innerhalb von 5 Min. Das anschließende Verdampfen bis zur Trockne erfordert nur 10 Min. Nachdem die freie Schwefelsäure vertrieben worden ist, gibt man zu dem Rückstand 1 Tropfen 1 n Phosphorsäure, 1 cm³ 0,5 n Tetramethylammoniumhydroxydlösung und außerdem noch 0,5 cm³ Wasser. Nach Überführung der Lösung in das zur Bestimmung geeignete Gefäß kann sofort das Polarogramm aufgenommen werden. Danach gibt man zu der Lösung eine bekannte Menge Kaliumchloridlösung (0,5 cm³ 0,005 n) und wiederholt die Aufnahme.

Die Methode ist bestimmt für Silicate, die 1 bis 2% Alkalioxyd enthalten und bis zu insgesamt 5% an Calcium, Magnesium, Eisen und Titanoxyd. Der Gehalt an Aluminiumoxyd und Kieselsäure kann ein wechselnder sein. Mit Schamotte und Ton ausgeführte Beleganalysen haben eine mittlere Abweichung der polarographisch gefundenen Werte von den gewichtsanalytisch nach der Methode von LAWRENCE SMITH erzielten um 0,05% (absolut) ergeben.

c) ABRESCH vereinfacht die Arbeitsweise für den Gebrauch bei serienmäßigen Bestimmungen für agrikulturchemische Zwecke dadurch, daß er *den der Größe des Diffusionsstromes entsprechenden Galvanometerausschlag unmittelbar abliest*. Er nimmt also nicht die ganze Stromspannungskurve photographisch auf, sondern legt an die Elektroden eine Spannung, die nahezu der Abscheidungs- spannung der Alkalimetalle entspricht, stellt dafür das Galvanometer auf den Nullpunkt ein und vergrößert dann die Badspannung mit Hilfe eines Feinwiderstandes bis zur Erreichung der maximalen Stromstärke, die ein Maß für die Alkalikonzentration ist. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wird den zu messenden Konzentrationen entsprechend gewählt.

Bei der Alkalibestimmung in einer gegebenen Lösung trennt ABRESCH zunächst Kalium und Natrium mit Hilfe von Perchlorsäure oder Platinchlorwasserstoffsäure voneinander und bestimmt dann die beiden Metalle einzeln mit der Tropfelektrode. Aus dem in Bem. III Gesagten ergibt sich bereits, daß die Alkalisalzlösungen bis zu einem gewissen Grade Fremdsalze enthalten dürfen, wenn die polarographische Bestimmung in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxyd nach Zusatz einer genügenden Menge Phosphorsäure ausgeführt wird. Es ist daher keine vollständige Isolierung der Alkalisalze vor Ausführung der Trennung erforderlich, auch kann z. B. die Lösung des Kaliumplatinchlorides mit Magnesiumband reduziert werden.

Literatur.

ABRESCH, K.: (a) *Ängew. Ch.* **48**, 683 (1935); (b) *Ch. Fabr.* **8**, 380 (1935). — ANTWEILER, H. J.: *Fr.* **102**, 385 (1935).

HEYROVSKÝ, J.: (a) *Phil. Mag.* [6] **45**, 303 (1923); durch C. **94 III**, 1296 (1923); (b) *Trans. Faraday Soc.* **19**, 692 (1923/24); (c) *Mikrochemie* **12**, 25 (1933); (d) *Polarographie*, in: *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, herausgegeben von W. BÖTTGER, 2. Teil, S. 260.

* Bezüglich des in dieser Umrechnung liegenden Fehlers sei hier auf die Arbeit von MAJER (b) hingewiesen.

Leipzig 1936. — HEYROVSKÝ, J. u. M. BUREŠ: Coll. Trav. chim. Tschécosl. 8, 446 (1936); durch C. 108 II, 937 (1937).

KEMULA, W.: Z. El. Ch. 37, 779 (1931). — KEMULA, W. u. M. MICHALSKI: Roczniki Chem. 16, 535 (1936); durch C. 108 I, 4747 (1937).

MAJER, V.: (a) Fr. 92, 321 (1933); (b) 92, 401 (1933); (c) Chim. Ind. 29, Sonder-Nr. 6 bis, 211 (1933); (d) Zpravy českoslov. keram. Společu. 11, 13 (1934); durch C. 106 II, 3146 (1935); (e) Mikrochemie 18, 74 (1935).

WEIR, A. R.: Coll. Trav. chim. Tschécosl. 8, 239 (1936); durch C. 108 II, 936 (1937). — WINKEL, A. u. G. PROSKE: Angew. Ch. 50, 18 (1937).

§ 9. Spektralanalytische Bestimmung.

Allgemeines.

Vgl. das bei Kalium zu Beginn von § 14 Gesagte. Für die spektralanalytische Natriumbestimmung gilt im wesentlichen das gleiche. Auch für Natrium eignet sich das Flammenspektrum weitaus am besten. Die im Vergleich zu Kalium noch beträchtlich größere spektrale Empfindlichkeit des Natriums ist praktisch nicht vollständig ausnutzbar, da zufällige Verunreinigungen durch Natrium nahezu unvermeidbar sind.

Die ersten Versuche über die Bestimmung des Natriums mit Hilfe seiner charakteristischen gelben Spektrallinie hat JANSSEN (1870) gemacht. CHAMPION, PELLET und GRENIER (1873) haben dessen Methode weiter entwickelt und sie — unter Berücksichtigung des Einflusses von Kalium auf das Ergebnis — für die Bestimmung in Pflanzenaschen verwendet. Weiterhin ist aus dieser Zeit die eingehende Untersuchung von GOUY (1879) zu nennen. Den entscheidenden Fortschritt brachte wie beim Kalium die Entwicklung der flammenspektralanalytischen Methode durch LUNDEGÅRDH. S. im übrigen das Literaturverzeichnis.

Das Natriumspektrum. Die starken, gelben Grundlinien des Natriums von der Wellenlänge $\lambda = 5890,0/5895,9 \text{ \AA}$ besitzen eine hohe Relativempfindlichkeit, d. h. ihre Stärke nimmt mit abnehmender Konzentration rasch ab; sie können nicht auf gewöhnlichen, wohl aber auf orthochromatischen Platten photographiert werden. Nächstwichtig sind die ultravioletten Linien $\lambda = 3302,3/3302,9 \text{ \AA}$. Daneben kommen noch für analytische Bestimmungen in Frage $\lambda = 5682,8/5688,3 \text{ \AA}$ sowie $2852,8/2853,0 \text{ \AA}$ [LUNDEGÅRDH (a), (b)].

Bestimmungsverfahren.

A. Verwendung des Flammenspektrums.

Unter den mit Hilfe der Flamme gut bestimmbaren Elementen gehört Natrium zu denjenigen acht, die die höchste Empfindlichkeit aufweisen und für die die Spektralanalyse eine außerordentlich leistungsfähige Mikromethode darstellt.

1. Methode von LUNDEGÅRDH; Photometrierung des Spektrogrammes.

Die Bestimmung geschieht grundsätzlich in gleicher Weise wie bei Kalium (s. K., § 14, S. 248). Es seien hier noch die speziell für die Natriumbestimmung maßgebenden Gesichtspunkte, die **Arbeitsvorschrift** betreffend, wiedergegeben:

LUNDEGÅRDH verwendet sowohl die gelben Linien $\lambda = 5890,0/5895,9 \text{ \AA}$ als auch die ultravioletten Linien $\lambda = 3302,3/3302,9 \text{ \AA}$, letztere vor allem bei Vorhandensein höherer Natriumsalzkonzentrationen (s. Bem. I). [Über die Veränderlichkeit der Intensität der erstgenannten Doppellinie mit Änderungen des Acetylen- und Luftdruckes s. LUNDEGÅRDH (b), S. 23 sowie LOHSE]. Der von LUNDEGÅRDH allgemein befolgte Grundsatz, zur Beseitigung zufälliger Fehler stets bei der photometrischen Messung die Messung „neben der Linie“ zu berücksichtigen, d. h. in einem Abstand von dieser, der von deren Schwärzung unter allen Umständen unbeeinflusst bleibt, ist bei der gelben Natriumlinie wegen des hier im Flammenspektrum fehlenden Hintergrundes nicht anwendbar. Die sehr steile Durchlässigkeitskurve dieser Linie macht jedoch eine solche Korrektur überflüssig [LUNDEGÅRDH (b), S. 34

und 54]. Deshalb kann auch eine zu hohe Natriumsalzkonzentration durch Abschwächung des in den Spektrographen einfallenden Lichtes mittels eines rotierenden Sektors oder eines Graukeiles der Messung zugänglich gemacht werden [LUNDEGÅRDH (b), S. 54].

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. LUNDEGÅRDH (b), S. 65, hat mit der von ihm verwendeten Apparatur bei einer Expositionszeit von etwa 60 Sek. für die Linie $\lambda = 5890,0/5895,9 \text{ \AA}$ als *untere Empfindlichkeitsgrenze* eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol ermittelt; für $\lambda = 3302,3/3302,9 \text{ \AA}$ steigt diese Grenze auf $5 \cdot 10^{-4}$ mol (und für $\lambda = 2852,8/2853,0 \text{ \AA}$ auf 0,5 mol): Durch *Verlängerung der Expositionszeit* kann sie für die gelbe Linie bis auf $1 \cdot 10^{-6}$ mol und noch weiter herabgedrückt werden. Konzentrationen von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ mol werden zweckmäßig mittels der ultravioletten Linie bestimmt. Der *mittlere Fehler der Einzelbestimmung* beträgt 1 bis 2% (s. K., § 14, S. 249, Bem. I). Eine allgemeine Voraussetzung für genaue Natriumbestimmungen ist die, daß nur solche Konzentrationen verwendet werden, deren Linienintensitäten wesentlich größer sind als die durch Staub u. dgl. veranlaßten [vgl. hierzu auch JANSEN, HEYES und RICHTER (a)]. — Von der Art des gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Anions sowie auch von anderen Kationen ist das Ergebnis weitgehend unabhängig (vgl. K., § 14, S. 249, Bem. II).

II. Über die Arbeitsweise in besonderen Fällen vgl. das bei der spektralanalytischen Kaliumbestimmung Gesagte (K., § 14, S. 250, Bem. III). Bei Gebrauch der ultravioletten Natriumlinie ist für Natrium in verschiedenen Fällen die auch für die Kaliumbestimmung geeignete Lösung verwendbar, so z. B. bei *Zuckerrübensaft* und *Milch*. Die Bestimmung in *natürlichem Wasser* kann unmittelbar ausgeführt werden, dagegen müßte man *Meerwasser* gegebenenfalls wenigstens auf das 1000fache Volumen verdünnen.

Auch *Blutserum* muß, wenn es unmittelbar untersucht werden soll, mindestens auf das 1000fache Volumen verdünnt werden (bei Verwendung der *gelben* Natriumlinie), da anderenfalls die Zerstäubungsgröße von derjenigen der wäßrigen Vergleichslösungen zu stark abweicht [JANSEN, HEYES und RICHTER (a)].

III. Abänderung der Arbeitsweise. JANSEN und HEYES (b) verwenden für die Natriumbestimmung die Grundlinien $\lambda = 5890,0/5895,9 \text{ \AA}$ und erhalten mit der im Kalium-Kapitel (K., § 14, S. 250, Bem. IV a) angedeuteten Arbeitsweise bei Gebrauch des LUNDEGÅRDH-Zerstäubers für Natriumkonzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-4} mol einen größten Fehler der Bestimmung von $\pm 8\%$. Vgl. hierzu noch JANSEN, HEYES und RICHTER (a).

2. Direkte Photometrierung des Flammenspektrums.

Die Charakterisierung dieser Bestimmungsmethode ist im Kalium-Kapitel (K., § 14, S. 251) gegeben. Für die einfachste Ausführungsform, nämlich die Isolierung des gelben Natriumlichtes mittels eines *Farbfilter*s, fehlt vorläufig noch ein geeignetes Filter. Das von JANSEN, HEYES und RICHTER (b) verwendete (VG₁ von der Firma SCHOTT & GENOSSEN, Jena) ermöglicht z. B. die Natriumbestimmung in Gegenwart von Kalium nur dann, wenn die Konzentration des letzteren die geringere ist.

Bei Gebrauch eines *Monochromators* haben die Genannten mit Natriumsalzkonzentrationen von 0,7 bis 30 mg/l unter 4% liegende Fehler erhalten (vgl. im übrigen K., § 14, S. 253, Bem. IV a).

B. Verwendung des Funken- und Bogenspektrums.

Auch hier kann im allgemeinen auf das im Kalium-Kapitel (K., § 14, S. 253) Gesagte hingewiesen werden.

1. Analyse des Funkenspektrums.

DUFFENDACK, WILEY und OWENS verwenden für die Natriumbestimmung in *Gegenwart von Kalium, Calcium und Magnesium* die ultraviolette Linie $\lambda = 3302 \text{ \AA}$. Als konstante Vergleichslinie dient, wie bei der Kaliumbestimmung, eine der Cadmiumlinien $\lambda = 3261,1$ bzw. $3466,2$ bzw. $3610,5 \text{ \AA}$. Über alles Weitere vgl. K., § 14, S. 253 f.

Die Versuche haben ergeben, daß Kalium, Magnesium und Calcium die relative Intensität der Natriumlinie in bezug auf die Cadmiumlinie vermindern. Da dieser Einfluß bei relativ hohen Konzentrationen der genannten Elemente einen nahezu konstanten Wert erreicht, läßt sich eine durch wechselnde Konzentrationen dieser fremden Elemente veranlaßte Unsicherheit der Ergebnisse durch Zugabe eines größeren Überschusses von diesen weitgehend verringern. Es wird z. B. mit einer Natriumchloridlösung gearbeitet, die neben 1,5% Cadmium noch 2% Kalium, 0,25% Magnesium und 0,25% Calcium in Form von Chloriden enthält. Der durchschnittliche Fehler hat sich für Konzentrationen von 0,1 bis 1,2% Natrium bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,1 bis 1,2% Kalium, 0,0025 bis 0,015% Magnesium und 0,04 bis 0,15% Calcium in der ursprünglichen Lösung zu 1,2% ergeben, der höchste Fehler zu 2,0%.

Die beim Kalium zum Ziel führende Arbeitsweise (s. K., § 14, S. 254, Bem. II) liefert für Natrium einen durchschnittlichen Fehler von 2%.

Die *Methode von FOSTER, LANGSTROTH und McRAE* (s. K., § 14, S. 255, Bem. III a) hat bei der Bestimmung von Natriumsalzkonzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $30 \cdot 10^{-4} \text{ g Na/cm}^3$ einen wahrscheinlichen Fehler des Mittels der mit zwei Proben erhaltenen Werte von etwa 4% ergeben. Als *Leitstoff* dient hier *Cadmium*, das in konstanter und so großer Konzentration dem Bindemittel zugesetzt wird, daß die Cadmiumlinie $\lambda = 3261,0 \text{ \AA}$ auf der photographischen Platte eine mit der Natriumlinie $\lambda = 3302,3 \text{ \AA}$ vergleichbare Schwärzung gibt. Die Natriumbestimmung wird zugleich mit der Kaliumbestimmung in ein und demselben Spektrogramm ausgeführt, nachdem dem Bindemittel sowohl Bleisalz (für Kalium) als auch Cadmiumsalz (für Natrium) in bekannter Konzentration zugesetzt worden sind.

Es sei hier noch hingewiesen auf die Arbeit von VITERBI.

2. Analyse des Bogenspektrums.

URBAIN und WADA bestimmen Natrium in gleicher Weise wie Kalium (s. K., § 14, S. 255 f.) unter Zuhilfenahme der Linien $\lambda = 5890,0/5895,9 \text{ \AA}$. Der niedrigste Natriumgehalt der Zinkoxydvergleichsmischungen beträgt $0,00142 \text{ mg}$ in 5 mg der Mischung, der höchste $0,028 \text{ mg}$.

Natriummengen von 0,0015 bis 0,0045 mg in 5 mg Mischung haben sich für die Bestimmung als die günstigsten erwiesen. Bei kleineren Mengen bis zu $7 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^1$ kann nur noch die Größenordnung ermittelt werden.

Die *erreichbare Genauigkeit* ist hier, wie beim Kalium, *10 bis 20%*. —

Bei der von ihnen verwendeten Arbeitsweise (s. K., § 14, S. 256, Bem. III a) haben BRECKPOT und MEVIS die Intensität der Natriumlinie $\lambda = 5890,0 \text{ \AA}$ zu derjenigen benachbarter Kupferlinien in Beziehung gesetzt. Wegen der Beeinflussung der Ergebnisse durch zufällige Verunreinigungen an Natrium konnten geringere Mengen als $0,001 \text{ %}$ Natrium nicht bestimmt werden. Die Natriumlinie $\lambda = 3302,3/3302,9 \text{ \AA}$ hat sich in Anwesenheit von mehr als $0,01 \text{ %}$ Zink als unbrauchbar erwiesen.

Literatur.

- BRECKPOT, R. u. A. MEVIS: Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B 55, 16 (1935).
 CHAMPION, P., H. PELLET u. M. GRENIER: C. r. 76, 707 (1873).
 DUFFENDACK, O. S., F. H. WILEY u. J. S. OWENS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 7, 410 (1935).

¹ In der älteren Veröffentlichung von URBAIN und WADA (a) werden $7 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$ angegeben.

FOSTER, J. S., G. O. LANGSTROTH u. D. R. MCRAE: Pr. Roy. Soc. London Ser. A **165**, 465 (1938).

GOUY: A. Ch. [5] **18**, 5 (1879).

JANSEN, W. H. u. J. HEYES: (a) H. **211**, 75 (1932); (b) Ph. Ch. A **168**, 257 (1934). — JANSEN, W. H., J. HEYES u. C. RICHTER: (a) Ph. Ch. A **168**, 267 (1934); (b) **174**, 291 (1935). — JANSEN, J.: C. r. **71**, 626 (1870).

LOHSE, H. W.: Canadian J. Res. **12**, 519 (1935). — LUNDEGÅRDH, H.: (a) Die quantitative chemische Spektralanalyse der Elemente, 1. Teil. Jena 1929; (b) Die quantitative chemische Spektralanalyse der Elemente, 2. Teil. Jena 1934; (c) Z. Phys. **66**, 109 (1930).

URBAIN, P. u. M. WADA: (a) C. r. **199**, 1199 (1934); (b) Bl. [5] **3**, 163 (1936).

VITERBI, E.: Ann. Chim. applic. **19**, 329 (1929); durch C. **101 I**, 411 (1930).

§ 10. Potentiometrische Bestimmung mittels der Glaselektrode.

Die Grundlage für die potentiometrische Bestimmung des Natriums mit Hilfe der Glaselektrode gibt die Beobachtung, daß das Potential dieser Elektrode bei konstanter Kaliumsalzkonzentration der Lösung linear abhängig ist von dem Logarithmus der Natriumsalzkonzentration und daß eine Änderung der Kaliumsalzkonzentration die diese Abhängigkeit darstellende Gerade parallel zu sich selbst verschiebt.

Zu einer Lösung unbekanntes Gehaltes an Natrium- und Kaliumchlorid wird eine bekannte Menge Natronlauge gegeben und das Potential der Glaselektrode in ihr gemessen; die gleiche Messung wird noch für eine zweite bekannte Natronlaugekonzentration der gleichen Lösung ausgeführt. Aus beiden Potentialwerten läßt sich die Natriumsalzkonzentration berechnen oder auch graphisch ableiten, wenn zuvor mit bekannten Lösungen entsprechende Potentialmessungen gemacht worden sind.

Wegen näherer Angaben muß auf die Arbeit von URBAN und STEINER hingewiesen werden.

Nach DOLE ist die Bestimmung des Natriums neben Barium-Ion in gleicher Weise ausführbar wie diejenige neben Kalium-Ion.

Literatur.

DOLE, M.: J. physic. Chem. **36**, 1570 (1932).

URBAN, F. u. A. STEINER: J. physic. Chem. **35**, 3058 (1931).

Gleichzeitige Bestimmung von Natrium und Kalium.

S. hierüber den entsprechenden Abschnitt des Kalium-Kapitels S. 259.

Übersicht über die Möglichkeiten zur Abtrennung des Natriums von anderen Elementen.

Die Hauptmethoden zur Abscheidung des Natriums in Gegenwart anderer Kationen sind die Uranyltripelacetatmethoden und die Caesiumwismutnitritmethode. Sie bieten teilweise recht weitgehende Möglichkeiten.

Das dem Natrium am nächsten verwandte Lithium muß vor der Tripelacetatfällung aus der Lösung beseitigt werden (Na, § 4, A, 1, Bem. I, VI und VIII f; S. 48, Bem. I). Auch die Antimonatfällung des Natriums erfordert die Abwesenheit des Lithiums (Na, § 5, S. 76, Bem. VII), während die Caesiumwismutnitritmethode auch auf lithiumhaltige Lösungen angewendet werden kann (Na, § 6, S. 82 f., Bem. VI). Gegebenenfalls kann z. B. die Schwerlöslichkeit des Natriumchlorides in einem Gemisch von Alkohol und Äther zur Abtrennung des Natriums von Lithium dienen (vgl. Na, § 4, S. 51, Bem. VI). Über die Abscheidung des Lithiums s. auch den folgenden Abschnitt. Im übrigen muß auf das Lithium-Kapitel verwiesen werden.

Von wesentlich größerer praktischer Bedeutung ist es, daß nur die Caesiumwismutnitritmethode die Abscheidung des Natriums in Gegenwart eines großen Überschusses von Kalium-Ion ermöglicht (Na, § 6, S. 81, Bem. I), während die unmittelbare Anwendung der Uranyltripelacetatmethoden im allgemeinen auf Kaliummengen beschränkt ist, die die zu bestimmenden Natriummengen nicht wesentlich übersteigen. Am weitesten führt die Magnesiumuranylacetatmethode

bei Verwendung von wäßrigem Reagens (s. Na, § 4, A, 1, Bem. I und VI; vgl. dagegen Bem. VII c, VIII f und S. 48, Bem. I; s. auch B, 1, Bem. III a und b sowie S. 61, Bem. I). Ein großer Überschuß von Kalium-Ion muß hier also zuvor beseitigt werden; über die Arbeitsweisen vgl. den folgenden Abschnitt. Der Tripelacetatniederschlag kann nötigenfalls durch Wiederholung der Fällung von Kalium gereinigt werden.

Größere Mengen von Ammonium-Ion veranlassen nur in gewissen Fällen — vor allem bei Vorhandensein von Sulfaten — Störungen (s. Na, § 4, A, 1, Bem. I, VI und VII c; S. 48, Bem. I; § 6, S. 83, Bem. VI).

Rubidium- und Caesium-Ion sind ohne merklichen Einfluß (Na, § 4, S. 48, Bem. I; § 6, S. 83, Bem. VI).

Sehr weitgehende Trennungsmöglichkeiten bieten die Uranyltripelacetatmethoden bei Vorhandensein von Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und Chrom-Ionen. Auch in diesen Fällen ist die Magnesiumuranylacetatmethode bei Gebrauch von wäßrigem Reagens die vorteilhafteste. Die ausführlichen Angaben bei den einzelnen Arbeitsvorschriften geben hierüber nähere Auskunft. Vgl. Na, § 4, A, 1, Bem. I, VII c, VIII c und d; A, 2, Bem. I, VI, VIII b und d.

Bezüglich der Fällung in Gegenwart von Strontium-, Barium-, Eisen- sowie auch Blei-Ionen vgl. Na, § 4, A, 1, Bem. I und VII c. *Strontium* stört bei der Zinktripelacetatfällung (Na, § 4, S. 49, Bem. I; S. 61, Bem. I).

Die Abtrennung anderer Ionen vor der Natriumbestimmung.

Alles Wesentliche über die Abtrennung anderer Ionen vor Alkalibestimmungen, insbesondere auch zwecks Herstellung einer genügend reinen Lösung der Chloride, die deren Auswägung ermöglicht, ist in dem entsprechenden Abschnitt des Kalium-Kapitels gesagt (s. S. 265 f.). Die Gefahr der Zuführung kleiner Mengen des zu bestimmenden Ions mit den Reagenzien ist bei Natrium ganz besonders groß; nötigenfalls müssen Blindversuche gemacht werden.

Mögliche Abscheidungsformen zur Beseitigung eines störenden Überschusses von Kalium-Ion vor der Fällung des Natriums als Uranyltripelacetat bieten Kaliumchlorid, -hydrotartrat und besonders -perchlorat. Über die Zweckmäßigkeit der einzelnen Methoden und ihre Ausführung vgl. Na, § 4, A, 1, Bem. VI, VII c, VIII a, b und e; A, 2, Bem. VI und VIII a.

Die Abscheidung des Lithiums mittels ammoniakalischer Ammoniumfluoridlösung betreffend s. Na, § 4, S. 53, Bem. VIII c.

Besonderes Interesse erfordert noch die Phosphatfällung, da Phosphat-Ion sowohl bei den Uranyltripelacetatmethoden als auch bei der Caesiumwismutnitritmethode bereits in geringer Menge stört. Näheres ist vor allem aus Na, § 4, S. 33 f., Bem. VI zu ersehen.

Kalium.

K, Atomgewicht 39,096, Ordnungszahl 19.

Von L. FRESenius †, R. FRESenius und ERNA BRENNECKE,
im Chemischen Laboratorium FRESenius, Wiesbaden.

Mit 2 Abbildungen.

Inhaltsübersicht.		Seite
Bestimmungsmöglichkeiten		119
Eignung der wichtigsten Verfahren		121
Auflösung des Untersuchungsmaterials		122
Bestimmungsmethoden		122
§ 1. Bestimmung als Kaliumsulfat		122
Allgemeines		122
Bestimmungsverfahren		123
Arbeitsvorschrift		123
Bemerkungen		123
I. Genauigkeit		123
II. Reinheit des ausgewogenen Kaliumsulfates		124
III. Verhalten beim Eindampfen und Glühen		124
IV. Sonstige Vorschriften		124
V. Arbeitsweise in besonderen Fällen		125
Literatur		126
§ 2. Bestimmung als Kaliumchlorid		126
Allgemeines		126
Bestimmungsverfahren		127
Arbeitsvorschrift		127
Bemerkungen		127
I. Genauigkeit		127
II. Reinheit des gewogenen Kaliumchlorides		127
III. Trockentemperatur		127
IV. Sonstige Verfahren		127
V. Arbeitsweise in besonderen Fällen		128
Literatur		128
§ 3. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumperchlorat		128
Allgemeines		128
Bestimmungsverfahren		130
A. Gewichtsanalytische Bestimmung		130
Arbeitsvorschrift		130
Bemerkungen		132
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich		132
II. Reinheit des Niederschlages		132
III. Prüfung des Niederschlages		133
IV. Filtertiegel		133
V. Waschflüssigkeit		133
VI. Trocknen des Niederschlages		134
VII. Störungen durch fremde Stoffe		134
VIII. Sonstige Arbeitsmethoden		134
a) Arbeitsweisen von SCHOLL und von YOE S. 134. — b) Ver- fahren von MORRIS S. 135. — c) Äthylacetat-Alkohol-Methode von SMITH und ROSS S. 135. — d) Weitere Vorschläge S. 137.		
IX. Arbeitsweise in besonderen Fällen		137
Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen nach D'ANS (Tech- nische Methode)		137

	Seite
B. Maßanalytische Bestimmung	138
1. Reduktionsmethoden	138
Arbeitsvorschrift nach SPITALSKY und JOFA	138
2. Fällungsmethoden	139
a) Konduktometrische Titration nach JANDER und PFUNDT	139
b) Titration mit Methylenblau nach BOLLIGER	139
Literatur	140
§ 4. Bestimmung durch Abscheidung als Kalium-PlatinIV-chlorid	141
Allgemeines	141
Bestimmungsverfahren	144
A. Gewichtsanalytische Bestimmung	144
1. Wägung des Kaliumplatinchlorides	144
Arbeitsvorschrift	144
Bemerkungen	146
I. Genauigkeit	146
II. Das Fällungsmittel	146
III. Reinheit des Niederschlages	147
IV. Prüfung des Niederschlages auf Reinheit	147
V. Waschflüssigkeit	148
VI. Trocknen des Niederschlages	148
VII. Störender Einfluß anderer Stoffe	148
VIII. Sonstige Arbeitsmethoden	149
a) Verwendung von Lithiumplatinchlorid als Fällungsmittel nach SMITH und SHEAD	149
b) Fällung der Alkaliperchloratlösung mit alkoholischer Platin- chlorwasserstofflösung nach SMITH und SHEAD bzw. SMITH und GRING	149
IX. Arbeitsweise in besonderen Fällen	151
a) Mikrobestimmung	151
b) Bestimmung in Kaliumphosphat oder -borat	152
c) Bestimmung in sulfathaltigen Salzgemischen nach der abso- luten und der abgekürzten Methode von R. FRESENIUS	152
d) Methode von LINDO-GLADDING zur Untersuchung von Düngesalzen	154
e) Methode von DE ROODE	156
2. Wägung des durch Reduktion erhaltenen Platins	156
Arbeitsvorschrift von HICKS	156
Bemerkungen	157
I. Genauigkeit	157
II. Einfluß von Fremdsalzen	157
III. Reduktionsmittel	157
IV. Abänderungen der Arbeitsvorschrift für die Reduktion in wäßriger Lösung	158
a) Reduktion mit Magnesium nach VILLIERS und BORG sowie FALES	158
b) Reduktion mit Alkohol in Anwesenheit von Platin nach HORSCH	158
c) Elektrolytische Reduktion nach CLASSEN bzw. FISCHER	159
V. Reduktion des Kaliumplatinchlorides auf trockenem Wege nach NEUBAUER	159
B. Maßanalytische Bestimmung	161
1. Argentometrische Titration	161
a) Methode von DE KONINCK	162
b) Mikromethode von BULLOCK und KIRK	162
c) Methode von CAHEN	163
d) Methode von HARRISON und DABROW	163
2. Jodometrische Titration	164
Mikromethode von SHOHL und BENNETT	164
Arbeitsvorschrift	164
Bemerkungen	165
I. Genauigkeit	165
II. Abscheidungsbedingungen	165

	Seite
III. Titration	165
IV. Abänderungen der Arbeitsweise	166
a) Arbeitsweise von HALD	166
b) Arbeitsweise von WENGER, CIMERMAN und RZYMOWSKA	166
c) Arbeitsweise von NORBERG (Tropfenanalyse)	166
3. Konduktometrische Titration	167
C. Colorimetrische Bestimmung	167
1. ZinnII-chloridmethode von HILL	167
2. Kaliumplatinjodidmethode von CAMERON und FAILEYER	168
D. Gasvolumetrische Bestimmung	169
Literatur	170
§ 5. Bestimmung durch Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit bzw. als Kalium-Schwermetall-KobaltIII-nitrit	172
Allgemeines	172
Bestimmungsverfahren	173
Vorbemerkung	173
A. Abscheidung des Kaliums nach der KobaltIII-nitritmethode und darauf folgende Bestimmung nach der Perchlorat- oder der Platinchloridmethode Arbeitsvorschrift	174
Bemerkungen (Allgemeingültiges für die Kalium-Natrium-KobaltIII- nitritfällung)	175
I. Anwendungsbereich	175
II. Zusammensetzung des Fällungsmittels	175
III. Reinheit der Reagenzien	177
IV. Fällungstemperatur	177
V. Zusammensetzung und Beschaffenheit des Niederschlages	177
VI. Dauer der Abscheidung	177
VII. Filtration	178
VIII. Waschflüssigkeit	178
IX. Störungen durch in der Lösung vorhandene Stoffe	178
X. Arbeitsweise von KRÜGEL und RETTER für die Kalium- bestimmung in Düngemitteln	179
B. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium- Natrium-KobaltIII-nitrit und sedimentrische Bestimmung (Messung des Niederschlagsvolumens)	181
1. Makrobestimmung	181
2. Mikrobestimmung	182
3. Wägung des durch Reduktion erhaltenen metallischen Kobalts	182
4. Volumetrische (sedimentrische) Methode von HAMBURGER. Arbeitsvor- schrift nach RIEHM	182
C. Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium- Natrium-KobaltIII-nitrit	183
Vorbemerkung	183
1. Methode von KRAMER und TISDALL (0,2 bis 0,6 mg K)	186
Bemerkungen	187
I. Genauigkeit	187
II. Fällungsbedingungen	187
III. Auswaschen	187
IV. Titration	188
V. Einfluß fremder Stoffe	188
VI. Sonstige Arbeitsvorschriften (Abänderungen der Methode von KRAMER und TISDALL)	189
a) Vorschrift von SELKE	189
b) Vorschrift von HIBBARD und STOUT	190
VII. Ergänzung	190
2. Methode von PIPER (0,1 bis 42 mg K)	191
3. Methode von SCHUELER und THOMAS (3 bis 10 mg K)	192
4. Sonstige maßanalytische Bestimmungsmethoden	193
a) Abänderungen der oxydimetrischen Titration	193
Arbeitsweise von MITSCHERLICH u. a. (Eindampfen)	193
Arbeitsweise von ADIE und WOOD u. a. (Ausfällen des CoIII-Ions vor der Titration)	193
Arbeitsweisen von McDOUGALL und von JENDRASSIK und SZÉL (Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst)	194

	Seite
Arbeitsvorschrift von JENDRASSIK und SZÉL	194
Arbeitsweise von VAUBEL (Rücktitration mit FeII-sulfat)	195
Arbeitsweise von RAPPAPORT (Titration mit CeIV-salzlösung)	195
Arbeitsweise von MALJAROW und MATZKEWITSCH (Verwendung von Dichromatlösung)	196
Arbeitsweise von EHRENBERG (radiometrische Bestimmung)	196
Arbeitsweise von DELAVILLE und CARLIER (Co-Bestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol)	196
b) Besondere Arbeitsvorschriften, bei denen die oxydimetrische Titration verwendet wird.	196
Bestimmung von 0,001 bis 0,130% K im Magnesium nach RAUCH	196
Maßanalytische Bestimmung von 0,001 bis 0,05 mg K nach BOWSER	197
c) Acidimetrische Titration des Kalium-Natrium-KobaltIII- nitrites	197
d) Argentometrische Titration des Kalium-Natrium-KobaltIII- nitrites	198
e) Konduktometrische Titration des Kaliums mit Natrium- KobaltIII-nitrit	198
D. Colorimetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium- Natrium-KobaltIII-nitrit	198
Vorbemerkung	198
1. Methode von ALTEN, WEILAND und KURMIES (0,005 bis 1 mg K)	200
Bemerkungen	200
I. Genauigkeit	200
II. Beständigkeit der Farbreaktion	200
III. Ähnliche Arbeitsvorschriften von TAYLOR und DREGUSS	201
2. Methode von v. WRANGELL und BEUTELSPACHER (0,01 bis 0,10 mg K)	202
3. Methode von RIEHM (0,03 bis 2 mg K)	203
4. Methode von LEWIS und MARMOY (0,1 bis 0,3 mg K)	204
5. Methode von JACOBS und HOFFMAN (0,15 bis 0,70 mg K)	205
6. Sonstige colorimetrische Bestimmungsverfahren	206
a) Methode von TISCHER	206
b) Methode von ROSANOW und KASARINOWA	208
c) Methode von JENDRASSIK und TAKÁCS	209
d) Methode von SOBEL und KRAMER	209
e) Methode von SIDERIS	210
f) Methoden von YOSHIMATSU und von BLANCHETIÈRE und PIRLOT	210
g) Methode von EMMERT	211
E. Gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium- Natrium-KobaltIII-nitrit (JANDER und FABER)	211
F. Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Schwermetall- KobaltIII-nitrit	213
1. Abscheidung als Kalium-Silber-KobaltIII-nitrit	213
Arbeitsvorschrift von BURGESS und KAMM	213
Bemerkungen	213
I. Genauigkeit	213
II. Zusammensetzung des Niederschlages	213
III. Einfluß fremder Stoffe	214
IV. Abänderungen der Arbeitsweise	214
a) Methode von TANANAJEW	214
b) Arbeitsvorschrift von BREH und GAEBLER	214
c) Arbeitsvorschrift von ROBINSON und PUTNAM	215
d) Arbeitsvorschrift von ISMAIL und HARWOOD	216
2. Abscheidung als Kalium-Blei-KobaltIII-nitrit	217
Literatur	218

	Seite
§ 6. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumhydrotartrat	220
Allgemeines	220
Bestimmungsverfahren	221
1. Methode von CLARKE und DAVIDSON: Fällung mit Hydrotartrat-Wein-	
säure-Lösung	221
Bemerkungen	222
I. Genauigkeit	222
II. Fällungsmittel	222
III. Art der Fällung	222
IV. Auswaschen	223
V. Sonstige Arbeitsvorschriften	223
a) Arbeitsvorschrift von CLARKE und DAVIDSON für magnesium-	
sulfathaltige Kaliumsulfatlösung	223
b) Arbeitsvorschrift von MEURICE (Verwendung von Methyl-	
alkohol)	223
2. Lithiumhydrotartrat bzw. Anilinhydrotartrat als Fällungsmittel	223
a) Methode von WINKLER	223
b) Methode von KUNZ	224
3. Fällung mit Weinsäurelösung. Methode von CASAMAJOR	224
Bemerkungen	225
I. Genauigkeit	225
II. Ausführung	225
III. Sonstige Vorschriften	225
a) Methode von DAUBNER	225
b) Methoden von BAYER, von STRECKER und JUNGCK; von	
MINOVICI und KOLLO, von AJON sowie von FLEISCHER	226
c) Arbeitsvorschrift von BOLLIGER für die Mikrobestimmung	
des Kaliums in biologischem Material	226
d) Methode von FISKE und LITARCZEK	227
e) Methode von MARSHALL	227
4. Empirische, für die Kaliindustrie ausgearbeitete Methode von PRZIBYLLA	227
Literatur	227
§ 7. Bestimmung als Kaliumcalciumferrocyanid	228
Allgemeines	228
Bestimmungsverfahren	228
Potentiometrische Methode von RAUCH. — Arbeitsvorschrift	228
Bemerkungen	229
I. Genauigkeit	229
II. Einstellung der Calciumferrocyanidlösung	229
III. Fällung, Filtration, Potentialmessung	229
IV. Einfluß fremder Stoffe und Abänderungen der Arbeitsweise	
für besondere Fälle	230
V. Sonstige Verfahren. Arbeitsweisen von NIKOLSKI und LAWROW,	
von BOULAD, von DE RADA, von GASPARY ARNAL sowie von	
TANANAJEW und DJAPARIDZE	230
Literatur	231
§ 8. Bestimmung als Kaliumpikrat	232
Allgemeines	232
Bestimmungsverfahren	233
A. Gewichtsanalytische Bestimmung	233
B. Maßanalytische Bestimmung. — Arbeitsvorschrift von BOLLIGER	233
C. Colorimetrische Bestimmung. — Arbeitsvorschrift von CALEY	234
Literatur	235
§ 9. Bestimmung als Kaliummetaperrhenat	235
Allgemeines	235
Bestimmungsverfahren	236
A. Gewichtsanalytische Bestimmung nach TOLLERT	236
B. Maßanalytische Bestimmung nach DRUCE	237
Literatur	237

	Seite
§ 10. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumdipikrylaminat	237
Allgemeines	237
Bestimmungsverfahren	238
A. Gewichtsanalytische Bestimmung. — Arbeitsvorschrift nach KOLTHOFF und BENDIX	238
B. Maßanalytische Bestimmung	240
1. Indicatorenmethode von KOLTHOFF und BENDIX	240
2. Konduktometrische Methode von WINKEL und MAAS	241
C. Colorimetrische Bestimmung	241
1. Methode von KOLTHOFF und BENDIX	241
2. Technische Methode von KIELLAND	242
Literatur	242
§ 11. Bestimmung als Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat	242
Allgemeines	242
Bestimmungsverfahren	243
A. Gewichtsanalytische Bestimmung. — Arbeitsvorschrift von H. und W. DAVIES	243
B. Maßanalytische und colorimetrische Bestimmung nach WIGGINS und WOOD	243
Literatur	244
§ 12. Sonstige auf der Abscheidung einer Kaliumverbindung beruhende Verfahren	244
1. Abscheidung als Tripelnitrit	244
2. Abscheidung als Kaliumphosphormolybdat bzw. Kaliumphosphor- wolframat.	244
3. Abscheidung als Kaliumzirkonsulfat, Kaliumaluminiumsulfat bzw. Kaliumsiliciumfluorid	244
4. Abscheidung als Kaliumwismutthiosulfat bzw. Kalumpersulfat.	245
Literatur	245
§ 13. Bestimmung durch Abscheidung als metallisches Kalium	245
A. Elektroanalytische Bestimmung	245
Allgemeines	245
Bestimmungsverfahren	246
1. Methode von HILDEBRAND	246
Bemerkungen	246
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich.	246
II. Arbeitsweise von DROSSBACH	246
III. Abtrennung des Kaliums	246
2. Methode von STODDARD	247
3. Methode von ADAIR und KEYS (Elektrodialyse)	247
Literatur	247
B. Polarographische Bestimmung	247
§ 14. Spektralanalytische Bestimmung	247
Allgemeines	247
Bestimmungsverfahren	248
A. Verwendung des Flammenspektrums	248
1. Methode von LUNDEGÄRDH	248
Arbeitsvorschrift	248
Bemerkungen	249
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich.	249
II. Einfluß fremder Ionen	249
III. Arbeitsweise in besonderen Fällen	250
IV. Abänderungen der Arbeitsweise	250
a) Arbeitsweise von JANSEN, HEYES und RICHTER	250
b) Arbeitsweise von GIESECKE, RATHJE und KRUMMEL	250
2. Direkte Photometrierung der Kaliumflamme	251
Arbeitsvorschrift von SCHUHKNECHT	251
Bemerkungen	252
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich.	252
II. Das Farbfilter	252
III. Einfluß von Fremdstoffen.	252

	Seite
IV. Sonstige Arbeitsweisen	253
a) Arbeitsweisen von LUNDEGÄRDH bzw. JANSEN, HEYES und RICHTER	253
b) Arbeitsweise von GOY	253
B. Verwendung des Funken- und Bogenspektrums	253
1. Methode von DUFFENDACK, WILEY und OWENS; Funkenspektrum	253
Arbeitsvorschrift	254
Bemerkungen	254
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	254
II. Einfluß fremder Ionen	254
III. Sonstige Arbeitsweisen	255
a) Arbeitsweise von FOSTER, LANGSTROTH und McRAE	255
b) Arbeitsweise von VITERBI	255
2. Methode von URBAIN und WADA; Bogenspektrum	255
Arbeitsvorschrift	256
Bemerkungen	256
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	256
II. Bindemittel und Leitsubstanz	256
III. Sonstige Arbeitsweisen	256
a) Arbeitsweise von BRECKPOT und MEVIS	256
b) Arbeitsweise von MILBOURN	257
Literatur	257
§ 15. Röntgenspektralanalytische Bestimmung	257
Literatur	258
§ 16. Bestimmung auf Grund der Lösungswärme von Kaliumchlorid	258
Literatur	259
Gleichzeitige Bestimmung von Kalium und Natrium	259
A. Direkte Kaliumbestimmung und indirekte oder direkte Natriumbestimmung	259
1. Anwendung der bisher im Kalium- und im Natrium-Kapitel besprochenen Methoden	259
2. Jodidmethode von SZEBELLÉDY und SCHICK	261
Allgemeines	261
Bestimmungsverfahren	261
Arbeitsvorschrift von SZEBELLÉDY und SCHICK	261
Bemerkungen	262
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	262
II. Abänderung des Verfahrens durch HEGEDÜS	262
B. Indirekte Bestimmung von Kalium und Natrium	262
Refraktometrische Methode von BURGER	263
Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kalium und Natrium	263
Literatur	263
Übersicht über die Möglichkeiten zur Abtrennung des Kaliums von anderen Elementen	264
Abtrennung anderer Ionen vor der Kaliumbestimmung	265
Literatur	266

Bestimmungsmöglichkeiten.

I. Für die **gewichtsanalytische Bestimmung** kommen *in erster Linie* folgende Abscheidungsformen in Betracht:

1. Kaliumsulfat § 1, S. 122.
2. Kaliumchlorid § 2, S. 126.
3. Kaliumperchlorat § 3, S. 130.
4. Kaliumplatinchlorid § 4, S. 144.

Von geringerer Bedeutung ist die Auswägung als

5. Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit § 5, S. 181.
6. Kaliumhydrotartrat (MARSHALL) § 6, S. 227.
7. Kaliumpikrat (REICHARD) § 8, S. 233.
8. Kaliummetaperrhenat (TOLLERT) § 9, S. 236.
9. Kaliumdipikrylaminat § 10, S. 238.
10. Kaliumjodid S. 261.

Außerdem wurden vorgeschlagen:

11. Kaliumcalciumferrocyanid (GASPAR Y ARNAL) § 7, S. 231.
12. Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat (H. DAVIES und W. DAVIES) § 11, S. 242.
13. Kaliumphosphormolybdat (SCHLICHT) § 12, S. 244.
14. Kaliumzirkonsulfat (YAJNIK und TANDON) § 12, S. 244.
15. Kaliumaluminiumsulfat (LAVOYE) § 12, S. 244.
16. Kaliumsiliciumfluorid (ROSE) § 12, S. 245.

II. Die maßanalytische Bestimmung ist nach folgenden Verfahren möglich:

Acidimetrisch oder alkalimetrisch. 1. *Titration von Kaliumhydrotartrat* § 6, S. 220.

2. Umsetzung von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit mit Säure und Titration des Überschusses der Säure (DENNET; PENG) § 5, S. 197.

3. Fällung des Kobalts aus einer Lösung von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit mit einem Überschuß von Natriumcarbonatlösung und Titration des Überschusses an Natriumcarbonat (AUSTERWEIL und LEMAY) § 5, S. 197.

4. Zersetzung von Kaliumdipikrylaminat mit Säure § 10, S. 240.

5. Abscheidung als Amalgam und Zersetzung des Amalgams mit Wasser § 13, S. 245.

6. Umsetzung des Sulfates mit Bariumhydroxyd S. 260.

Oxydimetrisch. 1. *Bestimmung des Nitritgehaltes in Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit* (bzw. in einem Kalium-Schwermetall-KobaltIII-nitrit) mit Kaliumpermanganat oder CerIV-sulfat § 5, S. 183 und 213.

2. Umsetzung von Kaliumperchlorat mit TitanIII-chlorid § 3, S. 138.

3. Titration von Kalium-PlatinIV-jodid mit Thiosulfat § 4, S. 164.

4. Titration von Kaliumcalciumferrocyanid mit Permanganat (GASPAR Y ARNAL) § 7, S. 231.

5. Bestimmung des Nitritgehaltes in Kalium-Blei-KobaltII-nitrit (BULLI und FERNANDES; SSERGEJENKO) § 12, S. 244.

6. Umsetzung von Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat mit Reduktionsmitteln (WIGGINS und WOOD) § 11, S. 243.

Jodometrisch. Bestimmung des Jodgehaltes in KJ (HEGEDÜS) S. 262.

Argentometrisch. 1. *Unmittelbare Titration von Kaliumchlorid* § 2, S. 126.

2. Reduktion von Kaliumperchlorat und Titration des entstandenen Chlorides § 3, S. 138.

3. Zersetzung von Kaliumplatinchlorid unter Abscheidung von Platin und Titration des im Filtrat des Platins enthaltenen Chlorides § 4, S. 161.

4. Umsetzung von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit mit Salzsäure und Titration der entstandenen Chloride (CUNY; HALLIK) § 5, S. 198.

5. Titration von Kaliummetaperthenat (DRUCE) § 9, S. 237.

Besondere Methoden. 1. *Potentiometrische Bestimmung als Kaliumcalciumferrocyanid* (RAUCH) § 7, S. 228.

2. *Konduktometrische Bestimmung*

a) als Kaliumperchlorat (JANDER und PFUNDT) § 3, S. 139,

b) als Kaliumcalciumferrocyanid (BOULAD) § 7, S. 230,

c) als Kaliumlithiumferrocyanid (DE RADA) § 7, S. 231,

d) durch Zersetzung von Kaliumdipikrylaminat (WINKEL und MAAS) § 10, S. 241.

3. Titration mit *Methylenblaulösung* (BOLLIGER)

a) nach Abscheidung als Kaliumperchlorat § 3, S. 139,

b) nach Abscheidung als Kaliumpikrat § 8, S. 233.

4. Titration mit *Chininsulfatlösung* nach Abscheidung als Kaliumpikrat (MINOVICI und IONESCU) § 8, S. 234.

5. *Tipfelmethode*. Fällung als Kaliumcalciumferrocyanid mit Lithiumferrocyanid in Anwesenheit von Calciumsalz (DE RADA) § 7, S. 231.

III. Die colorimetrischen Methoden beruhen fast ausschließlich auf der *Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit* und der Verwendung der Farbreaktionen für Nitrit- oder Kobalt-Ion § 5, S. 198.

Weiterhin kommen in Betracht:

1. Die Umsetzung von Kaliumplatinchlorid mit Jodidlösung (CAMERON und FAALYER) § 4, S. 168.
2. Die Umsetzung von Kaliumplatinchlorid mit ZinnII-chlorid (HILL; NĚMĚC) § 4, S. 167.
3. Die Bestimmung auf Grund der Farbe einer Kaliumpikratlösung (CALEY) § 8, S. 234.
4. Die Bestimmung auf Grund der Farbe einer Dipikrylaminatlösung § 10, S. 241.
5. Die Diazotierung der Nitrogruppe in Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat (WIGGINS und WOOD) § 11, S. 243.

IV. Direkte volumetrische (sedimentrische) Bestimmung: Messung des Niederschlagsvolumens von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit (HAMBURGER) § 5, S. 182.

V. Gasvolumetrische Methoden:

1. Umsetzung von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit mit EisenII-sulfat und Schwefelsäure und Messung des entwickelten Stickoxydes (JANDER und FABER) § 5, S. 211.
2. Bildung von Borweinsäure aus Kaliumhydrotartrat und Borsäure und Messung des aus Natriumhydrocarbonat entwickelten Kohlendioxydes (DE SAVORITA) § 6, S. 221.
3. Umsetzung von Kaliumplatinchlorid mit Jodsäure zu Kaliumtrijodat; letzteres gibt mit Hydrazinsulfat Stickstoff (RIEGLER) § 4, S. 169.

VI. Rein physikalische Methoden:

1. Spektralanalytische Bestimmung mit Hilfe des Flammen-, Funken- oder Bogenspektrums § 14, S. 247.
2. Röntgenspektralanalytische Bestimmung § 15, S. 257.
3. Bestimmung mit Hilfe der Lösungswärme von Kaliumchlorid § 16, S. 258.

Eignung der wichtigsten Verfahren.

Für **Makrobestimmungen** (> 20 mg K) verwendet man die Abscheidung als *Sulfat* oder *Chlorid*, wenn die zu untersuchende Lösung nur Kaliumsalze oder Kalium- und Natriumsalze enthält, die sich leicht in Sulfate oder Chloride überführen lassen. Die Bestimmung der Summe von Kalium und Natrium ist von Wichtigkeit für die Bestimmung beider Kationen nebeneinander. Meist wird danach das Kalium in den Chloriden oder Sulfaten gesondert bestimmt; gelegentlich ist die Bestimmung kleiner Natriummengen im Gemisch nach Na, § 4, S. 25 vorteilhafter.

Die Bestimmung des Kaliums neben Natrium oder anderen Kationen oder neben einem mit Säure nicht unmittelbar zu beseitigenden Anion, insbesondere Phosphat-Ion, wie sie z. B. bei Mineral-, Düngemittel- und Wasseranalysen erforderlich ist, geschieht im allgemeinen durch Abscheidung als *Kaliumperchlorat* oder *Kaliumplatinchlorid*. (Soweit Platin zur Verfügung steht, hat letztere Methode zweifellos auch ihre Vorzüge.) Für die Möglichkeit der Trennung ist in diesen Fällen die leichte Auflösbarkeit aller vorhandenen Fremdsalze in Alkohol von 96- bzw. 80 Vol.-% Vorbedingung. Zur bloßen Abtrennung größerer Kaliummengen von anderen Bestandteilen einer Lösung, insbesondere von einem Überschuß an Natriumchlorid, eignet sich auch die Abscheidung als *Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit*. Die *Kaliumhydrotartratmethode* hat nur für gewisse technische Zwecke Bedeutung.

Zur **Bestimmung kleinerer Kaliummengen** (1 bis 20 mg) kommen namentlich noch die verschiedenen auf der Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit beruhenden Methoden in Betracht.

Als **Mikromethoden** sind *gewichtsanalytisch* verwendbar die Verfahren zur Bestimmung als Sulfat, Kaliumplatinchlorid und Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit; *maßanalytisch* sind vor allem die auf der Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit beruhenden Methoden und daneben die im Anschluß an die Kaliumplatinchloridfällung ausführbaren von Bedeutung. Auf diesen beiden Abscheidungsmöglichkeiten beruhen auch die wichtigsten *colorimetrischen* Methoden. Eines besonderen Hinweises bedarf hier noch die *spektralanalytische* Bestimmung mit Hilfe des Flammenspektrums.

Auflösung des Untersuchungsmaterials.

Kaliumhydroxyd sowie die Kaliumsalze der hier in Betracht kommenden anorganischen Säuren lösen sich fast alle leicht oder ziemlich leicht in Wasser. Das schwer lösliche Kaliumborfluorid (KBF_4) wird durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kaliumsulfat umgewandelt, wobei Borfluorid und Borfluorwasserstoff entweichen. Ebenso verfährt man mit dem noch schwerer löslichen Kaliumsiliciumfluorid, bei dessen Umwandlung in Kaliumsulfat Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff frei werden. Durch öfter wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure (1:1) läßt sich aus Kaliumsiliciumfluorid auch Kaliumchlorid erhalten (HINDEN, vgl. S. 128). Aus Silicaten ist Kalium am unmittelbarsten durch den Aufschluß mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid nach LAWRENCE SMITH¹ in Lösung zu bringen.

Kaliumsalze organischer Säuren werden, sofern die Gegenwart organischer Anionen stört, durch Erhitzen in der auf S. 125 beschriebenen Weise zunächst in Kaliumcarbonat und dann durch Ansäuern des wäßrigen Auszuges mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Kaliumsulfat oder -chlorid übergeführt.

Bestimmungsmethoden.

§ 1. Bestimmung als Kaliumsulfat.

K_2SO_4 , Molekulargewicht 174,25.

Allgemeines.

Das Verfahren beruht auf einfachem Eindampfen der das Kaliumsulfat enthaltenden Lösungen und nachfolgendem Glühen bis zur Gewichtskonstanz.

Eigenschaften des Kaliumsulfates. Farblose, nicht hygroskopische, luftbeständige Krystalle; rhombisch; Schmelzpunkt 1067°; Dichte bei 21° 2,660.

Beim Erhitzen Verknistern der Krystalle. Dies wird durch vorhergehendes längeres Trocknen vermindert. Bei 400° entweicht alles Wasser und es tritt Gewichtskonstanz ein²; bei über 800° beginnt Verflüchtigung, die bei 1200 bis 1300° lebhaft ist; bei über 1500° tritt Dissoziation ein, es entweicht Schwefeltrioxyd und der Rückstand wird alkalisch. — Beim Glühen in reduzierender Atmosphäre (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas) oder mit Kohle entsteht Kaliumsulfid.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 11,1 g, bei 100° 24,1 g. Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

In Wasser-Alkohol-Gemischen steigt die Löslichkeit mit dem Wassergehalt und der Temperatur. In 100 g Alkohol von 45 Gew.-% lösen sich bei 4° 0,16 g, bei 8° 0,21 g, bei 60° 0,91 g. In absolutem Alkohol ist das Sulfat unlöslich.

In Gegenwart freier Schwefelsäure entsteht beim Eindampfen einer Kaliumsulfatlösung stets Kaliumhydrosulfat.

Eigenschaften des Kaliumhydrosulfates. Farblose Krystalle; rhombisch oder monoklin; Schmelzpunkt 210°; Dichte 2,355. Beim Erhitzen geht das vorher zu einer öligen Flüssigkeit schmelzende Kaliumhydrosulfat in Kaliumpyrosulfat über.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 48,0 g, bei 100° 113,6 g. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) bildet farblose Krystalle; Schmelzpunkt 414,2°, Dichte bei 25° 2,512. Beim Erhitzen auf etwa 600° beginnt Abspaltung von

¹ SMITH, J. LAWRENCE: A. 159, 82 (1871); s. auch W. F. HILLEBRAND und G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. New York 1929.

² Aus Versuchen von REMY und SIEGMUND geht hervor, daß das Gewicht von Kaliumsulfat zwischen 400° und 800° völlig konstant bleibt. Bei 1stündigem Erhitzen auf 900° (helle Rotglut) nehmen 0,6 g Kaliumsulfat um 0,4 mg ab, bei nochmaligem 1stündigen Glühen bei 900° um weitere 0,65 mg.

Schwefeltrioxyd. Bei längerem starken Glühen geht das Kaliumpyrosulfat in Kaliumsulfat über, beim Einbringen in Wasser entsteht Kaliumhydrosulfat.

Die unmittelbare Überführung von Kaliumsulfat in Kaliumchlorid ist von besonderem Wert, wenn die Alkalien als Sulfate vorliegen und Kalium nach der Perchlorat- oder nach der Platinchloridmethode unter Wägung als Kaliumplatinchlorid abgetrennt werden soll. Nach MOSER und MARIAN kann Kaliumsulfat (wie auch Natriumsulfat) durch 2- bis 3maliges Abrauchen mit einem Gemisch von Ammoniumbromid und -jodid und nachfolgendes Eindampfen mit Chlorwasser und Salzsäure in Kaliumchlorid übergeführt werden. Die Arbeitsweise ist folgende: Das fein gepulverte Salz (etwa 0,25 g) wird mit 1,5 bis 2 g eines Gemisches von 4 Teilen Ammoniumbromid und 1 Teil Ammoniumjodid mittels eines dicken Platindrahtes innig gemischt und in einem bedeckten Porzellan- oder Quarztiegel im Tiegelluftbad 2- bis 3mal (jedesmal mit der angegebenen Menge des Gemisches) in ungefähr je 40 Min. abgeraucht. Der Rückstand wird durch 2maliges Eindampfen mit Chlorwasser und Salzsäure in Kaliumchlorid umgewandelt. Raucht man direkt mit Ammoniumchlorid ab (bei etwa 350°), so ist zur vollständigen Überführung eine 10malige Wiederholung erforderlich. Zusatz von Platin (in Form einer geringen Menge Platinchlorwasserstoffsäure) beschleunigt diese Umsetzung; hier genügt bei etwa 400° 2- bis 3maliges Abrauchen (MOSER und MARIAN). Auch durch 1maliges Abrauchen mit Jodwasserstoffsäure läßt sich Kaliumsulfat leicht in Kaliumjodid und dann durch Eindampfen mit Chlorwasser in Kaliumchlorid überführen.

Nach MYLIUS kann man die Überführung in Chloride auch durch 2maliges Abrauchen mit Hydraziniumchlorid vornehmen. Bei Alkalisulfatmengen von 0,05 bis 0,9 g dauert diese Umwandlung 85 Min. Der Schwefeltrioxydgehalt der Chloride betrug danach nur 0,1 mg oder weniger.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. In einer nur Kaliumsulfat enthaltenden wäßrigen Lösung kann die Bestimmung durch Eindampfen und Glühen erfolgen. Um die dabei eintretenden Verluste durch Verknistern zu vermeiden, werden entweder besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen (s. unten) oder es wird der wäßrigen Lösung etwas Schwefelsäure zugesetzt. Im letzteren Fall dampft man in einer gewogenen Platinschale oder einem Platintiegel zunächst auf dem Wasserbad ein und erhitzt dann auf einer Asbestplatte allmählich auf etwa 250°, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Dabei entsteht Kaliumhydrosulfat, das beim Glühen (s. oben) ohne Verknistern in Kaliumpyrosulfat und schließlich in Kaliumsulfat übergeht. Man erhitzt dann weiter unter allmählicher Steigerung der Temperatur, bis die Substanz nicht mehr flüssig ist. Nach dem Abkühlen gibt man zur Entfernung des noch vorhandenen überschüssigen Schwefeltrioxydes einige Stückchen (0,1 bis 0,2 g) *reinstes Ammoniumcarbonat* zu. Die gut bedeckte Schale (bzw. der Tiegel) wird dann zunächst mäßig erhitzt, z. B. auf einer Asbestplatte, bis sich das Ammoniumcarbonat unter Bildung von Ammoniak, Wasser und Kohlendioxyd zersetzt hat. Es bildet sich dabei Ammoniumsulfat, das durch stärkeres Erhitzen auf 600 bis 700° vollkommen ausgetrieben wird. Diese Behandlung ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen (bei nicht ganz kleinen Mengen im allgemeinen mindestens 2mal). REMY und SIEGMUND erhielten ihre gut stimmenden Ergebnisse beim Glühen im elektrischen Ofen unter Verwendung eines Platintiegels. Anstatt Ammoniumcarbonat zuzusetzen, kann man auch einen mit Ammoniak beladenen Luftstrom (durch einen durchlochten Deckel) während des Erhitzens in den Tiegel leiten (KRÜSS und NILSON, vgl. auch EMICH und BENEDETTI-PICHLER).

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Methode ist bei sorgfältiger Beachtung der Arbeitsvorschrift und der nachstehenden Bemerkungen zuverlässig. REMY und

SIEGMUND haben z. B. bei Auswagen von 0,7 bis 0,8 g eine Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den gegebenen auf etwa 0,01 % erhalten; der Mittelwert von 4 Versuchen weicht sogar nur um 0,007% ab.

Dampft man die *neutrale wäßrige* Lösung ein, so treten leicht Verluste bis zu 1 mg ein. Nach dem in Bem. IV mitgeteilten Verfahren haben REMY und SIEGMUND indessen eine Genauigkeit von 0,042% für die Einzelbestimmung und von 0,008% für das Mittel aus 4 Bestimmungen erhalten.

II. Reinheit des ausgewogenen Kaliumsulfates. Will man reines Kaliumsulfat zur Wägung bringen, so dürfen selbstverständlich sonstige nichtflüchtige Stoffe nicht zugegen sein, insbesondere muß das benutzte Ammoniumcarbonat sich vollständig verflüchtigen lassen. — Zur Prüfung der Auswage ist vor allem festzustellen, ob sie sich klar in Wasser löst und ob die Lösung neutral reagiert. Ein kleiner Rückstand von Kieselsäure oder Eisenoxyd ist nach dem Abfiltrieren auszuwägen und das Gewicht von dem gefundenen Alkaligewicht abzuziehen. Etwa ungelöst zurückbleibende Spuren von Platin (eine Kaliumhydrosulfatschmelze greift Platin etwas an) sind nur dann zu bestimmen und in Abzug zu bringen, wenn man das Gewicht des benutzten Platingefäßes erst nachträglich ermitteln will. Man filtriert dann die Lösung durch ein kleines Filter, verascht dieses nach dem Auswaschen in der Schale oder im Tiegel, wägt und zieht das erhaltene Gewicht von dem für Platingefäß + Kaliumsulfat ermittelten ab.

Enthielt das Ausgangsmaterial *Magnesium*, so ist damit zu rechnen, daß das Kaliumsulfat durch eine ganz geringe Menge Magnesiumsalz verunreinigt ist. Das Magnesium ist in diesem Fall aus der Lösung des Kaliumsulfates abzuscheiden — am besten mit Oxychinolin (HILLEBRAND und LUNDELL) — und als Magnesiumsulfat in Rechnung zu setzen.

III. Verhalten beim Eindampfen und Glühen. Wenn man nach der angegebenen Vorschrift arbeitet, so tritt das beim Abrauchen in Tiegeln manchmal lästige Überkriechen nicht ein (REMY und SIEGMUND). Bei größeren Salzmengen ist namentlich darauf zu achten, daß beim Entweichen des Wassers aus dem geschmolzenen Kaliumhydrosulfat und des Schwefeltrioxydes aus dem Pyrosulfat keine Verluste durch Verspritzen eintreten. Auch darf das Ammoniumcarbonat nur in das erkaltete Glühgefäß gebracht werden, da sonst die bei der plötzlichen Zersetzung frei werdenden Gase feste Teilchen mitreißen können. Aus demselben Grunde darf man nur allmählich höher erhitzen. Die Verwendung von Ammoniumcarbonatlösung anstatt des festen Salzes (VAN DUIN) ist nach SCHOORL und KOLTHOFF nicht zu empfehlen.

IV. Sonstige Vorschriften. Nach den zum Zwecke präziser Löslichkeitsbestimmungen ausgeführten Versuchen von REMY und SIEGMUND (vgl. auch NOYES) kann das Kaliumsulfat bei Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen auch aus neutraler wäßriger Lösung ohne Verlust zur Abscheidung gebracht werden, wenn auch unter großem Zeitaufwand. In diesem Fall bringt man vor dem Eindampfen eine passend geschnittene runde Scheibe aus aschefreiem Filtrierpapier so in den Tiegel, daß sie wenige Millimeter unterhalb des Tiegelrandes überall dicht anschließend auf der Tiegelfwand aufsitzt, und schließt außerdem den Tiegel oben noch mit einer zweiten Filtrierpapierscheibe ab. Diese schneidet man so, daß sie ringsum etwa 1,5 cm übersteht, biegt den überstehenden Teil, in den man radiale Einschnitte macht, nach unten um und drückt ihn nach Anfeuchten an der äußeren Tiegelfwand überall fest an. Bei 60 bis 80° wird nun zunächst im elektrischen Ofen das Wasser verdampft. Dies dauert, da die Verdampfung durch die Filter hindurch erfolgt, 3 bis 4 Std. Erst wenn man eine weitere Stunde erhitzt hat, steigert man die Temperatur langsam auf 300° und hält sie dann 1/2 Std. konstant. Nach dem Abkühlen wird das leicht gebräunte Filtrierpapier abgenommen und in einem besonderen gewogenen Tiegel verascht. Den Tiegel mit dem Kaliumsulfat erhitzt

man danach langsam bis auf 600 bis 700°, glüht $\frac{1}{2}$ Std. bei dieser Temperatur, wägt, glüht wieder $\frac{3}{4}$ bis 1 Std. bei 600 bis 700° und prüft auf Gewichtskonstanz. Ist das Gewicht der Filterasche wägbare, so wird es zu dem des ausgewogenen Kaliumsulfates hinzugerechnet.

Auf die Methode von MOSER und MAXYMIOWICZ, bei der Alkalichloride durch Abrauchen mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid statt mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt werden (vgl. die Arbeitsweise von MOSER und MARIAN bei der Überführung von Kaliumsulfat in Chlorid, S. 123), sei nur kurz hingewiesen.

V. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) Liegt das Kalium als Salz einer Säure vor, die durch Erhitzen mit Schwefelsäure beseitigt werden kann (z. B. als Kaliumcarbonat, -sulfid, -nitrat, -formiat, -acetat), so versetzt man die wäßrige Lösung mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure, dampft die Lösung ein und verfäht mit dem Abdampfungsrückstand wie oben beschrieben. Ein unnötiger Überschuß von Schwefelsäure ist zu vermeiden. Wurde zu wenig zugesetzt, so entweicht beim Erhitzen kein Schwefeltrioxyd. Man befeuchtet dann den Rückstand nochmals mit Schwefelsäure, verdampft und glüht wieder. Kleinere Mengen von Kaliumsalzen, bei denen durch Zersetzung mit Schwefelsäure keine starke Gasentwicklung auftritt, können im trockenen Zustand im Platintiegel unmittelbar vorsichtig mit Schwefelsäure behandelt werden, wenn der Tiegel hinreichend geräumig ist. Bei Kaliumbromid und Kaliumjodid sind Plattingefäße zu vermeiden.

b) Kaliumsalze von organischen Säuren, die sich nicht beim Eindampfen mit Schwefelsäure verflüchtigen, werden im Platintiegel durch andauerndes Erhitzen bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt. Das Erhitzen muß allmählich vor sich gehen, da die entweichenden Gase sonst etwas von der Substanz mitreißen können. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Außerdem ist zu beachten, daß das unter diesen Bedingungen durch Einwirkung der Kohle auf das Kaliumcarbonat neben Kohlenoxyd entstehende Kaliumoxyd Platin angreift. Den kohligen Rückstand erschöpft man vollständig mit Wasser, filtriert ab, wäscht aus, verascht das Filter nochmals vorsichtig und zieht die Asche wieder mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate säuert man in einem bedeckten Gefäß mit Schwefelsäure an, verjagt das freiwerdende Kohlendioxyd durch Erhitzen, dampft die erhaltene Lösung ein und verfäht mit ihr wie oben angegeben.

Bei dem von TREADWELL vorgeschlagenen Verfahren, organische Kaliumsalze mit konzentrierter Schwefelsäure zu zersetzen, tritt bei größeren Substanzmengen eine erhebliche Gasentwicklung auf, die unter Umständen zu Substanzverlusten führen kann. Es scheint daher besser, in diesen Fällen die Substanz zunächst in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter mit konzentrierter Schwefelsäure, nötigenfalls unter Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure, zu erwärmen, bis die Lösung farblos ist.

Bei kleineren Substanzmengen liefert die Methode genaue Ergebnisse. So verwendet sie EMICH für die *Mikrobestimmung* von Kalium in Tartraten (vgl. auch BENEDETTI-PICHLER). Die Arbeitsweise ist folgende: Man befeuchtet das feste Salz bzw. den Abdampfrückstand in einem gewogenen Platintiegel mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt zunächst vorsichtig nur den Deckel des schräg liegenden Tiegels. In dem Maße, in dem die dabei auftretende Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen nachläßt, rückt man die Flamme dem Tiegel immer näher und erhitzt schließlich auf schwache Rotglut, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Den Glührückstand führt man in der oben beschriebenen Weise durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat in Kaliumsulfat über.

c) Einige Angaben über die *Kaliummikrobestimmung* machen DWORZAK und FRIEDRICH-LIEBENBERG.

Literatur.

- BENEDETTI-PICHLER, A.: Fr. 64, 429 (1924).
 DUIN, C. F. VAN: Chem. Weekbl. 17, 283 (1920). — DWORZAK, R. und A. FRIEDRICH-LIEBENBERG: Mikrochim. A. 1, 168 (1937).
 EMICH, F.: M. 36, 433 (1915); Mikrochemisches Praktikum, S. 128. München 1931.
 HILLEBRAND, W. F. u. G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis, S. 518. New York 1929.
 KRÜSS, G. u. L. F. NILSON: B. 20, 1682 (1887).
 MITSCHERLICH, A.: J. pr. 83, 485 (1861). — MOSER, L. u. S. MARIAN: B. 59, 1335 (1926). — MOSER, L. u. W. MAXYMOWICZ: B. 60, 646 (1927). — MYLIUS, W.: Sprechsaal 63, 972 (1930); durch C. 102 I, 836 (1931).
 NOYES, A. A.: Ph. Ch. 36, 68 (1901).
 REMY, H. u. R. SIEGMUND: Fr. 93, 321 (1933).
 SCHOORL, N. u. I. M. KOLTHOFF: Chem. Weekbl. 17, 425 (1920); durch C. 91 IV, 496 (1920).
 TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. 2. Leipzig u. Wien 1923.

§ 2. Bestimmung als Kaliumchlorid.

KCl, Molekulargewicht 74,553.

Allgemeines.

Die Bestimmung erfolgt durch Eindampfen der Kaliumchloridlösung und Trocknen des Rückstandes. Die Menge des so erhaltenen Kaliumchlorides kann durch Wägung oder durch Chloridtitration ermittelt werden.

Eigenschaften des Kaliumchlorides. Farblose, luftbeständige, würfelförmige Krystalle, oft als trichterförmige Krystallskelette auftretend; nach Abscheidung aus wäßriger Lösung und Trocknen bei 140° beträgt der Wassergehalt noch 0,2%, bei 550° 0,06%; bei der Fällung des Kaliumchlorides mit Salzsäure sind die entsprechenden Zahlen 0,57% bzw. 0,08% (SMITH, STUBBLEFIELD und MIDDLETON). Schmelzpunkt 768°; Dichte bei 18° 1,989.

Beim Erhitzen Verknistern; bei 700° eben beginnende, bei 950° beträchtliche, bei 1150° sehr rasche Verflüchtigung, Siedepunkt 1416°. Die entweichenden Dämpfe reagieren sauer und die wäßrige Lösung der Schmelze zeigt alkalische Reaktion (JAEGER).

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 34,4 g, bei 100° 56,0 g. Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

In wäßriger Salzsäure lösen sich bei 25° nach HERZ folgende Mengen Kaliumchlorid:

g HCl in 100 cm ³ Lösung	0	2,06	3,72	5,80	7,64	11,86
g KCl in 100 cm ³ Lösung	31,85	27,95	25,19	21,38	18,45	12,97

In Alkohol-Wasser-Gemischen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Alkoholgehalt ab: es lösen sich bei 19,9° in 100 cm³ Alkohol von 25,07 Gew.-% 14,49 g, von 50,01 Gew.-% 4,284 g und von 75,03 Gew.-% 0,802 g. In 100 cm³ absolutem Alkohol lösen sich bei 18,5° 0,027 g.

100 cm³ Amylalkohol lösen in der Hitze etwa 0,005 g und 100 cm³ Isobutylalkohol (prim.) bei 20° etwa 0,003 g (GOOCH bzw. MOSER und SCHUTT; s. auch unter Lithium, S. 13).

In 100 g Aceton löst sich bei 25° weniger als 1 mg KCl, desgleichen in 99 g Aceton + 1 g Wasser; 97 g Aceton + 3 g Wasser lösen 0,011 g KCl, 95 g Aceton + 5 g Wasser lösen 0,023 g KCl (BROWN und REEDY).

Die Überführung von Kaliumchlorid in Kaliumcarbonat kann mit Hilfe von Oxalsäure erreicht werden. Man dampft dazu 3mal mit einer Lösung von Oxalsäure ein (auf 0,2 g Kaliumchlorid verwendet man jedesmal etwa 2 g Oxalsäure). Die überschüssige Oxalsäure wird durch leichtes Glühen entfernt; dabei zersetzt sich das Oxalat unter Bildung von Carbonat und Abscheidung von Kohlenstoff. Zur Beseitigung des letzteren befeuchtet man den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern Wasser, verdampft wieder, trocknet auf dem Sandbad und glüht 3 bis

5 Min. bis zur beginnenden hellen Rotglut. Diese letztere Behandlung wird 3mal wiederholt (TANANAJEW und LASARKEWITSCH). Es ist darauf zu achten, daß während des Erhitzens möglichst wenig Schwefeloxycle aus dem Leuchtgas aufgenommen werden.

Dieses Verfahren ist im Prinzip von ROSE angegeben worden; es wird auch bereits 1875 von R. FRESSENIUS erwähnt. Durch die Nachprüfung von TANANAJEW und LASARKEWITSCH sowie auch durch unsere eigenen Beobachtungen scheinen die von MURAWLEW erhobenen Bedenken erledigt. GINZBURG führt auf entsprechende Weise auch Nitrate in Chloride über.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Wäßrige Lösungen von Kaliumchlorid verdampft man in gewogener Platinschale oder im Platintiegel auf dem Wasserbad zur Trockne, wobei man die Ausscheidung größerer Krystalle, die leicht Wasser einschließen können, durch Rühren mit einem Platindraht verhindert. Nach Bedecken mit einem gut schließenden Platindeckel erhitzt man zunächst längere Zeit im Trockenschrank bei 130 bis 150° und dann vorsichtig bei langsam gesteigerter Temperatur im elektrischen Ofen oder über freier Flamme. Im letzteren Fall hält man den Brenner in fächernder Bewegung oder benutzt einen Pilzbrenner. *Der Boden der Schale darf nur schwach rotglühend werden.* Im elektrischen Ofen erhitzt man auf etwa 500°. Sobald kein Verknistern mehr wahrnehmbar ist, bringt man das Platinfäß, das während des Erhitzens stets gut bedeckt bleiben muß, in den Exsiccator, läßt erkalten und wägt.

Das Glühen ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen. Rasches Wägen ist zweckmäßig (vgl. Bem. II).

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Das Verfahren ist genau, wenn richtig bis zur Gewichtskonstanz geblüht und rasch gewogen wird (vgl. Bem. II).

II. Reinheit des gewogenen Kaliumchlorides. Waren, wie bei diesem Verfahren unbedingt erforderlich, sonstige nichtflüchtige Stoffe nicht zugegen, so ist der Niederschlag rein. Von den vor der Kaliumbestimmung nach den üblichen Methoden abgetrennten Kationen kann eine kleine Menge *Magnesium* zurückgeblieben sein. In diesem Fall ist wegen des stark hygroskopischen Charakters von Magnesiumchlorid der *Rückstand unter möglicher Vermeidung der Aufnahme von Feuchtigkeit zu wägen.* Der Glührückstand muß sich in Wasser klar lösen; die Lösung muß neutral reagieren. Bezüglich der Bestimmung kleiner unlöslicher Reste vgl. § 1, S. 124, Bem. II. Die klare Lösung des Rückstandes ist gegebenenfalls wie bei der Kaliumsulfatbestimmung auf Magnesium zu prüfen. Die gefundene Magnesiummenge ist von der Kaliumchloridauswage als $MgCl_2$ abzuziehen.

III. Hinsichtlich der Trockentemperatur vgl. die Angaben über Eigenschaften des Kaliumchlorides (S. 126). Das Trocknen bei etwa 150° ist demnach ungenügend. Um die nach dem Trocknen bei 550° zurückbleibenden etwa 0,07% Wasser aus dem Salz zu beseitigen, müßte nach SMITH, STUBBLEFIELD und MIDDLETON kurze Zeit über den Schmelzpunkt hinaus (auf etwa 900°) erhitzt werden (vgl. auch RICHARDS und STAHLER). Wegen der Flüchtigkeit des Kaliumchlorides (beginnend bei 700°!) ist dabei besondere Vorsicht geboten. Die Genannten verwenden in diesem Fall einen hohen Platintiegel, der während des Glühens in einer Platte aus Asbestpappe hängt und dessen Deckel durch Aufstellen eines Porzellantiegels mit Wasser gekühlt wird; das Wasser in dem Tiegel darf nicht einkochen.

LEVINŠ hat beobachtet, daß Kaliumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen auf dem TELLUR-Brenner 0,03 bis 0,07 % Schwefeltrioxyd aufnehmen kann.

IV. Sonstige Verfahren. Anstatt das Kaliumchlorid zu wägen, kann man seine Menge auch durch *Chloridtitration* ermitteln, was bei Reihenuntersuchungen eine erhebliche Zeitersparnis bedeutet.

V. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) *Kaliumsalze leicht flüchtiger oder leicht zersetzlicher Säuren* werden durch Abrauchen mit Salzsäure in Chlorid übergeführt. Hierbei ist zu beachten, daß Salpetersäure aus *Kaliumnitrat* nur durch wiederholtes Abrauchen vollständig beseitigt werden kann. Bei *Kaliumsulfat* muß die Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumchlorid entfernt oder nach einem der oben § 1, S. 123 angegebenen Verfahren durch Salzsäure ersetzt werden.

b) Um *Kaliumsiliciumfluorid* in Kaliumchlorid überzuführen, dampft man es im Platingefäß so oft mit Salzsäure ab, daß der Abdampfungsrückstand leicht und vollständig in Wasser löslich ist. Es genügt dazu nach STOLBA verdünnte Salzsäure (1 : 2). Von dieser ist jedesmal soviel zuzusetzen, daß sich in der Wärme alles Salz löst (s. auch HINDEN). Wie HINDEN feststellte, läßt sich *Kaliumfluorid* durch wiederholtes Abrauchen mit Ammoniumchlorid in Kaliumchlorid überführen.

c) Bezüglich der Überführung von *Kaliumsalzen organischer Säuren* in Chloride gilt das bei der Überführung derselben in Kaliumsulfat Angegebene (vgl. § 1, S. 125), nur sind zur Verhinderung der Aufnahme von Schwefeltrioxyd (vgl. Bem. III) die Flammgase beim Glühen möglichst fernzuhalten und fernerhin ist die Lösung des Glührückstandes mit Salzsäure einzudampfen und nach obiger Vorschrift zu behandeln.

Will man die Kohlendioxydentwicklung vermeiden, so dampft man den das Kalium als Carbonat enthaltenden Aschenauszug mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid ein. Beim gelinden Glühen bleibt das Kalium als Chlorid zurück, während Ammoniumcarbonat und überschüssiges Ammoniumchlorid entweichen.

Literatur.

- BROWN, M. H. u. J. H. REEDY: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 2, 304 (1930).
 DWORZAK, R. u. A. FRIEDRICH-LIEBENBERG: Mikrochim. A. 1, 168 (1937).
 FRESSENIUS, R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Bd. 2, S. 146. Braunschweig 1875.
 GINZBURG, S. A.: Betriebslab. 1933, Nr 5, 11; durch Brit. chem. Abstr. 1934 B, 1056. —
 GOOCH, F. A.: Chem. N. 55, 56 (1887).
 HERZ, W.: Z. anorg. Ch. 73, 274 (1912). — HILLEBRAND, W. F. u. G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. New York 1929. — HINDEN, F.: Fr. 45, 332 (1906).
 IEVINŠ, A.: Fr. 102, 412 (1935).
 JAEGER, F. M.: Z. anorg. Ch. 101, 185 (1917).
 MITSCHERLICH, A.: J. pr. 83, 485 (1861). — MOSEER, L. u. K. SCHUTT: M. 51, 32 (1929). —
 MURAWLEW, L. N.: Fr. 72, 15 (1927).
 RICHARDS, T. W. u. A. STAEHLER: Am. Soc. 29, 630 (1907). — ROSE, H. u. R. FINKENER: Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl. Leipzig 1871.
 SMITH, G. F., F. M. STUBBLEFIELD u. E. B. MIDDLETON: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 314 (1934). — STOLBA, F.: Fr. 20, 110 (1881).
 TANANAJEW, N. A.: Z. anorg. Ch. 154, 186 (1926). — TANANAJEW, N. A. u. N. A. LASARKEWITSCH: Fr. 81, 117 (1930).

§ 3. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumperchlorat.

KClO₄, Molekulargewicht 138,553.

Allgemeines.

Die Methode beruht darauf, daß das Kaliumperchlorat in Alkohol sehr wenig löslich ist im Gegensatz zu den meisten anderen Perchloraten. Sie ist daher besonders zu Trennungen geeignet. Die Menge des abgeschiedenen Kaliumperchlorates wird im allgemeinen durch Wägung ermittelt. In diesem Fall ist es unbedingt nötig, daß die Kaliumlösung sulfatfrei ist. Die maßanalytische Bestimmung erfolgt entweder unter Verwendung der Reduzierbarkeit des Perchlorat-Ions zu Chlor-Ion auf argentometrischem oder oxydimetrischem Wege oder mittels spezieller Titrationsverfahren.

Die Methode wurde zuerst von SÉRULLAS, später von SCHLÖSING empfohlen, dann von KRAUT, ORRMAN und KÜSEL nachgeprüft; sie fand aber erst in der von WENSE verbesserten und von CASPARI nachgeprüften Form Eingang in die analytische Praxis. Seitdem hat sie immer weitere Verbreitung gefunden und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen (s. Literaturverzeichnis, S. 140).

Eigenschaften des Kaliumperchlorates. Farblose, nicht hygroskopische, luftbeständige Krystalle; enthalten bei Abscheidung aus wäßriger Lösung noch etwas Wasser, das durch Trocknen bei 150° bis auf etwa 0,3% und erst bei 350° vollständig beseitigt wird (SMITH und ROSS; s. auch VAN VALKENBURGH und McDANIELS); rhombisch; Schmelzpunkt 610°, vorher schon Zersetzung; Dichte 2,53.

Beim Erhitzen auf über 411° Zersetzung unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Kaliumchlorid.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 0° 0,75 g, bei 20° 1,68 g, bei 100° 22,21 g; Lösung neutral.

In der mit konstantem Siedepunkt (203°) destillierenden 72,5%igen Perchlorsäure lösen sich bei 25° 3,7 mg, beim Siedepunkt annähernd 125 mg in 1 cm³ (SMITH und ROSS).

Für die Löslichkeit *in reinem und in Perchlorsäure enthaltendem Alkohol* bei Zimmertemperatur gelten nach HAGER und KERN folgende Werte, die praktisch mit den von WENSE gefundenen übereinstimmen.

Tabelle 1. Löslichkeit von Kaliumperchlorat in reinem und in Perchlorsäure enthaltendem Alkohol.

Alkohol- gehalt in Vol.-%	g Kaliumperchlorat in 100 cm ³ Lösungsmittel bei verschiedenem Perchlorsäuregehalt des letzteren (in Gew.-%)					
	0	0,2	0,3	0,75	1,0	1,5
98	0,0119	0,0024	—	—	—	—
96	0,0164	0,0034	—	0,0027	0,0024	0,0015
94	0,0219	0,0064	0,0059	—	0,0024	—

Außerdem finden sich Angaben über die Löslichkeit in Gemischen von Wasser und Alkohol bei PIERRAT sowie bei FLATT und bei VAN VALKENBURGH und McDANIELS und für Alkohol verschiedener Stärke mit wechselndem Gehalt an Perchlorsäure bei

Tabelle 2. Löslichkeit der Alkali- und Erdalkaliperchlorate in Wasser und organischen Lösungsmitteln, angegeben in Gramm Perchlorat in 100 g der bei 25° gesättigten Lösung.

Perchlorat von	Wasser	Methyl- alkohol D 0,78705	Alkohol D 0,78515	n-Butyl- alkohol D 0,8059	i-Butyl- alkohol D 0,7991	Äthyl- acetat D 0,8945	n-Propyl- alkohol D 0,7989	Aceton D 0,7852	Äthyläther D 0,7081
Kalium . .	2,02	0,105	0,012	0,0045	0,005	0,0015	0,010 ⁵	0,155	unlöslich
Natrium . .	67,70	33,93	12,82	1,33	0,78	8,80	4,66 ⁴	34,10	„
Ammonium	19,95	6,41 ¹	1,872	0,017	0,127	0,032	0,385 ³	2,21	„
Rubidium .	1,32	0,060	0,009	0,002	0,004	0,0016	0,006	0,095	„
Caesium . .	1,93	0,093	0,011 ²	0,006	0,007	unlöslich	0,006 ³	0,150	„
Lithium . .	37,385	64,57	60,28 ²	44,23	36,73	48,75 ⁸	51,22	57,72	53,21
Lithium (Trihydrat)	—	60,95	42,16 ²	21,40	18,85	26,35 ⁸	26,82	49,04	0,196
Magnesium	49,90	34,14	19,33	39,16	31,27	41,49 ⁸	42,33	30,015 ⁶	0,29
Calcium . .	65,35	70,36	62,44 ²	53,17	36,29	43,06	59,17	38,18	0,26
Strontium .	75,59	67,95	64,37 ²	53,16	43,78	52,10 ⁸	58,40	60,01	unlöslich
Barium . .	66,48	68,46	55,48 ²	36,78	35,99	53,04 ⁷	43,07	55,49	„

¹ D des Lösungsmittels 0,78735. — ² D des Lösungsmittels 0,78517. — ³ D des Lösungsmittels 0,7993. — ⁴ D des Lösungsmittels 0,8026. — ⁵ D des Lösungsmittels 0,8009. — ⁶ D des Lösungsmittels 0,7864. — ⁷ D des Lösungsmittels 0,8923. — ⁸ D des Lösungsmittels 0,89457.

THIN und CUMMING. Über die *Löslichkeitsverhältnisse der analytisch in Betracht kommenden Perchlorate in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln* gibt vorstehende Zusammenstellung von WILLÄRD und SMITH (b) Auskunft

Tabelle 3. Löslichkeit von Kaliumperchlorat, Natriumchlorid und Natriumsulfat in konzentrierten Lösungen von Natriumperchlorat.

Temperatur	Gelöstes Salz	g Salz in 100 cm ³ Wasser bei verschiedenem Natriumperchloratgehalt des letzteren		
		20%	30%	50%
20°	NaClO ₄	25,0	42,9	100,0
	NaCl	29,0	24,0	13,0
	Na ₂ SO ₄	10,5	8,0	4,0
	KClO ₄	0,435	0,373	0,434
25°	NaCl	29,0	24,2	13,0
	Na ₂ SO ₄	18,2	14,5	4,0
	KClO ₄	0,511	0,468	0,502

(Tabelle 2). Aus weiteren Versuchen von SMITH (b) über die Löslichkeit der Alkaliperchlorate in Gemischen verschiedener Alkohole mit Äthylacetat bei 25° geht hervor, daß die Perchlorate von Natrium und Lithium auch hierin weitgehend löslich sind; Ammoniumperchlorat löst sich einigermaßen, während sich von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumperchlorat zwischen 1 und 5 mg liegende Mengen in 100 g des Gemisches lösen (vgl. auch S. 135).

Über die *Löslichkeit* des Kaliumperchlorates sowie des Natriumchlorides und Natriumsulfates *in konzentrierten*

Lösungen von Natriumperchlorat macht D'ANS obenstehende Angaben (Tabelle 3).

Bei D'ANS finden sich auch weitere Literaturangaben über ähnliche Löslichkeitsverhältnisse.

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums als Kaliumperchlorat.

Arbeitsvorschrift¹. Entfernung des Sulfat-Ions. Das Sulfat-Ion wird in der Regel ausgefällt durch tropfenweisen Zusatz einer etwa 10%igen Bariumchloridlösung zur heißen 0,5 bis 1 n salzsauren Lösung². Der Überschuß an Fällungsmittel soll möglichst gering sein³. Nach einigem Stehen wird abfiltriert und das Filtrat unmittelbar zur Perchloratfällung verwendet. Das Volumen der Ausgangslösung soll etwa 40 bis 80 cm³ betragen und die Lösung soll so weit verdünnt bzw. die Einwage so gewählt werden, daß aus 100 cm³ nicht mehr als 2 g Bariumsulfat ausfallen [MORRIS (b)].

Bei diesem Verfahren tritt aus den bei der Bestimmung des Sulfat-Ions eingehend behandelten Gründen stets ein Verlust an Kalium-Ion durch Mitfällung mit dem Bariumsulfat ein, der indessen bei der angegebenen Fällungsweise gering ist, vielfach auch durch Fehlerkompensation ausgeglichen wird. Will man diese Verluste berücksichtigen, so kann man entweder eine empirisch bestimmte Korrektur anbringen⁴ oder das abfiltrierte Bariumsulfat veraschen, 10 Min. mit 50 cm³ schwach salzsaurem Wasser auskochen, abfiltrieren, einmal auswaschen und das Filtrat

¹ Da in der Mehrzahl der Fälle eine sulfathaltige Alkalilösung zur Kaliumbestimmung vorliegt und Sulfat-Ion wegen der Schwerlöslichkeit von Natriumsulfat in Alkohol unbedingt beseitigt werden muß, wenn Kaliumperchlorat als solches ausgewogen werden soll, ist bei dieser Vorschrift die Gegenwart von Sulfat berücksichtigt worden.

² Bei kleinerer Salzsäurekonzentration wird mehr Kaliumsalz mitgerissen.

³ Ein größerer Überschuß ist mit Ammoniumcarbonat zu fällen und das Ammoniumsalz danach vollständig zu beseitigen.

⁴ Diese wird je nach der Art, wie man das Sulfat-Ion ausfällt, verschieden sein. Auf tropfenweisen Zusatz der Bariumchloridlösung zur siedenden 0,5 n salzsauren Lösung gründet sich z. B. die *Vorschrift des VEREINS DEUTSCHER DÜNGERFABRIKANTEN in den „Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel“*, Braunschweig 1925, für die Anwendung der Perchloratmethode auf Kaliumsulfat. Es ist dort vorgeschrieben, nach dem Füllen mit Bariumchlorid 40 cm³ des Filtrates, entsprechend 0,6289 g des zu untersuchenden Salzes, mit 8 cm³ 20%iger Perchlorsäure zu fällen und dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat 0,3% zuzuzählen. Bei Kaliummagnesiumsulfat soll keine Korrektur vorgenommen werden. Nach HAGER und KERN ist obige Korrektur vielfach noch nicht ausreichend.

zur Hauptlösung geben [MORRIS (b)], oder auch eines der beschriebenen Verfahren zur Erzeugung eines ganz reinen Bariumsulfatniederschlags (JOHNSTON und ADAMS, HAHN¹) anwenden. Völlig vermieden wird der durch die Bariumsulfatfällung bedingte Fehler, wenn man eines der im § 1, S. 123 beschriebenen Verfahren zur Umwandlung des Kaliumsulfates in Kaliumchlorid benutzt, oder nach der Fällung in Anwesenheit von Sulfat-Ionen die Kaliumperchloratmenge aus dem Chlor- bzw. Perchloratgehalt des Niederschlags bestimmt (s. S. 138), falls man es nicht vorzieht, die Platinchloridmethode nach NEUBAUER-FINKENER anzuwenden.

Das Reagens. Berechnung der erforderlichen Perchlorsäuremenge. Reinheit des Reagenses. Die Menge der zur Fällung erforderlichen 20%igen Perchlorsäure (D 1,125) ergibt sich, falls nur Kaliumchlorid vorhanden ist, daraus, daß für 1 g KCl 1,35 g HClO₄ bzw. 6,74 g = 6 cm³ der 20%igen Perchlorsäure erforderlich sind. Man nimmt zur Fällung das 1¹/₂- bis 1³/₄fache der berechneten Menge.

Sind andere Kationen zugegen, so müssen sie ebenfalls in Perchlorate übergeführt werden. Die erforderliche Perchlorsäuremenge berechnet man in der Weise, daß man die gesamte Salzmenge als Natriumchlorid ansieht und noch ¹/₂mal mehr als die für dieses berechnete Menge (1,72 g HClO₄ = 8,6 g bzw. 7,7 cm³ 20%ige Säure für 1 g Natriumchlorid) zusetzt.

Das Reagens darf mit Bariumchlorid keine Abscheidung von Bariumsiliciumfluorid geben, auch muß sich der Abdampfrückstand von einigen Kubikzentimeter Reagens in etwa 96%igem Alkohol klar lösen (Abwesenheit von Kaliumperchlorat). Im Zweifelsfall empfiehlt es sich, die Brauchbarkeit der Perchlorsäure durch Ausführung einer Kaliumbestimmung mit reinem Kaliumchlorid, dem man etwas reines Natriumchlorid zusetzt, festzustellen (NEUBAUER).

Abscheidung des Kaliumperchlorates. Die wäßrige, sulfat- und ammoniumsalzfreie Lösung, welche, wenn nicht viele Fremdsalze zugegen sind (vgl. Bem. I), weitgehend verschiedene Kaliumchloridmengen (etwa 0,01 bis 1,8 g wurden auf diese Weise bestimmt) enthalten darf, dampft man in einer flachen Porzellschale², und zwar zweckmäßig in einer solchen mit dunkler Innenglasur („Kalischale“), bis auf etwa 20 cm³ ein und versetzt die noch warme Flüssigkeit mit der nach obigen Angaben berechneten Menge Perchlorsäure. Man dampft (wenn Natrium zugegen ist, unter gelegentlichem Umrühren) auf dem Wasserbad ein, bis alle Salzsäure sich verflüchtigt hat und weiße Nebel von Überchlorsäure auftreten. Es soll dann ein dicker Krystallbrei zurückbleiben. Hierauf wird mit etwas Wasser aufgenommen und nach Zugabe einer weiteren Menge von Perchlorsäure nochmals in gleicher Weise eingedampft. Um die letzten Reste Salzsäure ganz sicher zu beseitigen, kann man noch etwa 2mal einige Kubikzentimeter Wasser zugeben und wieder eindampfen. Der Abdampfungsrückstand wird, nachdem er völlig erkaltet ist, *sofort* mit 15 cm³ von mindestens 96%igem, 0,2% Perchlorsäure enthaltendem Alkohol übergossen und mit einem an einem Ende breitgedrückten Glasstab oder einem kleinen Pistill sorgfältig zerrieben³. Nach dem Absitzen des Kaliumperchlorates dekantiert man unter schwachem Absaugen durch einen bei 120 bis 130° getrockneten Glasfiltertiegel. Der Rückstand wird noch 2mal mit dem zur Extraktion verwendeten Alkohol zerrieben und dekantiert und zuletzt damit in den Tiegel gespült und ausgewaschen. Die anhaftende Perchlorsäure verdrängt man durch Nachwaschen mit möglichst wenig reinem 96%igem Alkohol.

¹ Hinsichtlich der Anwendung der letzteren Methode für die Kaliumbestimmung vgl. HAHN und OTTO. Über die Arbeitsweise von JOHNSTON und ADAMS vgl. die Bariumsulfatbestimmung im Kapitel über Sulfat bzw. Barium.

² Bei Verwendung von *Glasschalen* ist zu beachten, daß Perchlorsäure Glas angreift (GOOCH und BLAKE). Nach SMITH und ROSS (b) kann jedoch Pyrexglas ohne Bedenken benutzt werden. MORRIS arbeitet mit *Platin- oder Quarzschalen*, da ihm auch die „Kalischalen“ nicht ganz widerstandsfähig zu sein scheinen.

³ Die Zerkleinerung darf jedoch nicht so weit getrieben werden, daß das feine Pulver durch das Filter geht.

Die Gesamtmenge des verbrauchten Alkohols soll 70 cm³ nicht übersteigen. Häufig wird schon weniger genügen. Die etwa noch in der Schale verbliebenen Reste des Niederschlages bringt man nach dem Trocknen mit einem Pinsel in den Glástiegel. Der Tiegel mit dem Perchlorat wird bei 120 bis 130° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen. Das Filtrat läßt man zweckmäßig über Nacht stehen; sollte sich noch ein Niederschlag bilden, so ist er zu berücksichtigen.

Die *Weiterverarbeitung des Filtrates* durch Eindampfen, insbesondere das Erhitzen des Rückstandes über Wasserbadtemperatur hinaus, geschieht am sichersten erst nach Neutralisation der Perchlorsäure, da anderenfalls heftige Explosionen eintreten können (vgl. Fußnote 1, S. 133)!

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Liegen nur Alkalisalze vor, so liefert die Methode genaue Ergebnisse; aber auch bei Anwesenheit von Magnesium-, Calcium-, Barium-, Phosphat-Ionen in nicht zu großen Mengen sind die Werte gut. Im letzten Fall ist darauf zu achten, daß nicht zur Trockne eingedampft wird, da sonst die Ergebnisse zu hoch werden, und zwar um so mehr, je länger das bereits trockne Gemisch auf dem Wasserbad gestanden hat (s. auch Bem. VII). Trocknen des Eindampfrückstandes bei über 100° kann dann zu vollkommen falschen Zahlen führen. Der Grund liegt darin, daß die etwa sonst vorhandenen Salze (wie z. B. Natrium-, Magnesium-, Bariumperchlorat oder auch Phosphate) schwerer löslich in Alkohol werden oder infolge von Zersetzung schwerer lösliche Verbindungen bilden (s. Bem. VII). Enthält die Kaliumchloridlösung dagegen nur eine geringe Menge Fremdsalz, so kann man beim Abrauchen der Perchlorsäure auch über Wasserbadtemperatur hinausgehen und sogar bis zur Trockne eindampfen, wie es in verschiedenen Arbeitsvorschriften empfohlen wird (s. Bem. VIII; vgl. jedoch Fußnote 1 auf S. 134). Damit die Verunreinigung des Kaliumperchlorates durch andere Perchlorate möglichst gering ist, soll man auch von kaliumarmen Salzgemischen *nicht mehr als 0,5 g zur Analyse* einwiegen.

Es ist ganz besonders auf *völlige Entfernung der Salzsäure* zu achten, da anderenfalls auf Zusatz von Alkohol Bariumchlorid und unter Umständen auch Natriumchlorid ausfallen kann.

Das längere *Stehenlassen* des sirupartigen Rückstandes ist *unbedingt zu vermeiden*, da die durch die noch vorhandenen kleinen Mengen freier Perchlorsäure bedingte Wasseranziehung hinreicht, den Alkohol so zu verdünnen, daß das Kaliumperchlorat merklich löslich wird. Diese Wirkung zeigte sich sehr deutlich nach mehrstündigem Stehen.

Einige Ergebnisse der *Mikrobestimmung* von Kalium nach der Perchloratmethode (Auswaage 12 mg) finden sich bei GARTNER.

II. Reinheit des Niederschlages. SMITH und ROSS haben festgestellt, daß das aus Perchlorsäure auskrystallisierte Kaliumperchlorat einen zwar geringen aber merklichen Betrag der Säure okkludieren kann, der auch durch 30 Min. langes Trocknen bei 350° nicht vollständig zu entfernen ist: Bei 120° 2 Std. lang getrocknetes Kaliumperchlorat enthielt noch 1,4% HClO₄, nach weiterem 2 Std. langen Trocknen bei 250° 1,1%, nach 30 Min. langem Trocknen bei 350° 0,25%. Während reines Kaliumperchlorat durch Erhitzen bei 350° nicht unter Chloridbildung zersetzt wird, war in dem Perchlorsäure enthaltenden Salz nach dem Trocknen bei 250° oder bei 350° deutlich Chlorid nachweisbar. Daß sich dieser Gehalt an Perchlorsäure bei den üblichen Bestimmungsverfahren wenig bemerkbar macht, beruht auf einem Fehlerausgleich. Durch Lösen des einmal dekantierten Perchlorates in wenig heißem Wasser, Eindampfen der Lösung zur Trockne und nochmaliges Auswaschen — wie oben angegeben — läßt sich das Kaliumperchlorat in diesem Fall reinigen.

Etwaige Einschlüsse von Fremdsalzen können auf gleiche Weise entfernt werden, nur ist vor dem Eindampfen nochmals etwas Perchlorsäure zuzusetzen und dann nach obiger Vorschrift zu verfahren.

III. Zur Prüfung des Niederschlages auf eingeschlossene Perchlorsäure haben SMITH und ROSS die wäßrige Lösung mit 0,02 n Natronlauge in Gegenwart von Methylrot titriert. Außerdem haben sie das abgeschiedene Salz unter dem Mikroskop untersucht. Ein Gehalt des Niederschlages an Chlorid, Sulfat und Barium ist leicht festzustellen durch Prüfung je eines Drittels der wäßrigen Kaliumperchloratlösung mittels Silbernitrat- bzw. Bariumchloridlösung und verdünnter Schwefelsäure. Beim Einhalten obiger Arbeitsvorschrift wurden bei diesen Prüfungen keine Niederschläge erhalten.

IV. Hinsichtlich der Filtertiegel empfiehlt HERMANN sowohl für Kaliumperchlorat als auch für Kaliumplatinchlorid die Glastiegel I G3 von SCHOTT & GENOSSEN, Jena. Bei der Perchloratbestimmung beschickt er den Tiegel vor der Verwendung mit einer dünnen Schicht Kaliumperchlorat, die er gut mit Alkohol auswäscht. In gleicher Weise bereitet er auch Asbest-GOOCH-Tiegel vor.

SMITH und ROSS (b) haben beobachtet, daß Asbest-GOOCH-Tiegel weniger geeignet sind als Platinschwamm-Filtertiegel, wenn die zu filtrierenden Stoffe wasserlöslich und die Lösungen organischer Natur sind.

V. Waschflüssigkeit¹. Die durch die Löslichkeit in dem Waschkalkohol bedingten Verluste, die durch den vorgeschriebenen Zusatz an Perchlorsäure schon weitgehend herabgedrückt werden, sind praktisch belanglos, wenn man die vorgeschriebenen Mengenverhältnisse einhält. Von den zahlreichen Arbeiten, die sich mit der Frage der Waschflüssigkeit beschäftigen, erwähnen wir folgende:

HAGER und KERN haben auf Grund ihrer oben mitgeteilten Löslichkeitsbestimmungen vorgeschlagen, den Perchlorsäuregehalt des Alkohols auf 1 bis 1,5% zu erhöhen. Sie erreichen dies, ohne dem Alkohol dadurch zuviel Wasser zuzuführen, indem sie eine alkoholische Lösung der Perchlorsäure statt der wäßrigen als Zusatz verwenden. Zu ihrer Herstellung werden 28,6 g, das sind 17,1 cm³, der im Handel erhältlichen 70%igen Perchlorsäure (oder die entsprechende Menge der 20%igen Säure) in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft, bis kein weiteres Entweichen von Wasserdämpfen mehr beobachtet werden kann, und das Zurückbleibende wird mit Alkohol auf 100 cm³ gebracht. Der Säuregehalt wird titrimetrisch bestimmt. Der Wassergehalt der so erhaltenen Säure ist auf etwa 11% herabgesetzt. Als bestes Waschmittel empfehlen HAGER und KERN einen Perchlorsäure enthaltenden Alkohol, der mit Kaliumperchlorat gesättigt ist.

DAVIS sowie auch THIN und CUMMING verwenden eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Kaliumperchlorat in 95%igem Alkohol, während BAXTER und KOBAYASHI bei nahezu 0° mit absolutem Alkohol auswaschen, der 0,1% Perchlorsäure enthält und außerdem bei 0° mit Kaliumperchlorat gesättigt worden ist. Eine solche Lösung ist jedoch nur als Waschflüssigkeit zu verwenden, nachdem mit Perchlorsäure enthaltendem Alkohol die Hauptmenge der Fremdsalze beseitigt worden ist, worauf besonders GOOCH und BLAKE hingewiesen haben (s. auch BAXTER und KOBAYASHI (b)). GOOCH und BLAKE halten die übliche Waschflüssigkeit (97%igen Alkohol mit 0,12 bis 0,2% HClO₄) für vollkommen ausreichend, wenn das Volumen derselben so weit begrenzt wird, daß die Löslichkeit des Niederschlages nicht in Betracht kommt.

MORRIS (a) benutzt Alkohol von 98 Vol.-%*, dem er 1 cm³ 20%ige Perchlorsäure auf 100 cm³ (entsprechend 0,2% HClO₄) zusetzt und nimmt davon je 10 cm³ zum Dekantieren (im ganzen 30 bis 45 cm³). Das Auswaschen mit reinem Alkohol hält er beim Benutzen von Filtertiegel für unnötig.

¹ Bei der Wiedergewinnung des Alkohols aus der Waschflüssigkeit ebenso wie bei der Weiterverarbeitung des Filtrates können sich unter Umständen heftige Explosionen ereignen (z. B. bei hohem Perchlorsäuregehalt, also auch nach weitgehendem Eindampfen der Lösung, oder bei vorzeitigem Zusatz von Schwefelsäure für die Natriumbestimmung)! Sie sind wiederholt auf die Entstehung des sehr explosiven Äthylperchlorates zurückgeführt worden; nach MEYER und SPORMANN handelt es sich dabei jedoch um einen durch Alkohol begünstigten spontanen Zerfall der Säure. Nach MORRIS (b) lassen sich Mengen von etwa 100 cm³ 0,2% Perchlorsäure enthaltendem Alkohol ohne Gefahr zur Trockne dampfen. Um größere Mengen des Waschkalkohols in der ursprünglichen Konzentration gefahrlos wiederzugewinnen, setzt MORRIS vor der Destillation festes Natriumhydroxyd zu bis zur schwach alkalischen Reaktion. VÜRTHHEIM (a) neutralisiert die Lösung vor der Destillation mit Calciumoxyd und VAN KAMPEN und WESTENBERG (s. Na, § 4, S. 42) geben entsprechend bei der Weiterverarbeitung des Filtrates für die Natriumbestimmung etwas festes Magnesiumoxyd zu.

* Alkohol von 98 Vol.-% kann man leicht durch Mischen von 110 cm³ absolutem Alkohol von nicht weniger als 99,5 Vol.-% mit 100 cm³ 96%igem Alkohol erhalten.

VI. Bezüglich der Trockentemperatur sei auf S. 129 hingewiesen. Es ist praktisch gleichgültig, welche Temperatur zwischen 120° und 150° man wählt. Das von SMITH und ROSS benutzte Verfahren (einige Minuten bei 110°, 15 Min. bei 350° trocknen) hat nur dann Sinn, wenn alle sonstigen Fehlerquellen weitgehend ausgeschaltet sind. An Stelle eines berechneten Kaliumperchloratgewichtes von 0,28905 g erhielten die Genannten nach 3stündigem Trocknen bei 140 bis 150° 0,28965 g, nach 15 Min. langem Erhitzen auf 350° 0,28915 g, also nur geringe Unterschiede.

VII. Hinsichtlich des störenden Einflusses anderer Stoffe sei nochmals daran erinnert, daß *Sulfat- und Ammonium-Ionen* wegen der Schwerlöslichkeit der Sulfate und des Ammoniumperchlorates in Alkohol *keinesfalls zugegen sein dürfen* [bezüglich des Verhaltens von Kaliumsulfat vgl. DAVIS (b)]. Desgleichen sind *organische Substanzen zuvor unbedingt zu beseitigen*¹, und zwar am besten durch mehrmaliges Abrauchen mit Königswasser und nachfolgendes Eindampfen mit Salzsäure (KETT). Dagegen kann die Fällung in Anwesenheit der Kationen der *Eisen- und Erdalkaligruppe* ausgeführt werden (s. Bem. I). Es ist jedoch sowohl in Gegenwart von Magnesium- als auch von Eisen- und Aluminiumsalz besonders darauf zu achten, daß nicht alle Perchlorsäure abgeraucht und die Temperatur nicht wesentlich über 100° gesteigert wird, da sich andernfalls basische Salze bilden können oder ein Zerfall der Perchlorate eintreten kann. [Wie WILLARD und SMITH (a) festgestellt haben, beginnt das wasserfreie Magnesiumperchlorat bei etwas über 250° zu zerfallen unter Bildung von Magnesiumoxyd und -chlorid.]

Auch in *Phosphaten* kann man das Kalium nach der Perchloratmethode bestimmen, da die Phosphorsäure durch die Perchlorsäure in Freiheit gesetzt wird und in Alkohol löslich ist. Das 2malige Eindampfen mit Perchlorsäure darf dabei nicht versäumt werden; außerdem ist es für eine möglichst vollständige Abtrennung der Phosphorsäure günstig, etwa das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge Perchlorsäure anzuwenden (KREIDER). Das von KREIDER und später besonders von STEIN bei Gegenwart von Phosphat-Ion empfohlene Stehenlassen des Kaliumperchlorates mit überschüssiger Perchlorsäure vor der Alkoholbehandlung ist wegen der Neigung zur Wasseranziehung nicht unbedenklich. Bei Gegenwart von größeren Phosphatmengen dampft man am besten bis zur pastenartigen Konsistenz ein und behandelt den Rückstand mit 15 bis 20 cm³ 98- bis 100%igem Alkohol für jede Dekantation. Zuletzt wäscht man mit der üblichen Waschflüssigkeit. (Vgl. auch STEIN sowie SCHARRER und SCHORSTEIN, weiterhin LEPPER.)

Desgleichen können bei der Kaliumfällung *Borsäure* und *Weinsäure* zugegen sein; *Chromsäure* muß zuvor mit Salzsäure und Alkohol oder mit Formaldehyd zu Chromsalz reduziert werden. Der Bestimmung der Gesamtsumme der Alkalichloride müßte allerdings bei den Boraten, Chromaten und Phosphaten eine Abtrennung der fremden Ionen vorausgehen. Tartrate werden nach S. 128 in Chloride übergeführt; CARPENTER und MACK ziehen die Zersetzung mittels Salpetersäure vor.

VIII. Sonstige Arbeitsmethoden.

a) SCHOLL fällt die Sulfate bei etwa 1 n Salzsäurekonzentration mit einem möglichst geringen Überschuß an Bariumchlorid und läßt die Lösung danach noch 15 Min. sieden. Im übrigen unterscheidet sich seine Arbeitsweise nicht wesentlich von der obigen. Bei größeren Niederschlagsmengen empfiehlt er, nach der ersten Dekantation nochmals zu lösen und wieder einzudampfen.

YOE (a) läßt die Bariumsulfatfällung etwa 1 Std. stehen. Im übrigen ist seine Arbeitsweise ähnlich derjenigen von MORRIS (s. den folgenden Abschnitt b), auch in Gegenwart größerer Mengen von Natrium und Erdalkalichloriden und von Natriumphosphat.

¹ Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß unter Umständen beim Erhitzen organischer oder sonstiger oxydierbarer Stoffe in Gegenwart von Perchlorsäure oder auch Perchloraten über 100° hinaus Explosionen eintreten können (vgl. Fußnote 1, S. 133; s. hierüber insbesondere GM., System-Nummer 6: Chlor, S. 362f., ferner auch DEISS sowie KAHANE und DUMONT, s. Na., § 4, S. 44, HACKL sowie MEYER und SPORMANN, PETZOLD, auch NOYES und BRAY, KAHANE, BALKS und WEHRMANN).

b) Verfahren von MORRIS. Eine grundsätzlich etwas andere Ausführungsweise, bei der die störenden Salze zuvor weitgehend entfernt werden müssen und bei der daher nach dem Eindampfen mit Perchlorsäure höher erhitzt werden kann, hat MORRIS vorgeschlagen. Man dampft danach die Lösung 3mal mit Perchlorsäure ein, beim dritten Male praktisch zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit 10 cm³ des oben (Bem. V) angegebenen Waschalkohols, rührt gründlich mit einem flach gedrückten Glasstab um und läßt — falls Natrium zugegen ist unter gelegentlichem Umrühren — 10 Min. stehen. Dann filtriert man in einen Filtertiegel und wäscht, wenn nur Kalium vorhanden ist, sofort mit dem Waschalkohol aus. Bei *Gegenwart von Natrium* wird der Rückstand der ersten Dekantation einige Minuten im Luftbad erwärmt, um den Alkohol zu entfernen, in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft. Dann wird das Dekantieren wiederholt und der Rückstand mit den letzten 10 cm³ des Filtrates auf das Filter gebracht. Schließlich wird mit kleinen Mengen des Waschalkohols unter Zuhilfenahme einer Pipette völlig ausgewaschen. Der Tiegel wird bei 130 bis 150° 1 Std. erhitzt und nach 1stündigem Abkühlen im Exsiccator gewogen. Nach dem Wägen wird nochmals mit 2 bis 3 cm³ des Waschalkohols ausgewaschen und auf gleiche Weise getrocknet und wieder gewogen. Das Auswaschen, Trocknen und Wägen ist zu wiederholen, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Das Verfahren liefert sehr gute Ergebnisse; nach der wohl zutreffenden Ansicht von SMITH und ROSS beruht das aber zum Teil auf einem Fehlerausgleich.

c) Äthylacetat-Alkohol-Methode. SMITH und ROSS schlagen auf Grund der S. 129 angegebenen Löslichkeitsbestimmungen vor, die *Abtrennung des Kaliumperchlorates von Natrium- und Lithiumperchlorat* mittels Äthylacetates oder Gemischen desselben mit Äthylalkohol oder *n-Butylalkohol* auszuführen¹. Für die Kalium- (auch Rubidium- und Caesium-)bestimmung hat sich dabei reines Äthylacetat als das geeignetste Waschmittel erwiesen, weil damit am wenigsten von diesen Perchloraten gelöst wird. Von den Gemischen geben diejenigen mit absolutem Äthylalkohol (insbesondere 10 Vol.-% + 90 Vol.-% Acetat) die günstigsten Werte insofern, als die Löslichkeit des Kaliumperchlorates in ihnen nur gering, diejenige des Natriumperchlorates jedoch etwa doppelt so groß ist wie bei reinem Äthylacetat. Die geringste lösende Wirkung zeigen unter den Gemischen diejenigen von Äthylacetat mit *n-Butylalkohol*, und zwar sowohl für Kalium- als auch für Natriumperchlorat; dabei kann das Mischungsverhältnis offenbar weitgehend geändert werden.

Der verwendete *n-Butylalkohol* siedete mit einer Abweichung von 1° bei dem dem reinen Alkohol zukommenden Siedepunkt (116,4°); ein Entwässern durch Erhitzen am Rückflußkühler in Anwesenheit von metallischem Calcium ist nicht unbedingt erforderlich. Von *Äthylacetat* kann eine gute 99,7- bis 100%ige Handelsware verwendet werden; es ist leicht in gleichmäßigem Reinheitsgrad und mit guter Ausbeute aus billigen technischen Lieferungen herzustellen durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd am Rückflußkühler und Destillieren (Siedepunkt 77,15°).

Die Arbeitsweise von SMITH und ROSS ist folgende: Das von Ammoniumsalzen freie Gemisch der Alkalichloride wird in Wasser gelöst, die Lösung mit dem 2- bis 3fachen der äquivalenten Menge reiner Perchlorsäure (nicht weniger als 1 cm³ 60- bis 70%iger Säure) versetzt und auf einer heißen Platte in einem 150 cm³ fassenden Becherglas aus Pyrexglas zur Trockne verdampft. Gefäß und Inhalt müssen vollkommen trocken sein, etwa an den Wänden kondensierte Säuremengen, selbst die geringsten, müssen durch Erhitzen mit fächelnder Flamme beseitigt werden. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in möglichst wenig warmem Wasser (2 bis 3 cm³) und dampft die Lösung von neuem zur Trockne. In das abgekühlte Becherglas bringt man 10 bis 20 cm³ einer *Mischung gleicher Raumteile von n-Butylalkohol und Äthylacetat*, erhält die Flüssigkeit 2 bis 3 Min. bei Siedetemperatur, läßt

¹ Den Vorteil dieser Methode sehen sie außer in der geringen Löslichkeit des Kaliumperchlorates in diesen Flüssigkeiten in der Möglichkeit, den Gebrauch eines Perchlorsäure enthaltenden organischen Lösungsmittels zu vermeiden.

auf gewöhnliche Temperatur abkühlen und dekantiert durch einen gewogenen Filtertiegel. Der Rückstand wird dann 3mal durch Dekantation mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen, um die größte Menge der löslichen Perchlorate zu entfernen. Die Lösung in möglichst wenig heißem Wasser wird zur Trockne gedampft. Dann zieht man das Salz ein zweites Mal wie vorher mit 10 cm³ des Lösungsmittels aus, bringt es mit dessen Hilfe in den Tiegel und wäscht es 10- bis 15mal mit je 0,5 bis 1 cm³ des Gemisches aus. Das Fällungsglas wird getrocknet und hängen-gebliebene Teile des Niederschlages werden zur Hauptmenge gepinselt. Dann trocknet man Tiegel und Inhalt einige Minuten bei 110° und schließlich 15 Min. in der Muffel bei 350°. Filtrat und Waschflüssigkeit sollen insgesamt nur etwa 50 cm³ betragen. Bei Abwesenheit von Natriumperchlorat kann Lithiumperchlorat schon durch eine Extraktion vollständig von Kaliumperchlorat abgetrennt werden.

Bemerkungen. I. SMITH und ROSS haben eine *Genauigkeit* der Ergebnisse von 0,2% erhalten, wenn sie etwa gleiche Mengen der Alkalichloride (0,05 bis 0,2 g) auf die angegebene Weise trennten.

II. MILLER und TRAVES haben die *unmittelbare Anwendbarkeit* der Methode auf die Lösungen geprüft, die man bei dem *Aufschluß unlöslicher Silicate nach der Methode* von LAWRENCE SMITH (s. S. 122) erhält, d. h. auf Lösungen, die neben etwa 5 bis 100 mg Kaliumchlorid höchstens etwa 100 mg Natriumchlorid und außerdem vor allem etwa 1 g Calciumchlorid (CaCl₂ · 6H₂O) enthalten. Daneben können gegebenenfalls noch Spuren von Sulfat-Ion zugegen sein, die vor der Überführung der vorhandenen Salze in Perchlorate durch Zugabe eines geringen Überschusses von Bariumchlorid auszufällen sind. Aus der Löslichkeit von Calcium- und Bariumperchlorat in Äthylacetat und n-Butylalkohol (s. Tabelle 2, S. 129) ergibt sich die Brauchbarkeit der Methode auch für diesen Fall.

Im einzelnen ist über die *Arbeitsweise* von MILLER und TRAVES folgendes zu sagen: Der wäßrige Auszug des nach dem Aufschluß vorhandenen Sinterkuchens wird mit Salzsäure schwach angesäuert und danach bis zur Trockne eingedampft; die neutrale Lösung des Rückstandes (etwa 100 cm³) wird in einer Platinschale mit 2 cm³ einer 1%igen wäßrigen Lösung von Bariumchlorid versetzt, auf 10 cm³ eingengt und kalt durch ein kleines Filter filtriert; das Auswaschen des Bariumsulfatniederschlages geschieht mit kaltem Wasser. Nach Zugabe von 2- bis 3mal soviel Perchlorsäure wie zur quantitativen Überführung aller Chloride in Perchlorate erforderlich ist, wird nach der obigen Vorschrift von SMITH und ROSS gearbeitet. Abweichend von ihr wird nur die nach der Extraktion erhaltene Lösung von Natrium- und Calciumperchlorat durch ein Eintauchfilter (SCHOTT & GENOSSEN G4) abgesaugt und das Kaliumperchlorat schließlich in der zur Extraktion verwendeten kleinen Platinschale getrocknet und gewogen.

Die Abweichungen der *Ergebnisse* von MILLER und TRAVES von den gegebenen Werten betragen für 100,0 mg Kaliumchlorid + 0,2%, für 50,0 mg Kaliumchlorid etwa + 0,4% und für 5,0 mg Kaliumchlorid — 4 bis + 8%.

Die Ursache der Überwerte ist dabei in einer geringen lösenden Wirkung des Calciumchlorides auf das Bariumsulfat zu suchen; durch diese bleiben 0,4 bis 1 mg Bariumsulfat in Lösung und werden schließlich mit dem Kaliumperchlorat zusammen gewogen. Die Ausfällung des Sulfat-Ions nach der Extraktion der Hauptmenge des Calciumperchlorates ist jedoch auch unsicher wegen der dann auftretenden Adsorption von Kaliumperchlorat am Bariumsulfat. Da außerdem das Austreiben des Perchlorsäureüberschusses aus der Mischung der Perchlorate im vorliegenden Fall lästig ist und der an Calciumperchlorat reiche Auszug äußerst langsam filtriert, ziehen MILLER und TRAVES vor, das Kalium zunächst als *Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit* von der Hauptmenge des Calciums und von etwa vorhandenem Sulfat abzutrennen und die *Perchloratabscheidung in der Lösung dieses Niederschlages* auszuführen (s. § 5, S. 174). Die Beseitigung der Hauptmenge des Calciums aus dem trocknen Gemisch der Chloride mit Hilfe von wasserfreiem i-Amylalkohol bietet nach ihren Erfahrungen wegen der schlechten Filtrierbarkeit der alkoholischen Lösung keinen weiteren Vorteil.

Das *Prinzip der angewendeten Tripelnitritabscheidung* ist kurz das folgende: Die neutrale Chloridlösung wird mit dem Natrium-KobaltIII-nitrit-Reagens (über dessen Herstellung vgl. § 5, S. 175) versetzt und danach zur Trockne gedampft; nach dem Verrühren des Rückstandes

mit 1 n Essigsäure wird die Lösung mit Hilfe eines Eintauchfilters abgesaugt und der Niederschlag mit einer frisch gesättigten, filtrierten wäßrigen Lösung von Kalium-Natrium-Kobalt(III)-nitrit ausgewaschen. Das in diesem Fall mit einer geringen Menge Calcium verunreinigte Tripelnitrit wird mit dem Dreifachen der erforderlichen Menge Perchlorsäure in einer gewogenen Platinschale gelöst und in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist nach dieser Arbeitsweise etwa die gleiche wie bei der direkten Kaliumbestimmung, nur die Zahl der positiven Fehler ist geringer.

d) Weitere Vorschläge. Ein Vorschlag von SMITH (a), das in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung befindliche Perchlorat durch Zugabe eines verhältnismäßig großen Volumens von n-Butylalkohol, der 0,5 bis 1% Perchlorsäure enthält, gewissermaßen zu *fällen*, sei nur erwähnt.

Der von ATKINSON vorgeschlagene Ersatz des Alkohols durch *Methylalkohol*, wodurch auch in Gegenwart von Sulfaten brauchbare Werte erhalten werden sollten, führte, wie WATSON zeigte, nur infolge eines groben Fehlerausgleichs zu anscheinend richtigen Werten.

IX. Arbeitsweise in besonderen Fällen. Die Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen nach D'ANS geschieht ohne alles Eindampfen und unter Ersparung der Ausfällung des Sulfat-Ions durch *Fällen mit an Kaliumperchlorat nahezu gesättigter Natriumperchloratlösung*. Der durch die Löslichkeit des Kaliumperchlorates entstehende, empirisch zu ermittelnde Fehler wird rechnerisch berücksichtigt. Die der Arbeitsweise zugrunde liegenden Löslichkeitsbestimmungen sind S. 129 angeführt. Die Methode hat nur für die Technik Bedeutung.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Zur *Herstellung der Natriumperchloratlösung* werden etwa 16 g Kaliumperchlorat in 600 g Wasser bei 50° gelöst und dann 344,6 g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eingetragen. Man kühlt die Lösung auf *genau* 20° ab, läßt mindestens 2 Std. bei 20° stehen, filtriert das ausgeschiedene Kaliumperchlorat ab und verdünnt mit 50 cm³ Wasser. Die Temperatur der Lösung darf nicht längere Zeit hindurch weniger als 20° betragen.

Abscheidung und Bestimmung. Etwa 20 g Kalisalz werden in 25 cm³ etwa 25%iger Salzsäure gelöst; die Lösung wird auf 250 cm³ aufgefüllt. 50 cm³ der nach Vorschrift hergestellten Natriumperchloratlösung werden in einem 250 cm³ fassenden Becherglas in einem Thermostaten bei 20° (auf 0,1° genau eingestelltes Wasserbad) mittels eines Rührers mit 300 bis 400 Umdrehungen/Min. gerührt, während man 10 cm³ der 20° warmen abfiltrierten Kalisalzlösung aus einer Pipette zufließen läßt. Das Rühren wird noch 10 Min. fortgesetzt. Man filtriert den durch die Art der Fällung hinreichend sulfatfreien Niederschlag in einen Filtertiegel, saugt scharf ab, wäscht mit etwa 20 bis 30 cm³ 1% Perchlorsäure enthaltendem Alkohol aus und mit wenig reinem Alkohol nach, trocknet und wägt.

Durch Kaliumbestimmung in völlig reinem, sorgfältig getrocknetem Kaliumchlorid oder -sulfat bestimmt man für jede neue Natriumperchloratlösung empirisch den bei diesem Verfahren eintretenden Verlust und rechnet diesen den jeweils gefundenen Kaliumperchloratgewichten hinzu.

In den Beleganalysen von D'ANS beträgt der zuzurechnende Verlust rund 30 bis 80 mg bei Auswagen von etwa 1,2 bis 3 g. Er ist also recht beträchtlich. Trotzdem soll die *Genauigkeit* der Analysen auch in Gegenwart von Sulfat einige Promille bis etwa 0,5% betragen. Maßgebend für die Genauigkeit ist die Temperatureinstellung; ein Anstieg der Temperatur um 0,1° über 20° hinaus erhöht die Löslichkeit des Kaliumperchlorates bei der angegebenen Arbeitsweise um 0,8 mg.

In den Kalisalzen enthaltenes *Ammoniak* wird im wesentlichen durch Kochen mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches entfernt, was etwa 45 Min. dauert. Dem gleichfalls in Vorschlag gebrachten Verfahren, das Ammoniak nicht vorher zu entfernen sondern mitzufällen und dann nach dem Absaugen in einen Porzellanfiltertiegel durch Erhitzen auf 380 bis 450° zu vertreiben, steht doch wohl die Explosionsgefahr, auf die D'ANS auch hinweist, entgegen. Die Arbeitsweise von D'ANS wurde im Prinzip schon von CROTOGINO angewendet.

B. Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach dem Perchloratverfahren.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Kaliums auf Grund der Perchloratfällung bieten sich verschiedene Möglichkeiten: verhältnismäßig am häufigsten wurde die *Reduzierbarkeit des Perchlorat-Ions zu Chlor-Ion* verwendet; *Fällungsmethoden* haben JANDER und PFUNDT sowie BOLLIGER vorgeschlagen.

1. Reduktionsmethoden. *Nach der Reduktion des Perchlorat-Ions zu Chlor-Ion ist entweder die Menge des gebildeten Chlorides argentometrisch zu titrieren oder der Überschuß des in bekannter Menge zugesetzten Reduktionsmittels oxydimetrisch zu bestimmen.*

Die Reduktion geschieht am einfachsten durch Schmelzen des Kaliumperchlorates mit etwa der 10fachen Menge chloridfreier Soda (FÖRSTER; KLING und LASSIEUR; STRECKER und JUNGCK). Der Zerfall in Kaliumchlorid und Sauerstoff ist unter diesen Bedingungen in kurzer Zeit vollständig (bei 0,7 g KClO_4 in etwa 10 Min.). Man kann die Reduktion des Perchlorates noch begünstigen durch einen von STRECKER und JUNGCK empfohlenen Zusatz von Hydraziniumsulfat; von letzterem verwendet man die doppelte, von der Soda die vierfache Menge des vorhandenen Kaliumperchlorates. Im Laboratorium FRESSEUS ist auf diese Weise bei Verwendung von 0,7 g Kaliumperchlorat eine Genauigkeit der Chlorbestimmung von einigen Zehntelpromillen erzielt worden. Ein Zusatz von Kaliumnitrat anstatt des Hydraziniumsulfates (STRECKER und JUNGCK) ist unzweckmäßig; außerdem ist darauf zu achten, daß eine Soda-Salpeter-Schmelze nicht im Platintiegel ausgeführt werden darf. WILLIAMS führt die Schmelze mit Natriumhydroxyd aus.

Nach dem Lösen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Schmelze und Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure wird das Chlorid nach VOLHARD titriert.

ROTHMUND hat zuerst eine genaue Vorschrift für die Reduktion mit TitanIII-salzlösung gegeben, die danach auch von STRECKER und JUNGCK, SPITALSKY und JOFA und von ROSENBERG, in anderer Form auch von KNECHT und HIBBERT angewendet worden ist (vgl. auch WILLIAMS). Bei nachfolgender Chlortitration ist natürlich TitanIII-sulfatlösung anzuwenden, während bei der oxydimetrischen Titration auch mit TitanIII-chloridlösung gearbeitet werden kann.

Arbeitsvorschrift (nach SPITALSKY und JOFA). Die Lösung von etwa 0,1 g Kaliumperchlorat in 40 cm³ Wasser wird mit 20 bis 60 cm³ Schwefelsäure (1:4) in einen größeren Rundkolben gebracht. Durch dessen Gummistopfen führen ein Ein- und ein Ableitungsrohr für Kohlendioxyd. Durch 15 Min. langes Einleiten von Kohlendioxyd wird die Luft aus Lösung und Kolben verdrängt und ohne Abstellen des Gasstromes durch das kurze Rohr (am besten unter Lüften des Stopfens) eingestellte etwa 0,2 n TitanIII-chloridlösung in 40- bis 60%igem Überschuß über die erforderliche Menge zugesetzt. Nach Aufsetzen eines etwa $\frac{3}{4}$ m langen, zur Kondensation des Wasserdampfes dienenden Rohres auf das kurze Ableitungsrohr wird die Lösung 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Std. bei beständigem langsamen Durchleiten von Kohlendioxyd gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit 200 bis 250 cm³ ausgekochtem und unter Durchleiten von Kohlendioxyd abgekühltem Wasser verdünnt (zur Vermeidung der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Chlor-Ion) und der TitanIII-chloridüberschuß mit etwa 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. SPITALSKY und JOFA haben die eingewogenen Kaliumperchloratmengen auf $-0,3$ bis $+0,2\%$ wiedergefunden. Unsere Nachprüfung der Arbeitsmethode ergab, daß auf die angegebene Weise brauchbare Ergebnisse zu erhalten sind, daß es dazu jedoch besonders wichtig ist, auf einen genügenden Überschuß an Titansalzlösung und eine genügend hohe Schwefelsäurekonzentration zu achten, weil dadurch die an sich träge verlaufende Reaktion zwischen Perchlorat-Ion und TitanIII-salzlösung beschleunigt wird. Anderenfalls

bekommt man beträchtliche negative Fehler. Es ist infolgedessen nur von Vorteil, wenn die während des Kochens vorhandene Schwefelsäurekonzentration bei obiger Arbeitsweise auf 25 bis 50 Gew.-% erhöht und dafür entsprechend weniger Wasser zugesetzt wird (s. auch WILLIAMS sowie ROSENBERG), desgleichen ist die Titansalzlösung eher konzentrierter als verdünnter zu wählen.

II. Die TitanIII-chloridlösung ist am einfachsten aus der käuflichen 20%igen TitanIII-chloridlösung herzustellen. Die Normalität der Maßflüssigkeit an Salzsäure soll etwa gleich dem Zehnfachen derjenigen an TitanIII-salz sein.

III. Sonstige Arbeitsvorschriften. a) Anstatt den TitanIII-chloridüberschuß mit Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen, kann man ihn auch mit 0,1 n *EisenIII-salzlösung* titrieren unter Verwendung einer genügenden Menge (etwa 5 cm³ 10%iger) Ammoniumrhodanidlösung als Indicator.

b) Nach ROTHMUND versetzt man eine Lösung von etwa 0,1 g Kaliumperchlorat mit einem 100%igen Überschuß von 0,5 n TitanIII-sulfatlösung, die nicht genau eingestellt zu werden braucht. Die Schwefelsäurekonzentration beträgt während der Umsetzung 30 bis 40 Gew.-%. Nach 1stündigem Kochen unter Durchleiten von Kohlendioxyd und Abkühlen der Lösung wird das überschüssige TitanIII-salz mit Kaliumpermanganat oxydiert und danach *das entstandene Chlor-Ion nach VOLHARD titriert*. ROTHMUND hat die eingewogenen Kaliumperchloratmengen auf einige Promille genau wiedergefunden. In ähnlicher Weise arbeitet TOMULA.

c) Eine wesentlich andere Arbeitsweise wenden KNECHT und HIBBERT an. 0,1 g Kaliumperchlorat wird in 10 cm³ gesättigter Oxalsäurelösung aufgelöst. Danach werden 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und 10 cm³ eingestellte 20%ige TitanIII-chloridlösung zugesetzt. Bereits nach 5 Min. langem Stehen ist die Umsetzung beendet. Man kühlt die Lösung ab und füllt sie auf 100 cm³ genau auf. Von dieser Lösung werden 10 cm³ mit 0,05 n Eisenalaunlösung in Gegenwart von Ammoniumrhodanid als Indicator titriert. Die Einstellung der Titanlösung erfolgt durch einen auf gleiche Weise ausgeführten Blindversuch: 15 cm³ TitanIII-chloridlösung werden nach Zusatz von 10 cm³ gesättigter Oxalsäurelösung und 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure auf 100 cm³ aufgefüllt; von dieser Lösung werden 10 cm³ mit obiger Eisenalaunlösung titriert.

2. Fällungsmethoden. a) JANDER und PFUNDT verwenden unmittelbar die Fällung des Kalium-Ions mit Natriumperchloratlösung zur konduktometrischen Titration des Kaliums. Die Bestimmung ist bei 0° auszuführen. Bei Anwesenheit von Fremdsalzen ergeben sich nach neueren Untersuchungen schwankende Werte (EBERT). Sulfat- und Phosphat-Ionen stören nicht. Die Titration wird mit 6 bis 8 n Natriumperchloratlösung ausgeführt, die konduktometrisch eingestellt wird mittels 1,5 g analysereinen Kaliumchlorides; der Knick der Titrationskurven tritt in diesem Fall nach Zusatz von etwa 3 cm³ Titrierlösung auf. Die für eine Bestimmung verwendete Kaliummenge muß innerhalb von $\pm 15\%$ der zur Einstellung verbrauchten Reagensmenge äquivalent sein, da bei größeren Unterschieden nicht mehr mit genügender Proportionalität zwischen Kaliummenge und Reagensverbrauch gerechnet werden kann. Während der Titration wird die Lösung dauernd mit einem mechanisch getriebenen Rührer durchgemischt. Da diese Kaliumbestimmung eine rein empirische ist, muß bei Einstellung und Titration stets gleichmäßig gearbeitet werden, insbesondere ist die Leitfähigkeitsmessung stets 2 Min. nach Zusatz der Natriumperchloratlösung auszuführen. Die Genauigkeit der Ergebnisse von JANDER und PFUNDT ist durchschnittlich 1% bei Mengen von etwa 1,5 g KCl.

b) Die von BOLLIGER besonders für die *Mikrobestimmung* des Kaliums in biologischem Material vorgeschlagene Methode beruht auf der Ausfällung des Perchlorat-Ions mittels eines Überschusses von Methylenblau¹ und der *Rücktitration* des letzteren *mit Hilfe von Pikrinsäure*. Das Methylenblauerchlorat und in stärkerem Maße noch das Methylenblaupikrat sind in Chloroform löslich und können daher durch Ausschütteln mit diesem aus der Lösung beseitigt werden, während Methylenblauchlorid und Pikrinsäure in der wäßrigen Schicht bleiben. Man versetzt die möglichst konzentrierte Lösung des Kaliumperchlorates mit einem gemessenen Überschuß von Methylenblaulösung, entfernt das gebildete Methylenblauerchlorat mit Chloroform und titriert das im Überschuß vorhandene Methylenblau mit Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt unter wiederholtem Ausschütteln mit Chloroform aus (vgl. hierzu § 8, S. 233f.).

¹ Nach K. A. HOFMANN, HARTMANN und U. HOFMANN lösen sich in 100 cm³ Wasser bei 17,5 bis 18° 7,66 mg Methylenblauerchlorat.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Eine 0,01 n Methylenblaulösung erhält man durch Lösen von 3,74 g Methylenblau „MERCK“ chem. rein (chlorzinkfrei) auf 1 l. Die von BOLLIGER (a) vorgeschlagene Einstellung durch Titration mit Silbernitratlösung nach dem Ausfällen des Methylenblaus mit einem größeren Überschuß von Kaliumperchlorat hat zur Voraussetzung, daß das angewendete Methylenblaulorid nur die theoretische Menge an Chlor-Ionen enthält. Im Laboratorium FRESSENIUS ist auf diese Weise keine zuverlässige Einstellung erhalten worden¹. Sicherer ist es, Pikrinsäure als Ursubstanz zu verwenden und die Einstellung auf gleiche Weise auszuführen wie die Titration bei der Kaliumbestimmung; auch in diesem Fall sollen 0,3 cm³ 20%ige Dinatriumhydrophosphatlösung zugesetzt werden.

0,001 n Methylenblaulösung erhält man durch genaues Verdünnen der 0,01 n Lösung oder durch direkte Einwage und Einstellung gegen 0,001 n Pikrinsäurelösung. Zur Herstellung der 0,001 n Pikrinsäurelösung kristallisierten wir Pikrinsäure aus Wasser um und wogen das an der Luft getrocknete Präparat genau ein (0,2291 g/l).

Der Titer beider Lösungen bleibt nach BOLLIGER mindestens 2 Wochen konstant.

Abscheidung und Bestimmung. Bei Kaliumperchloratmengen bis zu etwa 1 mg wird die konzentrierte wäßrige Lösung unmittelbar in einen zylindrischen Scheidetrichter gespült, in dem sich bereits einige Kubikzentimeter Chloroform befinden. Man gibt dazu einen gemessenen Überschuß von 0,001 n Methylenblaulösung und als Puffer 0,3 cm³ einer etwa 20%igen Dinatriumhydrophosphatlösung. Das so gebildete Methylenblauerchlorat schüttelt man — ohne seine Krystallisation abzuwarten — mit etwa dem 3fachen Volumen Chloroform wiederholt gut aus. Die Konzentration der zurückbleibenden Lösung an Methylenblau soll etwa 0,0005 n sein. Danach wird das überschüssige Methylenblau mit 0,001 n Pikrinsäurelösung unter mehrfacher Ausschütteln des gebildeten grünen Methylenblaupikrates mit Chloroform so weit titriert, daß die wäßrige Schicht möglichst farblos ist, oder wohl besser mit einem Überschuß von Pikrinsäurelösung versetzt und mit weiterer Methylenblaulösung auf Auftreten der Blaufärbung titriert (vgl. die Bestimmung des Kaliumpikrates § 8, S. 233). Der Endpunkt kann nach BOLLIGER auf 0,01 bis 0,02 cm³ 0,001 n Lösung festgelegt werden.

Bei Mengen von über 1 mg Kaliumperchlorat empfiehlt BOLLIGER, das Methylenblauerchlorat durch Zusatz von 0,01 oder 0,02 n Methylenblaulösung in geringem Überschuß zu fällen und nach mehrstündigem Stehen bei niedriger Temperatur in fester Form durch Zentrifugieren oder Filtrieren abzutrennen. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit möglichst wenig kaltem Wasser (das Filtrat soll insgesamt etwa 20 cm³ betragen) ist der in Lösung gebliebene Rest des Methylenblauerchlorates durch etwa 4maliges gründliches Ausschütteln mit etwa dem 2fachen Volumen Chloroform zu beseitigen und danach der Methylenblauüberschuß nach der angegebenen Vorschrift mit Pikrinsäurelösung zu titrieren. Bei Mengen von über 10 mg Kaliumperchlorat kann das Ausschütteln des Methylenblauerchloratrestes nach der Filtration auch unterbleiben.

Bemerkungen. Mengen von 0,025 mg Kaliumperchlorat konnten nach dieser Methode auf 5% wiedergefunden werden. Bei 0,1 bis 1 mg betrug der Fehler 1 bis 2% [BOLLIGER (a)].

Im Laboratorium FRESSENIUS sind mit dieser Methode folgende recht befriedigende Ergebnisse erhalten worden: 0,416 mg Kaliumperchlorat ergaben bei der Fällung mit 12,96 cm³ 0,001 n Methylenblaulösung und Titration mit 0,001 n Pikrinsäurelösung 0,422 und 0,410 mg Kaliumperchlorat, d. h. Abweichungen von $\pm 1,3\%$. Bei einem Versuch mit 20,60 mg Kaliumperchlorat, bei dem mit 16,55 cm³ 0,01 n Methylenblaulösung gefällt und danach mit 0,001 n Pikrinsäurelösung titriert wurde, fanden wir 20,44 mg, d. h. — 0,8%. Dabei ist wahrscheinlich die Grenze der Genauigkeit bei diesen Versuchen noch nicht erreicht worden.

BOLLIGER und DAY verwenden eine ähnliche Methode zur Bestimmung von Kalium im Harn.

Literatur.

D'ANS, J.: *Angew. Ch.* **47**, 583 (1934). — ATKINSON, H.: *Analyst* **46**, 354 (1921). — AUMANN, C.: (a) *L. V. St.* **60**, 231 (1904); (b) **62**, 213 (1905).

BALKS, R. u. O. WEHRMANN: *Bodenkunde Pflanzenernähr.* **11** (56), 253 (1933). — BAXTER, G. P. u. M. KOBAYASHI: (a) *Am. Soc.* **39**, 249 (1917); (b) **42**, 735 (1920). — BAXTER, G. P. u. F. E. RUPERT: *Am. Soc.* **42**, 2046 (1920). — BERTRAND, G.: *Ann. Sci. agronom. Franç.* **46**, 1 (1929); durch *C.* **100 I**, 2561 (1929). — BOLLIGER, A.: (a) *Fr.* **94**, 403 (1933); (b) *Pr. Roy. Soc. New South Wales* **67**, 411 (1933); durch *Fr.* **105**, 45 (1936); (c) *J. Pr. Austr. chem. Inst.* **2**, 312 (1935). — BOLLIGER, A. u. E. M. DAY: *Austr. J. exp. Biol. med. Sci.* **6**, 91 (1929); durch *C.* **100 II**, 2803 (1929).

CALZOLARI: *Acc. Sci. med. Ferrara* **85**, 150 (1911); durch SMITH a. a. O. (a). — CARPENTER, D. C. u. G. L. MACK: *Am. Soc.* **56**, 311 (1934). — CASPARI, R.: *Angew. Ch.* **7**, 68 (1893). — CROGGINO, F.: *Kali* **1914**, Nr 14, 332; **1916**, Nr 10, 262; durch BERL-LUNGE, Bd. 2, S. 851. Berlin 1932 sowie *Ch. Z.* **41**, 132 (1917) und *Ch. Z. Chem. techn. Übersicht* **41**, 215 (1917).

¹ Wie I. M. KOLTHOFF angibt, haben W. M. CLARK, B. COHEN und H. D. GIBBS festgestellt [Publ. Health Rep. **40**, 1131 (1925)], daß Methylenblau auch nach wiederholtem Umkrystallisieren noch einen Überschuß von Chlor enthält. Vgl. I. M. KOLTHOFF: *Die Maßanalyse*, 2. Aufl., Bd. 1, S. 87. Berlin 1930.

- DALSGAARD, A. T.: Dansk. Tidsskr. Farm. 2, 257 (1928); durch C. 99 II, 2269 (1928) u. Brit. chem. Abstr. 1928 A, 1205. — DAVIS, W. A.: (a) J. agric. Sci. 5, 52 (1912); vgl. Fr. 57, 480 (1918); (b) Soc. 107, 1678 (1915); durch C. 87 I, 241 (1916). — DEISS, E.: Fr. 107, 8 (1936).
 EBERT, A.: Diss. Greifswald 1937.
 FLATT, R.: Diss. Zürich 1923; durch F. P. TREADWELL: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 14. Aufl., Bd. I. Leipzig u. Wien 1930. — FOERSTER, M.: Ann. Chim. anal. [2] 13, 257 (1931). — FÖRSTER, O.: Ch. Z. 22, 357 (1898).
 GARTNER, E.: M. 41, 494 (1920). — GOOCH, F. A. u. G. R. BLAKE: Am. J. Sci. [4] 44, 381 (1917); durch C. 89 I, 1068 (1918).
 HACKL, O.: Fr. 107, 385 (1936). — HAGER, G. u. J. KERN: L. V. St. 87, 365 (1915). — HAHN, F. L. u. R. OTTO: B. 55, 3434 (1922). — HERMANN: s. BERL-LUNGE, Bd. 2, S. 848. Berlin 1932. — HIBBARD, P. L.: Ind. eng. Chem. 9, 504 (1917). — HOFMANN, K. A., FR. HARTMANN u. U. HOFMANN: B. 58, 2748 (1925).
 JANDER, G. u. O. PFUNDT: (a) Fr. 71, 417 (1927); (b) Ch. Fabr. 1, 435, 446 (1928); (c) „Die chemische Analyse“, Bd. 26: Leitfähigkeitstitrationsen und Leitfähigkeitsmessungen. 2. Aufl. Stuttgart 1934.
 KAHANE, E.: Fr. 111, 14 (1937). — KEITT, T. E.: Ind. eng. Chem. 12, 276 (1920). — KLING, A. u. A. LASSIEUR: Ann. Falsific. 7, 410 (1914); durch C. 86 II, 1317 (1915). — KNECHT, E. u. E. HIBBERT: New Reduction Methods in Volumetric Analysis, S. 25 u. 84. London 1925. — KRAUT, K., L. ORRMAN u. W. KÜSEL: Fr. 14, 152 (1875). — KREIDER, D. A.: Z. anorg. Ch. 9, 342 (1895).
 LENGLEN, M. u. MILHIET: Ann. Falsific. 26, 469 (1933). — LEPPER, W.: Fr. 108, 1 (1937).
 MEYER, J. u. W. SPORMANN: Fr. 107, 387 (1936). — MILLER, CH. C. u. F. TRAVES: Soc. 1396, 1390. — MORRIS, R. L.: (a) Analyst 45, 349 (1920); (b) 48, 250 (1923).
 NEUBAUER, H.: E. ABDERHALDEN'S Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil 3, Heft 3: Analyse der Düngemittel, S. 533. Berlin u. Wien 1925. — NOYES, A. A. u. W. C. BRAY: A System of Qualitative Analysis of the Rare Elements, S. 259 u. 285. New York 1927.
 PETZOLD, FR.: Ch. Fabr. 10, 302 (1937). — PFUNDT, O.: Fr. 73, 439 (1928). — PIERRAT, M.: C. r. 172, 1041 (1921). — PILZ, F.: Z. landw. Vers.-Wes. Österr. 18, 77 (1915); durch C. 86 II, 365 (1915). — POPP: L. V. St. 115, 20 (1933).
 ROSENBERG, A.: Fr. 90, 103 (1932). — ROTHMUND, V.: Z. anorg. Ch. 62, 108 (1909).
 SCHARER, K. u. H. SCHORSTEIN: L. V. St. 123, 227 (1935). — SCHENKE, V.: L. V. St. 68, 61 (1908). — SCHENKE, V. u. P. KRÜGER: L. V. St. 67, 145 (1907). — SCHLÖSING, TH.: C. r. 73, 1269 (1871). — SCHOLL, CL.: Am. Soc. 36, 2085 (1914). — SCHULZE, B.: L. V. St. 88, 397 (1916). — SEMICHON, L., M. FLANZY u. M. LAMAZOU-BETBEDER: Ann. Falsific. 23, 517 (1930). — SÉRULLAS, M.: A. Ch. [2] 46, 294 (1831) u. Ann. Phys. 22, 292. — SHIVER, F. S.: (a) Am. Soc. 21, 33 (1898); durch C. 70 I, 638 (1899); (b) Chem. N. 79, 269 (1899). — SMITH, G. FR.: (a) Am. Soc. 45, 2072 (1923); (b) 47, 762 (1925). — SMITH, G. FR. u. J. E. ROSS: (a) Am. Soc. 47, 774 (1925); (b) 47, 1020 (1925). — SPITALSKY, E. u. S. JOFA: Z. anorg. Ch. 169, 309 (1928). — STEIN, A.: Angew. Ch. 42, 179 (1929). — STRECKER, W. u. A. JUNGCK: Fr. 63, 161 (1923). — STRIGEL, A. u. J. DODT: L. V. St. 78, 179 (1912).
 THIN, R. G. u. A. CH. CUMMING: Soc. 107, 361 (1915); durch C. 86 I, 1386 (1915). — THÜRMER, A.: Ch. Z. 100, 974 (1928). — TOMULA, E. S.: Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] 29, Nr 21 (1927); durch C. 93 II, 1738 (1927).
 VALKENBURGH, H. B. VAN u. W. B. McDANIELS: J. Colo.-Wyo. Acad. Sci. 1, Nr 2, 44 (1930); durch Chem. Abstr. 26, 3454 (1932). — VAUBEL, W.: (a) Z. öffentl. Ch. 20, 426 (1914); (b) 21, 1 (1915). — VEREIN DEUTSCHER DÜNGERFABRIKANTEN: Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Braunschweig 1925. — VÜRTHEIM, A.: (a) Chem. Weekbl. 15, 581 (1918); durch C. 89 II, 558 (1918); (b) Chem. Weekbl. 22, 138 (1925); durch C. 96 I, 2251 (1925).
 WATSON, S. J.: Analyst 47, 285 (1922). — WENSE, W.: (a) Angew. Ch. 5, 691 (1891); (b) 6, 233 (1892). — WILLARD, H. W. u. G. FR. SMITH: (a) Am. Soc. 44, 2255 (1922); (b) 45, 293 (1923). — WILLIAMS, J. G.: Chem. N. 119, 8 (1919).
 YOE, J. H.: (a) Ann. Chim. anal. [2] 7, 193 (1925); (b) [2] 8, 1 (1926).

§ 4. Bestimmung durch Abscheidung als Kalium-PlatinIV-chlorid.

K_2PtCl_6 , Molekulargewicht 486,16.

Allgemeines.

Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit des Kaliumplatinchlorides in Alkohol. Die entsprechenden Verbindungen von Rubidium und Caesium verhalten sich ebenso wie das Kaliumsalz. Natrium- und Lithiumplatinchlorid sind dagegen in Alkohol leicht löslich. Das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid wird entweder als solches gewogen oder in Platin übergeführt, oder es wird sein Gehalt an Kaliumchlorid bzw. an Chlor ermittelt.

Das Verfahren gehört zu dem ältesten Bestand der gewichtsanalytischen Methoden. Nachdem MAGNUS die Verbindung beschrieben hatte, wurde sie für die Bestimmung des Kaliums bereits von PFAFF (1822) als gelegentlich auch in Betracht kommend genannt, freilich noch mit dem Hinzufügen, daß man in recht konzentrierter Lösung fällen und mit sehr wenig *Wasser* auswaschen müsse. Bei ROSE und in anderen etwa gleichzeitig erschienenen Büchern wird dann Auswaschen mit *Alkohol* vorgeschrieben; in der vierten Auflage des Handbuches von ROSE (1838) finden sich schon ziemlich genaue Anweisungen. R. FRESSENIUS hat danach mehrere eingehende Untersuchungen über die richtigen Arbeitsbedingungen angestellt und dementsprechend in späteren Auflagen seines Lehrbuches der quantitativen Analyse das Verfahren auch für die Kaliumbestimmung in Kalisalzen usw. festgelegt. Für den letzten Fall wurde von ihm zugleich ein abgekürztes Verfahren angegeben. Dieses darf heute als überholt bezeichnet werden, nachdem die ursprünglich von FINKENER ausgearbeitete Methode, die auf der Wägung des durch Reduktion abgeschiedenen Platins beruht, durch NEUBAUER eine sehr einfache und zuverlässige Ausführungsform erhalten hat. Bereits ROSE (1838) hat diese Arbeitsweise angedeutet. Eine weitere eingehende Untersuchung über die Abscheidung des Kaliums als Platinchlorid haben DITTMAR und MCARTHUR ausgeführt (1887—89).

Eigenschaften des Kaliumplatinchlorides. Meist goldgelbe, bei sehr feinkörniger Abscheidung citronengelbe an der Luft unveränderliche Krystalle, die bei Abscheidung mittels Platinchlorwasserstoffsäure nach der üblichen Arbeitsweise nach mehrstündigem Trocknen bei 130° noch eine geringe Menge eingeschlossenes Wasser enthalten, das nur sehr langsam abgegeben wird; auch nach dem Trocknen bei 160° sind noch Wasserstoff und Sauerstoff und weniger Chlor zugegen als obiger Formel entspricht. Wahrscheinlich erhält man bei der Fällung ein Gemisch von K_2PtCl_6 , $K_2(PtCl_5OH)$ und Hydroxyplatinensäuren der Zusammensetzung $H_2Pt(OH)_6$ und $H_2Pt(OH)_4O$, in dem aber das Verhältnis der Bestandteile unter gleichen Abscheidungsbedingungen stets dasselbe bleibt (R. FRESSENIUS; DITTMAR und MCARTHUR; SEUBERT; VÜRTHEIM; BASSETT). Reguläre Oktaeder; Dichte 3,48.

Beim Erhitzen von *reinem* Kaliumplatinchlorid in trockener Luft bis zu 400° erfolgt keine Veränderung; bei 600° beginnt die Zersetzung in Platin, Kaliumchlorid und Chlor, die aber auch bei längerem Schmelzen unvollständig bleibt, da das geschmolzene Kaliumchlorid das Salz einschließt und teilweise löst (GIRÉ). Nur bei Mengen von einigen Milligrammen ist bei einer Temperatur von 1200 bis 1400° eine vollständige Umwandlung zu erreichen, da unter diesen Bedingungen die kleinen Mengen Kaliumchlorid verdampfen (STREBINGER und HOLZER). Das bei der üblichen Kaliumbestimmung erhaltene, nicht ganz der Zusammensetzung K_2PtCl_6 entsprechende Salz verknistert beim Erhitzen und zersetzt sich bereits teilweise bei etwa 250° [NOYES und WEBER; SMITH und SHEAD (a)]. Beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom erfolgt bei 250° völlige Zersetzung (Bildung von Chlorwasserstoff, Kaliumchlorid und Platin), desgleichen beim Erhitzen in Gegenwart von Oxalsäure oder eines anderen Reduktionsmittels.

Löslichkeit. In 100 g *Wasser* lösen sich bei 0° 0,4784 g, bei 20° 0,7742 g und bei 100° 5,030 g (ARCHIBALD, WILCOX und BUCKLEY). Da der Platinkomplex des Salzes *hydrolysiert*, wird die Lösung beim Kochen sauer; bei Zimmertemperatur schreitet die Hydrolyse nur sehr langsam fort. In Gegenwart reduzierender Stoffe scheidet sich Platin aus (vgl. S. 156f. und 161f.).

Über den *Einfluß von Salzsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure* gibt Tabelle 3 Aufschluß. Die Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur zwischen 13° und 16,5° (DITTMAR und MCARTHUR).

Tabelle 3. Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	g K_2PtCl_6 in 100 g Lösungsmittel
Wasser	0,628
1,4 n Salzsäure	0,662
H_2PtCl_6 -Lösung, enthaltend 5 g Pt in 100 cm ³	0,233
H_2PtCl_6 -Lösung, enthaltend 5 g Pt und 5 g HCl in 100 cm ³	0,168
1 n Schwefelsäure	0,900

ZUCKSCHWERDT und WEST fanden für die Löslichkeit in einer 7% Platin enthaltenden Lösung bei Zimmertemperatur 0,325 g/100 cm³.

Die Löslichkeitsangaben für Äthyl- und Methylalkohol in Tabelle 4 beziehen sich auf 20° (ARCHIBALD, WILCOX und BUCKLEY).

Tabelle 4. Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid in Äthyl- und Methylalkohol bei 20°.

Konzentration des Alkohols Gew.-%	g K ₂ PtCl ₆ in 100 g Alkohol	
	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH
80	0,0085	0,0124
90	0,0025	0,0038
100	0,0009	0,0027

Nach SMITH und SHEAD ist die Zunahme der Löslichkeit in *heißem* Alkohol zu vernachlässigen.

Für die Löslichkeit in *Kaliumchlorid-* und *Natriumchloridlösungen* fanden ARCHIBALD, WILCOX und BUCKLEY unter anderen die Werte der Tabelle 5.

Tabelle 5. Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid in Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen.

Konzentration an KCl bzw. NaCl in Mol/l	g K ₂ PtCl ₆ in 100 g	
	KCl-Lösung	NaCl-Lösung
0,250	0,0207	0,758
1,000	0,0046	0,805
2,000	0,0045	0,834
4,000	0,0042	—

Die Löslichkeit in etwa 90%igem Alkohol, der gegen zwei Äquivalente Chlorwasserstoff im Liter enthält, beträgt nach KETT und SHIVER 0,0017 g/100 g Alkohol, diejenige in „20%iger Ammoniumchloridlösung“ (20 g NH₄Cl gelöst in 100 cm³ Wasser) etwa 1/3 der Löslichkeit in 80%igem Alkohol. Im letzten Fall ist jedoch zu beachten, daß bei längerer Einwirkung Umsetzung zu (NH₄)₂PtCl₆ und KCl eintritt (FINKENER; BREYER und SCHWEITZER; ROBINSON; WINTON und WHEELER).

HIBBARD hat 0,33 g K₂PtCl₆ mit den verschiedenen empfohlenen *Waschflüssigkeiten* ausgewaschen, und zwar durch je 6maliges Hindurchsaugen von 10 cm³ Lösung durch das auf einem GOOCH-Tiegel befindliche Salz, und hat folgende Verluste an Kaliumplatinchlorid erhalten:

Tabelle 6. Verluste an Kaliumplatinchlorid beim Auswaschen mit verschiedenen Waschflüssigkeiten.

Waschflüssigkeit Konzentration in % *		Verlust an K ₂ PtCl ₆ in g	Waschflüssigkeit Konzentration in % *		Verlust an K ₂ PtCl ₆ in g
Alkohol	99	0,0002	Alkohol	60	0,0025
„	95	0,0004	„	80 (denaturiert)	0,0020
„	85	0,0010	NH ₄ Cl-Lösung	20	0,0002
„	80	0,0015	„	20 + 5% HCl	0,0003

Für die Fällung des Kaliums in Anwesenheit der übrigen Alkalien und der Erdalkalien sind noch folgende Angaben von Bedeutung (PRECHT; VOGEL und HAEFCKE): Im Gegensatz zum Kaliumplatinchlorid kristallisiert das *Natriumsalz* mit 6 Molekülen Krystallwasser aus. Bereits auf dem Wasserbad verliert es davon

* Bei Alkohol Vol.-%.

den größten Teil und bei 150° wird es vollständig entwässert. Das Anhydrid löst sich wesentlich leichter in absolutem Alkohol als das wasserhaltige Salz: In 100 g absolutem Alkohol lösen sich bei Zimmertemperatur 93,4 g wasserfreies Salz und nur 48,8 g (auf wasserfreies Salz umgerechnet) des auf dem Wasserbad teilweise entwässerten Salzes. Auf Zusatz von etwas Wasser krystallisiert aus diesen Lösungen $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus. Verwendet man wasserhaltigen Alkohol, so bildet sich auch aus dem wasserfreien Salz das schwerer lösliche wasserhaltige. Eine gesättigte Lösung von $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in absolutem Alkohol enthält 13,5 g wasserfreies Salz in 100 g Alkohol, eine solche in Alkohol von 95 Gew.-% dagegen nur 6,77 g.

Beim Erhitzen mit 90- bis 100%igem Alkohol (MOROZEWICZ) oder auch mit ätherhaltigem Alkohol (PRECHT) zersetzt sich das Natriumplatinchlorid unter Abscheidung von in diesen Lösungsmitteln schwer löslichem Natriumchlorid. Durch Zugabe eines großen Überschusses von Platinchlorwasserstoffsäure läßt sich die Zersetzung vermeiden. 80%iger Alkohol bewirkt keine Abscheidung von Natriumchlorid.

Über das Verhalten von *Ammoniumplatinchlorid* finden sich nähere Angaben in NH_4 § 3, S. 321.

Die Löslichkeit von *Magnesiumplatinchlorid*, $\text{MgPtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, in absolutem Alkohol beträgt 75 g wasserfreies Salz auf 100 g Alkohol, die des bei 150° getrockneten Salzes etwa 61 g. *Bariumplatinchlorid*, $\text{BaPtCl}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, zerfällt bereits in wäßriger Lösung teilweise. Beim Kochen mit absolutem Alkohol ist der Zerfall in schwer lösliches Bariumchlorid und leicht lösliches Platinchlorid nahezu vollständig. Auch ein Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure verhindert nicht die Zersetzung. Aus *Strontiumplatinchlorid* scheidet sich mit absolutem Alkohol nur eine geringfügige Menge Strontiumchlorid ab¹. Von *Calciumplatinchlorid* $\text{CaPtCl}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, lösen sich etwa 113 g in 100 g Alkohol.

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Platin IV-chlorid.

1. Wägung des Kaliumplatinchlorides.

Das Verfahren kommt heute wohl nur dann in Betracht, wenn die Alkalien als Chloride vorliegen oder sich durch Abdampfen mit Salzsäure in solche verwandeln lassen. Bezüglich der Anwendung auf Lösungen anderer Alkalisalze, insbesondere auf Sulfat-Ion usw. enthaltende Lösungen, s. Bem. IX.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Als Fällungsmittel dient eine möglichst reine wäßrige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, die etwa 10 g Platin in 100 cm³ enthält. (Über Reinheitsprüfung vgl. Bem. II.) Für 1 g Kaliumchlorid sind von dieser Lösung 13,1 cm³ erforderlich. Ein geringer Überschuß (etwa 10 bis 20%) an Reagens genügt zur vollständigen Abscheidung des Kaliumplatinchlorides. Ist neben dem Kalium auch Natrium vorhanden, so berechnet man die erforderliche Menge des Fällungsmittels aus der Summe der Chloride mit dem Faktor für Natriumchlorid: 1 g Natriumchlorid entsprechen 16,7 cm³ der Platinlösung. Auch in diesem Fall wird ein kleiner Überschuß an Reagens zugesetzt. Genügend reine Platinchlorwasserstoffsäure ist im Handel zu haben.

Zur Herstellung einer Platinlösung von der erforderlichen Reinheit aus reinem (insbesondere Iridiumfreien) Platinmohr (über Herstellung s. Bem. II) werden vor allem folgende drei Arbeitsvorschriften angegeben:

a) Meist wird das Platin in einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure gelöst. NEUBAUER (e) übergießt dazu das Platin mit etwa der 4fachen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure (D 1,19), erwärmt auf dem Wasserbad und fügt allmählich $\frac{1}{5}$ der Salzsäuremenge an Salpetersäure (D 1,4) zu. Die Platinlösung wird dann mit Wasser versetzt und umgeschüttelt,

¹ Über den Zerfall des Calcium- und Strontiumsalzes vgl. NEUBAUER (b).

damit sich das gebildete Nitrosoplatinchlorid $(NO)_2PtCl_6$ möglichst weitgehend zersetzt (PRECHT; VOGEL und HAEFCKE). Auf höchstens schwach siedendem Wasserbad (zur Vermeidung der Bildung größerer Mengen PlatinII-chlorid) dampft man ein und wiederholt den Wasserzusatz und das Eindampfen mit etwas Salzsäure noch mehrmals, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. *Eindampfen mit Wasser allein ist wegen der dann eintretenden Hydrolyse des PlatinIV-chlorides zu vermeiden* (WEBER). Zur Oxydation von etwa entstandenem PlatinII-chlorid, erkennbar an der Braunfärbung der Lösung, leitet man in die mäßig warme Lösung einige Minuten Chlor ein [um dieses zu entwickeln, läßt man auf etwa 2 g festes Kaliumpermanganat etwa 10 cm³ Salzsäure (D 1,17) tropfen].

Die danach schön gelbrote, keinen Stich ins Bräunliche mehr zeigende Lösung wird etwas erwärmt zur Verteilung des überschüssigen Chlors, filtriert und auf das erforderliche Volumen verdünnt. Zur Verhinderung der Hydrolyse des Platinchlorides soll die Konzentration der Lösung an freier Salzsäure etwa 0,1 n sein (HILLEBRAND und LUNDELL; PRECHT).

b) DITTMAR und McARTHUR (vgl. auch SEUBERT) vermeiden die Anwendung der Salpetersäure beim Lösen des Platins und verwenden dafür *Chlor*. Sie übergießen den Platinschwamm in einer mit Glasstopfen verschließbaren Flasche von etwa 2 l mit genügend rauchender Salzsäure und lassen die Flasche mit gereinigtem Chlorgas gefüllt 12 Std. stehen. Es wird danach noch wiederholt Chlor eingeleitet, bis das Platin gelöst ist. Nötigenfalls wird nun von einem vorhandenen Rückstand abgegossen, nochmals Chlor eingeleitet zur vollständigen Beseitigung von PlatinII-verbindungen und schließlich auf dem Wasserbad eingedampft. RUDNICK verwendet anstatt Chlor konzentrierte *Wasserstoffperoxydlösung*.

c) Zur *Herstellung großer Mengen stickoxydfreier Platinchlorwasserstoffsäure* ist das Verfahren von WEBER (s. auch ARCHIBALD) vor allem geeignet. Bei diesem wird der *Platinschwamm in konzentrierter Salzsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes aufgelöst*. Bezüglich der Apparatur sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Die erhaltene Platinlösung ist auch in diesem Fall vor dem Einengen nochmals mit Chlor zu behandeln.

Abscheidung und Bestimmung. Die Ausgangslösung der Alkalichloride, die etwa 0,3 bis 0,5 g Kaliumchlorid enthalten soll (entsprechend etwa 1 bis 1,6 g Kaliumplatinchlorid), sei etwa 1%ig, in jedem Falle so verdünnt, daß der beim Zusatz der Platinchlorwasserstoffsäure entstehende Niederschlag sich beim Erwärmen zunächst löst. Man versetzt in einer Porzellan- oder Platinschale¹ mit der nach obigen Angaben berechneten Menge des Fällungsreagens und dampft auf dem nicht ganz bis zum Sieden erhitzten Wasserbad in einer von Staub und Ammoniak (Bem. VII) freien Atmosphäre bis zur Sirupkonsistenz ein, so daß die Lösung beim Erkalten erstarrt. Während des Eindampfens scheidet sich das Kaliumplatinchlorid wieder aus, ohne viel Lösung einzuschließen. *Die überstehende Flüssigkeit muß deutlich gelb sein*. Bei Anwesenheit von Natrium ist es ratsam, den Rückstand beim Abkühlen wiederholt umzurühren zwecks Bildung kleiner Natriumplatinchloridkrystalle, die sich leichter vollständig auswaschen lassen. Nach dem Eindampfen übergießt man den Rückstand mit 20 bis 25 cm³ Alkohol von 80 Vol.-%. Dieser muß um Reduktion des Platins zu vermeiden, namentlich bei Mikrobestimmungen, frei von Aldehyden sein [STREBINGER und HOLZER; SMITH und SHEAD (b)]. Der Niederschlag wird mit einem kleinen Pistill oder einem unten breitgedrückten Glasstab zerrieben, bis keine Knöllchen mehr vorhanden sind. Dann wird durch einen bei 130° getrockneten Filtertiegel oder durch einen mit Alkohol befeuchteten Filter dekantiert und der Salzurückstand weiter unter fortgesetztem Zerreiben und Dekantieren mit Alkohol behandelt. Wenn der ablaufende Alkohol nicht mehr gelb ist, spritzt man den Niederschlag mit möglichst wenig 80%igem Alkohol quantitativ in den Tiegel oder auf das Filter, wäscht mit Alkohol vollständig aus und läßt zunächst bei etwa 70° den Alkohol verdunsten². Man trocknet den (wegen der Gefahr des Verspritzens) anfangs bedeckten Tiegel bei 130° bis zu konstantem Gewicht.

Beim Arbeiten mit einem *Papierfilter* muß der Niederschlag nach dem Trocknen vom Filter getrennt werden. Man löst die auf dem Filter bleibenden Reste mit heißem Wasser und

¹ Vielfach werden Platinschalen verwendet; BOLM hat jedoch bei ihrer Verwendung in einigen Fällen Reduktion des Kaliumplatinchlorides beobachtet (vgl. hierzu die Angaben von HORSCH und von HILGARD S. 158).

² Jedes stärkere Erhitzen des Kaliumplatinchlorides in Anwesenheit von Alkohol ist wegen Reduktionsgefahr zu vermeiden.

dampft die Lösung in einem tarierten Tiegel ein. Zu dem Rückstand gibt man die Hauptmenge des Niederschlages und trocknet wie bei Verwendung eines Filtertiegels.

Filtrat und Waschflüssigkeiten sind zwecks Wiedergewinnung des Platins aufzubewahren (Bem. II).

Bei *sehr kleinen Mengen* von Kaliumplatinchlorid ist es oft vorteilhafter, nur durch ein Filter zu dekantieren, bis der Waschalkohol farblos durchläuft, und die Hauptmenge des Niederschlages in der zur Fällung benutzten Platinschale zu lassen. Nachdem man den Alkohol durch Erwärmen vertrieben hat, löst man die am Filter haftenden Spuren des Niederschlages mit heißem Wasser in die Schale, dampft ein, trocknet bei 130° und wägt.

Zur *Berechnung auf Kaliumchlorid bzw. Kaliumoxyd oder Kalium* benutzt man wegen der nicht ganz formelgerechten Zusammensetzung des Niederschlages die Faktoren 0,3056 bzw. 0,1931 bzw. 0,1603 (R. FRESENIUS). VÜRTHEIM hat diese Faktoren durch Ermittlung des Faktors 0,1930 für die Umrechnung auf Kaliumoxyd bestätigt. HILLEBRAND und LUNDELL empfehlen bei den in Gesteinsanalysen vorkommenden Kaliummengen einfach Benutzung des *theoretischen* Faktors 0,3067 für die Umrechnung auf Kaliumchlorid.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Das Verfahren liefert durchaus zuverlässige Werte. Im Laboratorium FRESENIUS sind bei *reinen Kaliumchloridlösungen* und Auswagen von etwa 1,7 g 99,94 bis 100,08% des angewendeten Kaliums wiedergefunden worden. Auch bei Vorhandensein annähernd gleicher Gewichtsmengen von Kaliumchlorid und *Natriumchlorid*, sowie in Gegenwart der anderthalbfachen Menge Natriumchlorid betrug die Ergebnisse 99,91 bis 100,03%, wenn eine hinreichende Menge Platinreagens angewendet wurde. Waren jedoch neben je 0,5 g KCl und NaCl noch etwa 0,5 g wasserfreies *Magnesiumchlorid* oder *Calciumchlorid* in der Lösung, so wurden 0,3 bis 0,5% zuviel Kalium gefunden. Diese Überwerte fielen weg, wenn das Magnesium mit Kalkmilch und das Calcium mittels Ammoniumcarbonates zuvor abgetrennt wurde. In Gegenwart von 0,5 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergab sich ein Überwert von 0,6%. Über den Einfluß der Stärke des Alkohols s. Bem. V. (R. FRESENIUS sowie H. FRESENIUS und BRINTON).

II. Das Fällungsmittel. Für die Zuverlässigkeit der Kaliumbestimmung ist die Reinheit der verwendeten Platinlösung ausschlaggebend. Die bei Verwendung von reinem Platinmohr besonders zu beachtenden Verunreinigungen sind in erster Linie PlatinII-Verbindungen und außerdem Nitrosoplatingchlorid (s. S. 145) und Hydroxyplatinchlorwasserstoffsäure (s. S. 142). Der Gehalt an freier Salzsäure soll nur gering sein. Zur *Prüfung* der Lösung dampft man eine größere Menge davon, entsprechend etwa 2 g Platin, auf einem Wasserbad ein; der Rückstand soll sich ohne sichtbare und wägbare Trübung in Alkohol auflösen [NEUBAUER (f)]. Schon kleine Mengen von PlatinII-chlorid sind an einer bräunlichen Farbe der Lösung zu erkennen (bezüglich einer ähnlichen Verfärbung durch Iridium vgl. unten), denn das PlatinII-chlorid ist in konzentrierter Platingchlorwasserstoffsäurelösung mit brauner Farbe löslich und erst auf Zusatz von Wasser oder Alkohol fällt es teilweise als grünlich gelber Niederschlag aus. Zur Prüfung auf Stickoxyde kann die bekannte Reaktion mit EisenII-sulfat und konzentrierter Schwefelsäure verwendet werden. *Die Brauchbarkeit der Platinlösung prüft man am sichersten durch einen blinden Versuch mit reinem Kaliumchlorid.*

Die Herstellung von reinem Platinmohr aus den Waschflüssigkeiten und den Kaliumplatinchloridniederschlägen geschieht im allgemeinen folgendermaßen:

Aus der alkoholischen Waschflüssigkeit kann das Platin am einfachsten abgeschieden werden durch Zugabe von Natriumcarbonat zur siedenden Lösung. Bei dieser Arbeitsweise enthält das Platin mehr oder weniger große Mengen des verpuffenden Äthylen-PlatinII-chlorides $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$. Letzteres verglimmt bereits auf dem Wasserbad; zu seiner vollständigen Beseitigung muß das abgeschiedene Platin jedoch vor dem Lösen in Königswasser geglüht werden. — Es wird auch empfohlen, die Waschflüssigkeit weitgehend einzuengen — jedoch nicht bis zur Trockne, damit sich nicht die genannte Äthylenverbindung bildet — und nach Zugabe der *Rückstände von Kaliumplatinchlorid* in fester Form Natronlauge (D etwa 1,2) zuzusetzen, welche 8 bis 10% Glycerin enthält. Die Reduktion des Platins ist auf diese Weise nach kurzem Sieden

vollständig. — **ATTERBERG** gibt in die alkoholischen Waschflüssigkeiten eine genügende Menge Magnesiumband und läßt bei Zimmertemperatur etwa 24 Std. stehen. Als Reduktionsmittel werden außerdem empfohlen Zink und Salzsäure (Verunreinigung des Platins durch Zink!), Schwefelwasserstoff in heißer Lösung, Natriumformiat. Über die Reduktion mit Ameisensäure vgl. **SWISHER** und **HUMMEL**.

Das abgeschiedene, noch alkalihaltige *Platinmohr* wird nach Auswaschen mit Salzsäure in Königswasser gelöst, die Lösung wird danach mit Wasser verdünnt und weitgehend eingengt. Nach Aufnehmen mit Wasser und nochmaligem Eindampfen mit Salzsäure wird das Platin mit Ammoniumchloridlösung als Ammoniumplatinchlorid ausgefällt. Aus letzterem erhält man durch Glühen im Wasserstoffstrom reines Platinmohr, das nach einer der oben gegebenen Vorschriften zu lösen ist (vgl. S. 144 f.).

Soll das *alkoholische Filtrat der Kaliumplatinchloridbestimmung* zu weiteren Bestimmungen verwendet werden, so kann man die vorhandene geringe Menge Platin durch einfaches Eindampfen zur Abscheidung bringen. Man vervollständigt nötigenfalls die Reduktion dadurch, daß man Wasserstoff in der Hitze und unter gelindem Druck auf die Lösung einwirken läßt.

Bei der Herstellung der *Platinlösung aus Platinabfällen* ist besonders auf eine mögliche Verunreinigung durch *Iridium* zu achten. Sie ist zu beseitigen durch mehrmalige Wiederholung der Abscheidung des Platins als Ammoniumplatinchlorid und dessen Überführung in Platin durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Vorhandenes Iridium ist zu erkennen an seiner Schwerlöslichkeit in Königswasser nach dem Glühen des Platinmohrs; mit Platin legiertes Iridium ist dagegen in Königswasser löslich. In der Platinlösung bewirkt Iridium eine ähnliche Braunfärbung wie PlatinII-chlorid.

III. Reinheit des Niederschlages. Bezüglich der Zusammensetzung sei auf S. 142 verwiesen. *Bei gleichmäßigem Arbeiten erhält man stets einen Niederschlag von konstanter Zusammensetzung.* Aus zu konzentrierten Lösungen abgeschiedene Kaliumplatinchloridkrystalle enthalten kugelförmige Höhlungen, in denen Mutterlauge eingeschlossen sein kann (**WINTON**). Deshalb sind S. 145 *verdünnte* Fällungslösungen vorgeschrieben. Der so erhaltene Niederschlag soll außerdem noch beim Auswaschen sorgfältig zerrieben werden (vgl. auch Bem. VI).

Wurde nicht alles etwa vorhandene *Natriumchlorid* in Natriumplatinchlorid übergeführt, so kann der Niederschlag, besonders bei Anwendung stärkeren Alkohols, in diesem schwer lösliches Natriumchlorid enthalten (vgl. auch Bem. V), dessen weiße Krystalle beim Durchmustern mit einer Lupe zu erkennen sind. Es muß dann so viel Wasser hinzugegeben werden, daß sich alles Natriumchlorid löst. Dann wird nochmals Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt und entsprechend der Arbeitsvorschrift verfahren.

Eine nicht hellgelbe, sondern *orange Farbe* des Niederschlages läßt darauf schließen, daß Natriumplatinchlorid darin enthalten ist.

Bei Verwendung nicht genügend reiner Platinlösung ist außerdem mit einem Gehalt an PlatinII-salz zu rechnen.

IV. Prüfung des Niederschlages auf Reinheit. Will man sich die Gewißheit verschaffen, daß das Kaliumplatinchlorid frei ist von *Natriumplatinchlorid* und *Natriumchlorid* und gegebenenfalls auch von anderen löslichen Fremdsalzen, was namentlich dann notwendig ist, wenn der Niederschlag aus einer noch *Erdalkalichloride* enthaltenden Lösung abgeschieden worden ist, so behandelt man den Niederschlag mit einer kleinen Menge kalten Wassers, läßt nach wiederholtem Umrühren absitzen und gießt die gelbliche Lösung in eine kleine Porzellanschale ab. Diese Behandlung wiederholt man einige Male, um die Natriumverbindungen sicher zu lösen; der größte Teil des Kaliumplatinchlorides bleibt ungelöst. In die Porzellanschale gibt man etwas Platinchlorwasserstoffsäurelösung, dampft auf dem Wasserbad wie früher angegeben bis fast zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit 80%igem Alkohol. Die kleine Menge Kaliumplatinchlorid wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen des Filterchens durch Aufspritzen geringer Mengen siedenden Wassers gelöst. Die Lösung gibt man

zu der Hauptmenge des Kaliumplatinchlorides, dampft auf dem Wasserbad ein, trocknet bei 130° und wägt. Stimmt das hierbei gefundene Gewicht mit dem zuerst gefundenen überein, so war das Kaliumplatinchlorid frei von Natriumverbindungen. Eine Gewichtsabnahme zeigt, daß bei der ersten Wägung noch Natriumsalze vorhanden waren; die letzte Wägung ist dann als die richtige zu betrachten. Man kann diese Reinigung natürlich auch schon vor der ersten Wägung vornehmen. Das gewogene Kaliumplatinchlorid ist darauf zu prüfen, ob es in siedendem Wasser vollkommen löslich ist [R. FRESENIUS (b)]. Ein unlöslicher Rückstand ist zurückzuwägen. Über die Prüfung auf einen Gehalt an *Ammoniumplatinchlorid* vgl. S. 161.

V. Waschflüssigkeiten. Statt des 80%igen Alkohols ist *96%iger oder auch absoluter Alkohol* vorgeschlagen worden (PRECHT); dadurch kann indessen eine Zersetzung des Natriumplatinchlorides unter Bildung von Natriumchlorid hervorgerufen werden, was bei Verwendung von 80%igem Alkohol nicht der Fall ist (MOROZEWICZ, vgl. auch S. 144). H. FRESENIUS und BRINTON haben unter Verwendung des Faktors 0,19308 für die Umrechnung auf Kaliumoxyd allerdings auch mit 95%igem Alkohol richtige, mit 85%igem aber etwas zu hohe und mit 70%igem deutlich zu niedrige Werte erhalten.

Bei Verwendung von *Methylalkohol* (DUPRÉ; ROHLAND; TESCHEMACHER und SMITH) bedeutet die größere Löslichkeit des Niederschlages in ihm eine neue Fehlerquelle. *Aceton* soll nach den Angaben von MEILLÈRE nur das Natriumplatinchlorid lösen. Weiterhin wird auch ein Zusatz von *Äther* (z. B. 1 Teil auf 5 Teile absoluten Alkohol [ROSE-FINKENER; KRETSCHY]) empfohlen (s. jedoch S. 144) oder Verdrängen des Waschalkohols durch Äther und halbstündiges Trocknen im Luftstrom (KISSLING). *Alle diese Vorschläge stellen keine wirkliche Verbesserung dar.* Im Grunde kommt es nur darauf an, daß man nicht zu viel von dem vorgeschriebenen Alkohol benutzt (d. h. 50, allenfalls 80 cm³) bzw. daß man für die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorides einen Korrekturfaktor anbringt und auf die Reinheit der Fällung, insbesondere die Abwesenheit von Natriumchlorid, achtet.

Will man einen *besonders hohen Grad von Genauigkeit erreichen*, so verdampft man zur *Prüfung auf Kalium* das Filtrat und die alkoholischen Waschflüssigkeiten unter Zusatz von Wasser und einer etwa der vorhandenen Platinchlorwasserstoffsäure entsprechenden Menge Natriumchlorid bei höchstens 75° bis fast zur Trockne, übergießt den Rückstand wieder mit kleinen Mengen Alkohol von 80%, filtriert nach genügendem Umrühren die Spur meist nicht rein aussehenden Rückstandes ab und wäscht mit Alkohol aus, bis dieser ganz farblos abläuft. Nach dem Trocknen des Filters löst man die auf dem Filter befindliche Spur Kaliumplatinchlorid durch wiederholtes Aufspritzen von kleinen Mengen heißen Wassers in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft ein und wägt entweder das bei 130° getrocknete Salz oder das daraus abgeschiedene Platin. Der Zusatz von Natriumchlorid soll die Bildung von Natriumplatinchlorid herbeiführen, das gegen die reduzierende Wirkung des Alkohols widerstandsfähiger ist als die Platinchlorwasserstoffsäure.

VI. Trocknen des Niederschlages. Ist das Krystallpulver genügend fein, so wird bei Niederschlagsmengen von *bis zu 1,7 g nach 2- bis 3stündigem Trocknen bei 130° praktisch Gewichtskonstanz* erreicht; bei wesentlich längerem Erhitzen haben R. FRESENIUS (c) sowie H. FRESENIUS und BRINTON nur noch sehr geringe Gewichtsabnahmen beobachtet. Der Niederschlag trocknet bedeutend langsamer, wenn er aus zu konzentrierter Lösung rasch abgeschieden wird oder wenn trotz des Zerreibens beim Trocknen noch Knöllchen darin sind. Im letzten Fall löst man den Niederschlag in heißem Wasser und dampft die Lösung in einer Platinschale auf nicht siedendem Wasserbad zur Trockne. Das in dünner Schicht abgeschiedene Salz läßt sich dann leicht zu konstantem Gewicht trocknen (H. FRESENIUS und BRINTON.)

VII. Hinsichtlich des störenden Einflusses anderer Stoffe ist besonders zu beachten, daß die Anwesenheit von Staub sowie von Alkohol und von anderen *organischen* Stoffen beim Eindampfen der Platinchlorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung

eine Reduktion des Platins zu schwer löslichem PlatinII-salz oder zu Platin veranlassen kann und daher zu vermeiden ist. *Ammoniumsalze* (können auch entstanden sein durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft!) dürfen bei der Fällung nicht zugegen sein, da sie zur Abscheidung von in Alkohol schwer löslichem Ammoniumplatinchlorid führen. Sowohl organische Verbindungen als auch Ammoniumsalze können gegebenenfalls durch wiederholtes Eindampfen mit Königswasser beseitigt werden. Die Nitrate sind danach mittels Salzsäure zu zerstören (DE ROODE; MOORE; KEITZ und SHIVER).

Sind außer Chlor-Ionen noch *Anionen* anderer *flüchtiger Säuren* in der Lösung vorhanden, so werden sie mittels Salzsäure in Chloride übergeführt. Nitrate müssen durch *mehrmaliges* Eindampfen mit Salzsäure zerstört werden. Bromide und Jodide zersetzt man vor dem Eindampfen mittels Chlorwassers. Zur Kaliumbestimmung in Salzen *nichtflüchtiger, in Alkohol löslicher Säuren*, wie z. B. Phosphorsäure oder Borsäure, bringt man die zu untersuchende Substanz erst in konzentrierte wäßrige Lösung, fügt eine konzentrierte Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure hinzu, versetzt mit dem 4fachen Volumen absoluten Alkohols, läßt 24 Std. stehen und verfährt dann weiter wie oben angegeben (s. auch ROSE und FINKENER S. 11).

Sulfate dürfen bei der Fällung nicht zugegen sein, da sich dann bei Zusatz von Alkohol Natriumsulfat abscheiden würde.

Aus den Werten für die Löslichkeit der *Erdalkaliplatinchloride* (vgl. S. 144) folgt, daß letztere bei der Kaliumbestimmung zugegen sein dürfen mit Ausnahme von *Bariumplatinchlorid*, das sich leicht unter Abscheidung von in Alkohol schwer löslichem Bariumchlorid zersetzt. Bei größeren Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse beseitigt man jedoch im allgemeinen die Erdalkalien, wenigstens den größten Teil, vor der Kaliumbestimmung (s. auch Bem. I).

Die bei Vorhandensein von Sulfaten und Erdalkalisalzen anzuwendenden Arbeitsweisen sind in Bem. IX angegeben.

VIII. Sonstige Arbeitsmethoden. a) Verwendung von Lithiumplatinchlorid als Fällungsmittel: SMITH und SHEAD (a) haben statt der Platinchlorwasserstoffsäure Lithiumplatinchlorid als Fällungsmittel verwendet und dabei ein Kaliumplatinchlorid von der Formel entsprechender Zusammensetzung erhalten, so daß sie für die Umrechnung auf Kaliumchlorid den *theoretischen Faktor* 0,3067 benutzen konnten. Das so erhaltene Salz ist noch bei 260° beständig im Gegensatz zu dem mittels Platinchlorwasserstoffsäure nach der üblichen Methode abgeschiedenen (vgl. oben S. 142).

Lithiumplatinchlorid erhält man durch Umsetzen von Lithiumcarbonat mit Platinchlorwasserstoffsäure, nachdem das Lithiumcarbonat des Handels zunächst durch Umwandlung in Hydrocarbonat und Kochen der filtrierten Hydrocarbonatlösung gereinigt wurde. Das so erhaltene Lithiumplatinchlorid wird 2mal aus Wasser umkrystallisiert.

Man fällt ganz in der üblichen Weise mit einer 10%igen Lösung von Lithiumplatinchlorid, die in etwa 20%igem Überschuß angewendet wird, bringt den Niederschlag unter Benutzung von Teilen des Filtrates in den Filtertiegel, wäscht mit möglichst wenig 80%igem Alkohol aus und trocknet bei 185 bis 200°. (Erforderlichenfalls kann man sich davon überzeugen, daß der ganze Niederschlag auf das Filter gebracht worden ist, indem man das Fällungsgefäß mit etwas Wasser ausspült, dieses eindampft und sieht, ob es dabei farblos bleibt.)

Ein *Nachteil* des Verfahrens ist, daß die allerdings selten in Frage kommende direkte Bestimmung des Natriums im Filtrat durch die Gegenwart von Lithium erschwert wird.

b) Fällung einer Lösung der Alkaliperchlorate mit Platinchlorwasserstoffsäure: Nach SMITH und SHEAD (b) kann man das Kalium in Gegenwart von Natrium auch durch einfache Fällung aus der alkoholisch-wäßrigen

Lösung der Perchlorate der beiden Alkalimetalle mittels alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäurelösung abscheiden. Bei dieser Arbeitsweise braucht wegen der Löslichkeit des Natriumperchlorates in Alkohol *nur etwas mehr als die dem Kalium äquivalente Menge Platinchlorwasserstoffsäure* angewendet zu werden. Es ist daher auch möglich, den Niederschlag mit absolutem Alkohol auszuwaschen (vgl. dagegen Bem. V). Außerdem handelt es sich hier um ein *Fällungsverfahren* und nicht um ein Extraktions- oder Halbextraktionsverfahren; die Okklusion von Natriumsalz wird daher auf ein Minimum herabgedrückt. Schließlich kann das erhaltene Kaliumplatinchlorid bei 300 bis 350° getrocknet werden, ohne daß Zersetzung eintritt, wodurch die Trocknungsdauer sehr abgekürzt wird (auf 20 Min.). Zur Umrechnung auf Kaliumchlorid ist danach der *theoretische Faktor* 0,3067 anzuwenden.

Die Arbeitsweise ist kurz gefaßt die folgende: Das Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid (oder auch -nitrat) wird zwecks Umwandlung in die Perchlorate in einer Platinschale oder einem Platintiegel mit einem Überschuß von 70- bis 72%iger Perchlorsäure (im ganzen etwa 2 cm³) zur Trockne gedampft. (Es kann auch ein 30 cm³ fassender Becher aus Pyrexglas verwendet werden; vgl. S. 131). Man löst das Gemisch der Perchlorate mit einigen Kubikzentimetern Wasser wieder auf und dampft abermals zur Trockne, worauf 15 bis 30 Min. auf 350° erhitzt, abgekühlt und gewogen wird. Da das *wasserfreie Natriumperchlorat schwach hygroskopisch* ist, muß der das Salz enthaltende Behälter bedeckt gewogen werden.

Man löst nun das Perchloratgemisch in heißem Wasser (gewöhnlich genügen 5 cm³), fügt 5 cm³ 95%igen oder stärkeren Alkohol zu und erwärmt bis beinahe zum Siedepunkt. Dann fügt man alkoholische 10%ige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in kleinen Anteilen zu, bis Kaliumplatinchlorid auszufallen beginnt. Nachdem man noch 1 Min. lang auf eine etwas unterhalb des Siedepunktes liegende Temperatur erhitzt hat, wird mit der langsamen Zugabe der Fällungslösung fortgefahren, bis alles Kalium ausgefällt und die überstehende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Die Lösung soll einen Überschuß von 10% Platinchlorwasserstoffsäure über die für das Kalium erforderliche Menge enthalten. Dann wird noch soviel Alkohol zugesetzt, daß die Alkoholkonzentration 80 bis 85% beträgt (nicht weniger als 30 cm³ Alkohol, wenn 5 cm³ Wasser zum Lösen der Perchlorate verwendet worden sind) und 5 Min. auf einer elektrischen Heizplatte unter Umrühren bis nahe zum Siedepunkte erhitzt. Man erhält auf diese Weise den Niederschlag in Form fein verteilter, citronengelber, gut filtrierbarer Krystalle. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird durch einen Filtertiegel (aus Platin oder mit Quarz- oder Glassinterplatte) filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und danach zunächst 5 Min. bei 100 bis 130° zur Entfernung des Alkohols und schließlich 5 Min. bei 300 bis 350° getrocknet. Nach dem Abkühlen wird gewogen. Aus dem Filtrat kann man das Platin durch Erhitzen auf 80 bis 90° während 30 bis 60 Min. ausfällen und dann das Natrium direkt als Perchlorat bestimmen.

Bemerkungen. Das Verfahren liefert, wenn nur Kalium entsprechend 0,1 bis 0,3 g Kaliumchlorid zugegen ist, nach Angabe von SMITH und SHEAD auf etwa 0,15% genaue *Ergebnisse*. Bei Anwendung von etwa 0,01 bis 0,1 g Kaliumchlorid neben 0,005 bis 0,4 g Natriumchlorid zeigen die Ergebnisse der angeführten Versuche größere Schwankungen; der durchschnittliche Fehler beträgt dabei —0,14 mg; der einzelne Fehler ist jedoch teilweise mehrmals so groß.

Auch bei Vorhandensein von nur 1% *Kaliumchlorid*, bezogen auf Natriumchlorid, soll die Kaliumbestimmung nach der angegebenen Arbeitsweise keine Schwierigkeiten bieten (Fehler etwa —0,2 mg). Zur Bestimmung von 0,15% oder weniger *Kaliumchlorid im Natriumchlorid* ist jedoch die abgeänderte Arbeitsweise von SMITH und GRING anzuwenden, da anderenfalls leicht zu niedrige Werte erhalten werden infolge Abscheidung eines Gemisches von Kaliumplatinchlorid und Kaliumperchlorat.

Arbeitsvorschrift. 1,48 bis 1,63 g kaliumchloridhaltiges Natriumchlorid (d. i. soviel, daß bei der Kaliumplatinchloridfällung die Konzentration an Natriumchlorid 0,25 bis 0,28 n ist) werden in einem 150 cm³-Becherglas in Wasser gelöst und durch Abrauchen mit einem 100%igen Überschuß von Perchlorsäure in Perchlorate übergeführt, wie bereits angegeben. Nach vollständiger Beseitigung der überschüssigen Perchlorsäure (insbesondere auch von den Gefäßwänden) durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme oder auf einem Drahtnetz wird der Rückstand mit 95 cm³ 95%igem Alkohol — wenn nötig unter Erhitzen bis in die Nähe des Siedepunktes — gelöst¹. Man fällt danach mit einer am besten heißen Lösung von 0,2 g Platinchlorwasserstoffsäure in 5 cm³ 95%igem Alkohol, erhitzt wenige Minuten unter kräftigem Umrühren, kühlt auf 0° ab und läßt unter häufigem Umrühren mindestens 1 Std. bei dieser Temperatur stehen. Das Kaliumplatinchlorid wird in einen Filtertiegel abgesaugt. Das Auswaschen geschieht 1mal mit 95%igem Alkohol und danach mit kaltem absoluten Alkohol (9- bis 10mal mit etwa 1 cm³), bis alles Natriumperchlorat beseitigt ist. Der Niederschlag kann bei 350° getrocknet und danach gewogen werden; oder man löst ihn in Wasser, fällt das Platin in salzsaurer Lösung mit einigen Milligrammen Magnesiumband (s. S. 156 f.) und berechnet aus dem Gewicht des Platins mittels des theoretischen Faktors die vorhandene Menge Kalium.

Bemerkungen. SMITH und GRING erhielten eine *relative Genauigkeit der Ergebnisse von 5%*, d. i. 0,0001 g auf 0,002 g Kaliumchlorid, und konnten die Methode auch auf viel kleinere Kaliummengen mit Erfolg anwenden. Vorbedingung dafür ist, daß die angegebene Natriumchloridkonzentration sowie die vorgeschriebene Stärke des Alkohols eingehalten werden. WENGER, CIMERMAN und RZYMOWSKA bestätigen die Zuverlässigkeit der Arbeitsweise. Für die Bestimmung von 0,5 mg Kalium neben 0,5 bis 25 mg Natrium ändern sie die Methode in der Weise ab, daß sie die nach dem Vertreiben aller überschüssigen Perchlorsäure erhaltenen Perchlorate in einigen Tropfen Wasser lösen und die Lösung nach Zugabe des Zweibis Dreifachen der für das anwesende Kalium erforderlichen Menge der üblichen an Platin 10%igen Reagenzlösung bei 75 bis 80° zur Trockne dampfen; der Rückstand wird nach dem Erkalten mit 95%igem Alkohol aufgenommen und wie bei SMITH und GRING weiter behandelt. Die Ergebnisse zeigen Abweichungen von — 0,003 bis + 0,005 mg K.

IX. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) Für die Mikrobestimmung des Kaliums gibt EMICH folgende Arbeitsvorschrift: Eine 1 bis 3 mg KCl entsprechende Substanzmenge wird mit 0,3 bis 0,4 cm³ Wasser gelöst und mit Platinchlorwasserstoffsäurelösung — die für diese Bestimmungen in Quarzgefäßen aufzubewahren ist — in geringem Überschuß versetzt. Auf dem Wasserbad wird unter Luftaufblasen nicht zu schnell zur Trockne eingedampft, mit 0,25 bis 0,50 cm³ absolutem Alkohol versetzt und durch ein Asbestfilterstäbchen abgesaugt. Man wäscht 2- bis 3mal mit absolutem Alkohol und erhitzt 5 Min. lang in einem für Mikrobestimmungen geeigneten Trockenblock (s. EMICH, S. 66) unter Luftdurchsaugen auf 150 bis 160°. Zur Berechnung des Kaliums ist der übliche empirische Faktor 0,1603 zu verwenden. Die gefundenen Werte stimmen auf etwa 0,5% mit den gegebenen überein. In Anwesenheit etwa der gleichen Menge Natrium sind die Kaliumwerte meistens etwa 0,6% (relativ) zu hoch. Nach WENGER, CIMERMAN und RZYMOWSKA betragen die Überwerte bis zu etwa 1%, wenn nicht mehr Natrium vorhanden ist, als dem Verhältnis K : Na = 1 : 4 entspricht. Bei Natriummengen bis zu etwa dem Zehnfachen der Kaliummenge sind für 0,5 mg Kalium auf 0,003 mg genaue Ergebnisse zu erhalten, wenn anstatt des absoluten Alkohols 90- bis 95%iger angewendet wird; dabei ist darauf zu achten, daß das

¹ Dies Erhitzen ist nach Angabe von SMITH und GRING vollkommen ungefährlich, da keine freie Perchlorsäure mehr zugegen ist.

Eindampfen der Lösung nach Zugabe des Fällungsmittels bei 75 bis 80° zu geschehen hat [vgl. auch EMICH und DONAU (a); DONAU; GARTNER; HÄUSLER sowie auch CUVÉLIER]. — Über die Mikrobestimmung nach der Methode von SMITH und GRING s. S. 150 f.

b) Der Fall, daß die Kaliumbestimmung in Kaliumphosphat oder -borat auszuführen ist, wurde bereits in Bem. VII, S. 149, besprochen.

c) Absolute und abgekürzte Methode von R. FRESSENIUS. *Für die Kaliumbestimmung in sulfathaltigen Salzgemischen*, wie sie im besonderen die natürlichen Kalisalze darstellen, hat die Wägung als Kaliumplatinchlorid heute kaum noch Bedeutung. Man wird sich vielmehr, falls man überhaupt das Kalium als Platinchlorid abscheiden will, eines der in Abschnitt 2, S. 156 ff. angeführten Reduktionsverfahren bedienen und das aus dem Kaliumplatinchlorid gewonnene metallische Platin zur Wägung bringen.

Will man doch die Wägung als Kaliumplatinchlorid durchführen, so müssen die Sulfate in Chloride umgewandelt werden, wie das in der Arbeitsvorschrift für das Perchloratverfahren (§ 3, S. 130) beschrieben ist. Da das aus dem im Überschuß zugegebenen Bariumchlorid entstandene Bariumplatinchlorid in alkoholischer Lösung leicht unter Bildung von in Alkohol schwer löslichem Bariumchlorid zerfällt, ist ein Überschuß tunlichst zu vermeiden oder mit Ammoniumcarbonat (unter nachfolgendem Vertreiben der Ammoniumsalze¹) auszufällen. Die auf letztgenanntem Verfahren beruhende, von R. FRESSENIUS [(d), S. 210] angegebene Arbeitsweise hat als sogenannte klassische Methode eine Zeitlang namentlich für schiedsanalytische Kaliumbestimmungen eine Rolle gespielt; sie sei nachstehend wiedergegeben. Bei dieser Arbeitsweise werden zugleich die übrigen Erdalkalien, insbesondere Calcium und Magnesium, sowie die in den natürlichen Kalisalzen oder in Mineralwässern vorkommenden Schwermetalle (z. B. Eisen) und Phosphat vor der Kaliumbestimmung beseitigt.

Arbeitsvorschrift für die sogenannte absolute Methode von R. FRESSENIUS: Man fällt das Sulfat-Ion in schwach salzsaurer Lösung vorsichtig mit Bariumchlorid in geringem Überschuß (Näheres s. § 3, S. 130), verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz eines kleinen Überschusses von reiner Kalkmilch, filtriert, fällt das Filtrat mit Ammoniumcarbonat unter Zusatz von Ammoniak und setzt schließlich noch etwas Ammoniumoxalat zu. Die nach dem Absitzen vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze durch Glühen in einer Platinschale, nimmt mit Wasser auf und wiederholt die Abscheidung des Magnesiums, von dem immer noch kleine Mengen zugegen sind, auf gleiche Weise unter Verwendung der kleinst möglichen Reagensmengen. Die nach erneutem Verjagen der Ammoniumsalze verbleibenden Alkalichloride werden gewogen, und ihre Lösung wird zur Kaliumbestimmung nach der Arbeitsvorschrift auf S. 144 verwendet.

Das gewogene Kaliumplatinchlorid wird nach Bem. IV, S. 147, auf Reinheit geprüft.

Bemerkungen. I. Ist *Phosphat-Ion* in der Lösung, so empfiehlt FRESSENIUS dieses nach der Ausfällung des Sulfat-Ions durch Zusatz von etwas EisenIII-chloridlösung abzuscheiden [R. FRESSENIUS (d), S. 752 bzw. 649]. Nach den eingehenden Versuchen von NEUBAUER (c) wird jedoch bereits durch die Fällung mit Calciumhydroxyd das Phosphat-Ion vollständig beseitigt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich außerdem, daß das Calciumhydroxyd in Form von Kalkmilch hinsichtlich des *Mitreißens von Kaliumsalz* durch den entstehenden Niederschlag unbedingt den Vorzug hat vor der Verwendung von Ammonium-

¹ Einfacher ist es, sie durch Abrauchen mit Königswasser und nachfolgendes mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure zu beseitigen.

Natrium- oder Calciumcarbonat¹. Zur Erzielung einer möglichst weitgehenden Abscheidung des *Magnesiums* empfiehlt NEUBAUER, soviel Kalkmilch zuzusetzen, daß die Lösung Phenolphthalein stark rot färbt.

Zur *Herstellung der Kalkmilch* ist reines, wiederholt ausgewaschenes Calciumcarbonat durch einige Minuten langes Glühen über dem Gebläse in Oxyd zu verwandeln und das Glühprodukt nach dem Erkalten mit Wasser aufzuschlämmen.

Nach der Fällung mit Kalkmilch fällt NEUBAUER nur noch mit Oxalsäure und Ammoniak.

II. Da diese mit völliger Sicherheit zum Ziel führende Arbeitsweise recht umständlich ist, hat R. FRESSENIUS [(d), S. 292] für *weniger große Ansprüche an die Genauigkeit* noch eine abgekürzte Methode beschrieben, bei der nur das Sulfat-Ion, nicht dagegen die etwa in den Alkalisalzen vorhandenen Erdalkalien und kleinen Mengen von Eisen und Aluminium abgetrennt werden.

Arbeitsvorschrift für die abgekürzte Methode nach R. FRESSENIUS zur Bestimmung des Kaliumgehaltes in Düngesalzen usw.:

Man wägt, um einen guten Durchschnitt zu bekommen, etwa 10 g des zu untersuchenden Kalisalzes ab, setzt 300 cm³ Wasser zu, erhitzt bis zur Lösung alles Löslichen, filtriert, fügt 1 cm³ Salzsäure zu, erhitzt fast bis zum Sieden und setzt mit großer Vorsicht soviel Bariumchlorid zu, daß eben alles Sulfat-Ion gefällt ist; ein erheblicher Überschuß von Bariumchlorid ist unbedingt zu vermeiden. (Nach NEUBAUER schadet ein Überschuß an Bariumchlorid mehr als ein geringer Überschuß an Schwefelsäure.) Nach dem Absitzen wird in einen 1 l-Meßkolben filtriert und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt². 50 cm³ dieser Lösung werden in einer Porzellanschale bis auf etwa 15 cm³ eingedampft und entsprechend der Arbeitsvorschrift auf S. 144 mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse benötigt man eine etwa 1 g Platin enthaltende Menge des Fällungsmittels.

Der Niederschlag wird gegebenenfalls nach Bem. IV, S. 147, auf Reinheit geprüft. Diese Prüfung ist in den Fällen, in denen die alkalischen Erden nicht abgeschieden worden sind, von besonderer Wichtigkeit. Das gewogene Kaliumplatinchlorid muß sich vollständig in siedendem Wasser lösen; in Teilen der verdünnten Lösung dürfen weder durch Schwefelsäure noch — nach Ausfällen des Platins durch Schwefelwasserstoff oder durch Glühen des Eindampfungsrückstandes im Wasserstoffstrom — durch Ammoniumoxalat sowie durch Ammoniak und Natriumphosphat Niederschläge entstehen.

Das Verfahren kann bei sehr sorgfältigem Arbeiten, insbesondere Vermeiden jedes Überschusses von Bariumchlorid, brauchbare Ergebnisse liefern. Es ist aber, ebenso wie eine ähnliche Arbeitsvorschrift von MÜLLER, nicht frei von grundsätzlichen Fehlerquellen. Eine eingehende Besprechung dieser Methode findet sich in einem von SOXHLET erstatteten Bericht und den beigegebenen ausführlichen, kritischen Berichten von SOXHLET und NEUBAUER.

III. Von den zahlreichen *Abänderungsvorschlägen* seien folgende erwähnt:

ROHLAND hat als Waschflüssigkeit *Methylalkohol* vorgeschlagen, worin Bariumchlorid weit löslicher ist (1 cm³ absoluter Methylalkohol löst bei 15° 10 mg hydratisiertes Bariumchlorid). STARK erhielt mit dieser Arbeitsweise bei Einhaltung bestimmter Bedingungen befriedigende Ergebnisse: bei der Fällung des Kaliums aus einer *Chloridlösung*, die zugleich Natrium- und etwas Bariumsalz enthielt, zeigten die Ergebnisse nur Überwerte von 0,2 bis 0,6% und der Gehalt der Niederschläge an Bariumchlorid betrug 0,3 bis 0,7 mg, wenn mit Methylalkohol von 80 bis 85 Gew.-% gearbeitet wurde; die Überwerte sind dabei offenbar zum Teil zurückzuführen auf durch die Zersetzung von Natriumplatinchlorid entstandenes Natriumchlorid. Ist das Kalium aus *Sulfatlösung* abzuscheiden, geht also der Kaliumplatinchloridfällung eine Bariumsulfatfällung voraus, so werden die Überwerte kompensiert durch die Adsorption von Kaliumsalz an dem Niederschlag; die Fehler betragen dann für 0,09 bis 0,2 g Kaliumsulfat — 0,4 bis + 0,4% bei einem Bariumchloridgehalt der Auswägen von 0,0 bis 0,6 mg. Von ULEX stammt der Vorschlag, beim Eindampfen des aus der Lösung der unreinen Kalisalze gefällten Niederschlages 1 bis 5 cm³ einer 20%igen Glycerinlösung zuzusetzen, wodurch große, leicht auswaschbare Kaliumplatinchloridkrystalle erhalten werden sollen und ein zu starkes, für das spätere Lösen ungünstiges Austrocknen des Natriumplatinchlorides vermieden werden soll (s. dagegen S. 144).

¹ Das Mitreißen von Alkalien bei der Phosphatfällung betreffend vgl. S. 154f. u. Na, S. 33f.

² PRECHT berücksichtigt beim Auffüllen das Volumen des abgeschiedenen Bariumsulfates, indem er es aus der zur Fällung verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Bariumchloridlösung mit Hilfe des spezifischen Gewichtes 4,2 für Bariumsulfat berechnet und die entsprechende Menge Wasser noch zur Lösung fügt.

Ein von SCHWEITZER und LUNGWITZ vorgeschlagenes Verfahren, das Sulfat-Ion mit Bariumoxalat zu fällen und gleichzeitig die alkalischen Erden als Oxalate, Eisen und Aluminium als Hydroxyde abzuscheiden, hat MAYER nachgeprüft und etwas verbessert, aber als zu umständlich bezeichnet.

d) Methode von LINDO-GLADDING. Das von der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS neben dem sogenannten absoluten Verfahren von FRESSENIUS¹ für die Analyse von Kaliumdüngesalzen als maßgebend anerkannte Verfahren von LINDO-GLADDING ist aus einer Abänderung der Arbeitsvorschrift von LINDO entstanden. Charakteristisch an diesem Verfahren ist, daß vorhandene Sulfate nicht durch Fällern mittels Bariumchlorides beseitigt werden, sondern durch nachträgliches Auswaschen des Kaliumplatinchlorides mit Ammoniumchloridlösung².

In den *Official and Tentative Methods of Analysis* (1935) wird folgende Arbeitsvorschrift für Schiedsanalysen gegeben:

Lösungen. Zur Herstellung der *Waschflüssigkeit* werden 100 g Ammoniumchlorid in 500 cm³ Wasser gelöst; diese Lösung wird mit 5 bis 10 g pulverisiertem Kaliumplatinchlorid während 6 bis 8 Std. wiederholt geschüttelt; man läßt dann über Nacht absitzen und filtriert. (Der Rückstand kann für den gleichen Zweck wieder verwendet werden.) Die *Platinchlorwasserstoffsäurelösung* enthält — wie üblich — 1 g Platin (2,1 g H₂PtCl₆) in 10 cm³; nur für Substanzen, die weniger als 15% K₂O enthalten, wird eine 0,2 g Platin in 10 cm³ entsprechende Konzentration empfohlen.

Abscheidung und Bestimmung. Von *gemischten Düngesalzen* werden 2,5 g in einen 250 cm³-Meßkolben gegeben. Dazu fügt man 125 cm³ Wasser und — zur Fällung des Calciums — 50 cm³ gesättigte Ammoniumoxalatlösung, läßt 30 Min. sieden und filtriert nach dem Erkalten, Auffüllen auf 250 cm³ und Durchmischen durch ein trockenes Filter.

Zu 25 oder 50 cm³ dieses Filtrates gibt man eine hinreichende Menge kaliumfreier 1 n Natronlauge (1 bis 2 cm³), um die Bildung freier Phosphorsäure während des Glühens zu vermeiden. Man dampft dann nahezu zur Trockne, setzt 1 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) und 6 bis 8 Körnchen Zucker hinzu, dampft danach vollständig zur Trockne und glüht bei dunkler Rotglut, bis der Niederschlag weiß ist. Nachdem man den Rückstand in heißem Wasser (wenigstens 20 cm³ für je 0,1 g K₂O) gelöst und noch wenige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt hat, fügt man einen Überschuß von Platinreagens zu der Lösung und dampft sie wie gewöhnlich auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz ein unter Vermeidung der Aufnahme von Ammoniak. Der Rückstand wird unter Zusatz von 0,6 cm³ konzentrierter Salzsäure (D 1,18) mit etwa 6 cm³ Alkohol von 80 Vol.-% (D 20°/4° 0,8593) behandelt, in einen GOOCH-Tiegel abfiltriert und durch Dekantieren und Auswaschen auf dem Filter gründlich mit 80%igem Alkohol gewaschen, auch nachdem das Filtrat bereits farblos geworden ist. Danach werden im Niederschlag noch vorhandene Verunreinigungen durch 5- oder 6maliges Auswaschen mit je 10 cm³ der Ammoniumchloridlösung beseitigt; nach nochmaligem gründlichen Auswaschen mit 80%igem Alkohol wird der Niederschlag 30 Min. lang bei 100° getrocknet und gewogen. Das ausgewogene Kaliumplatinchlorid ist auf vollständige Auflösbarkeit in Wasser zu prüfen.

Zur Umrechnung auf Kaliumchlorid wird der Faktor 0,3061 (außerdem 0,35843 für Kaliumsulfat und 0,19376 für Kaliumoxyd) angegeben.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. In Anwesenheit löslicher Sulfate wird die Methode von LINDO-GLADDING von der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS derjenigen von FRESSENIUS vorgezogen.

¹ Dieses wird insofern etwas abgeändert, als man nach der Ausfällung des Bariumsulfates, ohne dieses abzufiltrieren, unmittelbar mit gesättigter Bariumhydroxydlösung anstatt mit Kalkmilch fällt. Vor der Ausfällung des Kaliumplatinchlorides wird die Lösung mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt.

² Bereits im Handbuch von ROSE-FINKENER wird eine bei Zimmertemperatur mit Ammoniumchlorid gesättigte Lösung als Waschflüssigkeit angegeben.

Das Verfahren ist von KEITT und SHIVER (b) eingehend geprüft worden. Dabei zeigte sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeiten (BREYER und SCHWEITZER; v. HERFF; ROBINSON; HAIGH; BIBLE), daß die Methode starke Fehlerquellen hat (insbesondere in der Verringerung des Ausgangsvolumens durch den in der Lösung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat erzeugten voluminösen Niederschlag und der Adsorption von Kaliumchlorid an diesem). Man erhält deshalb *nur dann richtige Werte, wenn Fehlerausgleich eintritt*. Das war offenbar der Fall bei den günstigen Ergebnissen, die sowohl DE CALUWE als auch HOLLEMANN mit dem Verfahren erhalten haben. KEITT und SHIVER haben z. B. beobachtet, daß bei der Bestimmung von 0,03 bis 0,06 g K_2O in Gegenwart von Eisen-, Calcium- und Phosphat-Ionen mehrere Milligramme Kaliumoxyd der Bestimmung infolge von Adsorption entgehen [vgl. NEUBAUER (c), s. auch S. 152 f.]. Nur ein kleiner Teil dieses adsorbierten Kaliumsalzes läßt sich aus dem Niederschlag auswaschen. Bereits bei reinen Kaliumchloridlösungen erhielten KEITT und SHIVER mit der Methode etwa 1 mg K_2O zu wenig. Über die Zersetzung des Kaliumplatinchlorides durch Ammoniumchlorid unter Bildung von Ammoniumplatinchlorid und Kaliumchlorid vgl. S. 143.

II. Einen ausführlichen Überblick über den Einfluß der verschiedensten Nebenbestandteile, z. B. auch organischer Substanzen, auf die Kaliumbestimmung nach LINDO-GLADDING gibt HIBBARD.

Besonders beachtenswert sind seine Angaben über die *Beseitigung von Phosphat- und Calcium-Ionen*, da sie von allgemeinerer Bedeutung sind. Er weist darauf hin, daß in jedem Fall zunächst mit Ammoniak und dann erst mit Ammoniumoxalat zu fällen ist, damit das für die Phosphatfällung erforderliche Calcium nicht vorzeitig als Oxalat aus der Lösung beseitigt wird. Ist nicht genügend Calcium zugegen, so empfiehlt er Zusatz von etwas Calciumchlorid zur Beseitigung des Phosphat-Ions. Ein Überschuß von Calcium ist entweder unmittelbar durch eine möglichst geringe Menge Ammoniumoxalat oder besser nach dem Abfiltrieren des Phosphat-Hydroxyd-Niederschlags auszufällen, da anderenfalls durch Umsetzung von bereits ausgefallenem Calciumphosphat $[Ca_3(PO_4)_2]$ mit dem Ammoniumoxalat wieder Phosphat-Ion in Lösung gehen kann [s. auch DE ROODE (a)], letzteres aber zu hohe Kaliumwerte verursacht. Den durch das Mitreißen von Kalium durch den voluminösen Phosphat-Hydroxyd-Niederschlag entstehenden Fehler, der 1 bis 10% der vorhandenen Kaliummenge betragen kann [vgl. NEUBAUER (c) sowie KEITT und SHIVER (b)], vermeidet HIBBARD durch mindestens einmaliges Lösen und Wiederausfällen des Niederschlags oder durch Ausfällen in sehr verdünnter Lösung.

Die *Beseitigung organischer Substanzen* geschieht bei der Methode von LINDO-GLADDING durch das Eindampfen mit Schwefelsäure und das darauffolgende (mäßige) Glühen. Beides hat mit besonderer Vorsicht zu geschehen, da sonst leicht Verluste durch Verspritzen eintreten (s. auch CARPENTER und POWELL). HIBBARD wendet statt dessen auch mehrmaliges Eindampfen mit Königswasser an und darauffolgendes Eindampfen mit Salzsäure zur Beseitigung der Nitrate. Bei Vorliegen von organischen Substanzen ist darauf zu achten, daß die vorhergehende Eisen- und Calciumfällung infolge von Komplexbildung unvollständig sein können.

Unter möglichster Berücksichtigung aller Fehlerquellen ist nach den Angaben von HIBBARD bei einer Auswage von etwa 0,3 g Kaliumplatinchlorid eine *Genauigkeit von einigen Zehntelprozenten* zu erreichen.

Ist *viel Natrium neben wenig Kalium* vorhanden (etwa 0,1 g KCl neben 5 g Natriumsalz), so gelingt nach HIBBARD die Trennung sicherer, wenn das *Kalium zunächst als Kalium-KobaltIII-nitrit gefällt* wird; die Fällung mit Platinlösung kann danach in Anwesenheit des Kobalts erfolgen, wenn mit Ammoniumchlorid ausgewaschen wird.

Bei der Beseitigung etwa vorhandener Kieselsäure mittels Flußsäure ist zu beachten, daß *Fluor-Ionen* bei der Kaliumfällung keinesfalls zugegen sein dürfen, da sie bedeutende Fehler veranlassen.

In späteren Arbeiten über die offizielle Methode nach LINDO-GLADDING ist vor allem versucht worden, die bei *Anwesenheit größerer Mengen von Phosphaten* auftretenden Fehler zu erklären und auf einfache Weise zu beseitigen. Sie werden offenbar dadurch veranlaßt, daß sich beim Glühen der Substanz zur Beseitigung von Ammoniumsalzen und organischen Stoffen Metaphosphate bilden, die die Quarz- oder Porzellanschalen angreifen. Man erhält dadurch zu niedrige Kaliumwerte, wenn von der Auswage das Gewicht etwa vorhandener in Wasser unlöslicher Reste abgezogen wird. Nach LOCKHART kann diese Störung vermieden werden, wenn

nur mäßig und nicht unnötig lange geglüht wird. BIBLE empfiehlt, entweder das Phosphat-Ion nach der Fällung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat durch Zusatz von etwas festem Magnesiumoxyd zu beseitigen oder vor dem Glühen zwecks Bildung von Orthophosphaten etwas Natronlauge zuzusetzen. (S. hierzu noch KRAYBILL und THORNTON, weiterhin ALLEN und GAULT sowie ALLEN.)

Schließlich sucht HAIGH die Ergebnisse noch dadurch zu verbessern, daß er den zum Auswaschen benutzten 80%igen Alkohol zuvor mit Kaliumplatinchlorid sättigt.

III. Für besondere Fälle werden von der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS noch folgende Anweisungen gegeben:

Hat man *Kaliumchlorid* oder *Kaliumsulfat* oder Gemische derselben mit *Magnesiumchlorid* oder *-sulfat* zu untersuchen, so werden einfach 2,5 g auf 250 cm³ gelöst, 50 cm³ dieser Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und nach Zugabe von 10 cm³ (wenn nur KCl vorhanden ist) bzw. 15 cm³ (in den anderen Fällen) Platinreagens in der angegebenen Weise weiterbehandelt. Es sollen jedoch in Anwesenheit von Sulfaten und Magnesiumsalzen 25 cm³-Anteile der Ammoniumchloridlösung zum Auswaschen verwendet werden.

Zur Bestimmung des Gesamt-Kaliumgehaltes von *organischen* Substanzen, wie z. B. von Baumwollsamemehl, sind 10 g der Probe durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes bei beginnender Rotglut in einer Muffel zu zersetzen. Nach Zugabe einer kleinen Menge konzentrierter Salzsäure und kurzem Erwärmen gibt man alles in einen 500 cm³-Meßkolben, fällt das Calcium wie in der Arbeitsvorschrift angegeben und verfährt auch weiterhin nach dieser.

Von *Pflanzenaschen* werden 10 g 30 Min. lang mit 300 cm³ Wasser gekocht; nach Fällung des Calciums, Abkühlen und Verdünnen auf 500 cm³ wird die Lösung nach der Arbeitsvorschrift weiterbehandelt. In diesem Fall ist besonders auf vollständige Auflösbarkeit des ausgewogenen Kaliumplatinchlorides zu achten.

e) Methode von DE ROODE. Eine weitere, von den genannten wesentlich verschiedene Arbeitsweise ist die sogenannte DE ROODE'sche, die von amerikanischen Agrikulturchemikern wiederholt empfohlen worden ist [s. besonders KETT und SHIVER (a) und (c)]. Sie schreibt vor, zunächst die außer den Alkalien noch Magnesium, Calcium, Eisen, Aluminium und neben Chlor-Ionen möglicherweise auch Phosphat- und Sulfat-Ionen enthaltende Lösung zur Beseitigung von organischen Stoffen und Ammoniumsalzen mehrmals mit Königswasser einzudampfen, die Nitrate mittels Salzsäure zu zerstören und nach Lösen des Trockenrückstandes unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure unmittelbar mit einer zur Fällung des vorhandenen Kaliums gerade ausreichenden Menge Platinchlorwasserstoffsäure zu fällen. Die in dem Niederschlag vorhandenen Chloride und Sulfate werden danach mit *salzsäurehaltigem Alkohol* (90%igem, enthaltend 2 Äquivalente HCl im Liter) und in verschiedenen Fällen anschließend noch mit Ammoniumchloridlösung ausgewaschen (KETT und SHIVER; DE ROODE; MOORE; VEITCHE; LÖSCHE; HAEFCKE).

Wesentlich brauchbarer gerade für die Kaliumbestimmung in Kalisalzen usw. sind, wie bereits gesagt, die nunmehr zu besprechenden *Reduktionsmethoden*.

2. Wägung des durch Reduktion erhaltenen Platins.

Wie bereits mehrfach erwähnt, *sind die Reduktionsverfahren zur Ermittlung der abgeschiedenen Menge Kaliumplatinchlorid von besonderer Bedeutung für die Analyse von natürlichen Kalisalzen, Mischdüngern u. dgl.*, in denen in erster Linie der Kaliumgehalt von Interesse ist. Über die historische Entwicklung des Verfahrens finden sich einige Angaben auf S. 142.

Unter den zahlreichen in Betracht kommenden, in Bem. III angeführten Reduktionsmitteln nimmt heute *metallisches Magnesium* eine bevorzugte Stellung ein, da es im Gebrauch einfach ist und ein leicht filtrierbares Platin liefert. In Form von Band ist es leicht in ganz reinem Zustand zu beschaffen.

Arbeitsvorschrift von HICKS. Die Fällung des Kaliumplatinchlorides geschieht in der üblichen Weise (s. S. 144 ff.) mit dem Unterschied, daß die Lösung nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure nur *mit einem zur Fällung des Kalium-Ions gerade ausreichenden Überschuß an Platinchlorwasserstoffsäure* versetzt wird. Das mit Alkohol von mindestens 80 Vol.-% ausgewaschene Kaliumplatinchlorid wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Auf je 0,2 g Kalium gibt man dann etwa 0,5 g reines, mit Wasser abgespültes *Magnesiumband* zu und rührt bis zu dessen Auflösung, indem man

das Magnesium mit dem Glasstab am Boden des Gefäßes hält. Nach Zusatz von 5 cm³ verdünnter Salzsäure soll nach einigem Stehen die Lösung über dem ausgeschiedenen Platin klar und farblos sein. Durch nochmalige Zugabe von Magnesium überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Reduktion: die Lösung darf sich nicht wieder trüben. Man gibt weiter etwas konzentrierte Salzsäure hinzu und erhitzt zum Sieden, um etwa vorhandene basische Salze zu zerlegen. Dann filtriert man das Platin ab, wäscht es mit heißem Wasser aus (bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Reaktion auf Chlor-Ion mehr gibt) und bringt es zur Wägung.

Zur *Umrechnung des gewogenen Platins auf Kaliumchlorid* verwendet HICKS den theoretischen Faktor 0,7638 (entsprechend einem Faktor von 0,4006 für Kalium); er stellt jedoch seine zur Kontrolle der Methode verwendete Kaliumchloridlösung mittels der Platinchloridmethode unter Verwendung desselben Faktors ein!

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Das Verfahren ist von WELLS, BAILEY und FAIRCHILD einer eingehenden Kritik unterzogen worden, aus der sich folgendes ergibt: Für größere Kaliummengen erhält man durchaus befriedigende Ergebnisse. Bei verhältnismäßig kleinen Kaliummengen neben viel Natriumchlorid oder -sulfat (etwa 0,002 bis 0,05 g KCl neben 0,5 g NaCl) kann das besonders bei Verwendung stärkeren Alkohols im ausgewaschenen Niederschlag verbleibende Salz Platinchlorwasserstoffsäure einschließen, so daß man etwas zuviel Platin erhält. Dieser Fehler wird beim Auswaschen mit 80%igem Alkohol durch die größere Löslichkeit der Fremdsalze in diesem erniedrigt und außerdem durch die größere Löslichkeit des Kaliumplatinchlorides meist mehr oder weniger kompensiert. Je nach den sonst vorhandenen Salzen und der Menge und Stärke des Waschkohols bleiben aber doch gewisse Fehler übrig, weshalb man, besonders bei Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen, falls man völlig sicher gehen will, Blindversuche mit ähnlich zusammengesetzten Salzgemischen von bekanntem Kaliumgehalt ausführen sollte.

II. Einfluß von Fremdsalzen. Chloride, Sulfate, Phosphate, Nitrate, Carbonate, Borate und Silicate, Alkalien und Erdalkalien sowie Eisen und Aluminium stören bei diesem Verfahren nicht. Dagegen sind, wie stets bei der Platinchloridmethode, Ammoniumsalze und organische Substanzen zuvor zu beseitigen. WELLS, BAILEY und FAIRCHILD empfehlen, vor dem Eindampfen mit Platinchlorwasserstoffsäurelösung wenigstens 5 cm³ Salzsäure zuzusetzen; außerdem halten sie es für vorteilhaft, bei genauer Bestimmung kleiner Prozentgehalte an Kalium auch den großen Überschuß der erstgenannten Salze zu entfernen.

III. Als Reduktionsmittel hat man an Stelle des Magnesiumbandes mit gleichem Erfolg *Magnesiumspäne* verwendet (GRETE; FIECHTER) oder auch Magnesiumpulver (REGEL). Mit *Zink* erhielten VILLIERS und BORG zu hohe Platingewichte (Legierungsbildung); *Aluminium* erwies sich ebenfalls als ungeeignet. Die Reduktion in wäßriger oder alkalischer Lösung mit dem von CORENWINDER und CONTAMINE empfohlenen *Natriumformiat* gibt unter Umständen ein sehr feinpulvriges Platin, das an den Gefäßwänden haftet und leicht durch das Filter hindurchgeht (JEAN und TRILLAT; VILLIERS und BORG; SJOLLEMA; WARREN). PELLET begegnete diesen Schwierigkeiten dadurch, daß er die wäßrige Lösung des Kaliumplatinchlorides nach der Reduktion mit Natriumformiat ansäuerte; er erhielt dadurch eine gröbere Platinabscheidung, die sich gut filtrieren und auswaschen ließ, wenn er auch zu dem Waschwasser etwas Salzsäure zusetzte [vgl. auch S. 162, B, 1, a)]. Um ein Festhaften des Platins an den Wänden der Porzellanschale zu vermeiden, rieb er letztere vor der Verwendung mit einem leicht mit Mandel- oder Olivenöl befeuchteten Tuch aus. JEAN und TRILLAT reduzierten mit *Formaldehyd* in alkalischer Lösung; die gleiche Methode benutzten OLMER, PAYAN und BERTHIER für die Kaliumbestimmung im Blutserum. Aber auch diese Arbeitsweise ist nach

VILLIERS und BORG nicht ganz befriedigend, da eine vollständige Abscheidung des Platins nur schwer zu erreichen ist. — Das Platinsalz kann in schwach saurer Lösung bei 80° auch mit *Wasserstoff* reduziert werden; die Umsetzung erfordert jedoch etwa 12 Std. [SMITH und SHEAD (a), s. auch DITTMAR und McARTHUR].

Hinsichtlich weiterer Reduktionsmethoden sei hingewiesen auf SONSTADT, der *metallisches Quecksilber* als Reduktionsmittel vorschlägt (s. auch BOLM und TREADWELL), und auf MERCIER, der *QuecksilberI-chlorid* verwendet. Zur Abscheidung sehr kleiner Mengen Platin eignet sich besonders *Thioessigsäure*, da sie eine sehr voluminöse Platinabscheidung gibt [ATTERBERG (c)].

IV. Abänderungen der Arbeitsvorschrift für die Reduktion in wäßriger Lösung.

a) VILLIERS und BORG waschen das Kaliumplatinchlorid mit einer Mischung gleicher Teile von absolutem Alkohol und Äther aus, lösen es in Wasser und reduzieren es mit *Magnesiumband* in schwach salzsaurer Lösung in ähnlicher Weise wie HICKS. Sie haben auf diese Weise auch in Gegenwart von Phosphat, Sulfat, Calcium-, Magnesium-, Eisenchlorid und Aluminiumsulfat 100% des angewendeten Kaliums wiedergefunden; auch Brom-Ion störte nicht. Der von ihnen benutzte Faktor von 0,4747 für die Umrechnung des gewogenen Platins auf Kaliumoxyd (theoretischer Faktor 0,4825), entsprechend einem Faktor von 0,3941 für Kalium, läßt jedoch darauf schließen, daß sie durch Einschlüsse zu hohe Platinwerte erhielten (vgl. Bem. I). ATTERBERG verwendet bei der Arbeitsweise nach VILLIERS und BORG für Kaliumoxyd den Faktor 0,481. VILLIERS und BORG betonen, daß auch in Gegenwart von Säuren, die mit Salzsäure nicht verflüchtigt werden können, Salzsäure zugegen sein muß, da z. B. bei einer Kaliumsulfatlösung ein Teil des Salzes als solches in den Niederschlag geht. Zur Beseitigung des störenden Einflusses von Eisen- und Aluminiumsalzen empfiehlt ATTERBERG einen Zusatz von Citronensäure.

FALES löst das auf die übliche Weise zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten aus Alkalichloridlösung abgeschiedene Kaliumplatinchlorid in etwa 180 cm³ Wasser, setzt soviel 12 n Salzsäure hinzu, daß die Lösung etwa 0,5 n daran ist und reduziert mit 0,5 g oder mehr Magnesium, das er in Form von Magnesiumband oder -pulver verwendet. Die *Reduktion* soll *nur in Glas- oder Porzellengefäßen*, aber nie in Platinfgefäßen ausgeführt werden, da sich bei letzteren das abgeschiedene Platin in etwa vorhandenen kleinen Schrammen festsetzt. Hinsichtlich des Umrechnungsfaktors werden keine Angaben gemacht.

b) Eine grundsätzlich andere Reduktionsmethode empfiehlt HORSCH, um das Abfiltrieren des Platins und die weitere Behandlung bis zur Auswägung zu vereinfachen. Er löst das mit 80%igem Alkohol vollständig ausgewaschene Kaliumplatinchlorid in soviel Wasser, daß er eine 0,25- bis 0,30%ige Lösung erhält, gibt die Lösung in einen gewogenen *Platintiegel* und erhitzt sie in Gegenwart von 2 bis 3 cm³ *Alkohol* auf dem siedenden Wasserbad. In kurzer Zeit scheidet sich allmählich und gleichmäßig eine an der Tiegelwand festhaftende Platinschicht ab. Nach etwa 25 Min. ist die Reduktion beendet. Zur Sicherheit setzt man noch einige Tropfen Alkohol zu und erhitzt noch weitere 5 Min. Man gießt danach die Flüssigkeit aus und wäscht mit Wasser nach; ein Verlust an Platin ist dabei nicht zu befürchten. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad und darauffolgendem starken Glühen erhält das zunächst schwarze Platin das Aussehen des Platintiegels. *Vorbedingung* für diese Art der Reduktion ist die *Gegenwart von katalytisch wirkendem Platin* (s. auch HILGARD) und eine *genügende Verdünnung der Kaliumplatinchloridlösung*. Anderenfalls wird das Platin überhaupt nicht oder aber langsam, unvollständig und in nicht zusammenhängender fester Form abgeschieden. Von stärker konzentrierten Lösungen ist daher nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen nur ein bestimmter Teil zu verwenden. Durch Formaldehyd oder Allylalkohol kann der Alkohol nicht ersetzt werden; s. jedoch die ähnliche Arbeitsweise von KLINKERFUES mit Ameisensäure.

Bei Auswagen von etwa 0,02 g Platin hat HORSCH eine *Genauigkeit* der gefundenen Kaliumchloridwerte auf einige Promille erhalten. Er verwendet den *empirischen Umrechnungsfaktor* 0,7613 (theoretischer Faktor = 0,7638).

Der Tiegel läßt sich durch Reiben mit der Asche eines Auerstrumpfes oder mit Seesand polieren; er verliert dabei höchstens 0,001 g.

c) CLASSEN hat bereits 1884 auf die Möglichkeit hingewiesen, das *Platin aus der Kaliumplatinchloridlösung elektrolytisch abzuscheiden*. SCHUMM erhielt mit folgender von CLASSEN (s. CLASSEN und DANNEEL) angegebener Arbeitsvorschrift auf einige Zehntelmilligramme sichere Ergebnisse: Die wäßrige Lösung des Kaliumplatinchlorides wird nach dem Ansäuern mit 2 Vol.-% verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in einer Platinschale bei etwa 60° und ruhendem Elektrolyten mit 0,01 bis 0,05 Ampere auf 100 cm² Elektrodenfläche elektrolysiert. Die Anfangsspannung beträgt etwa 1,2 Volt, sie steigt später auf 1,7 Volt. Als Anode dient eine durchlochte Scheibenelektrode. Nach CLASSEN-DANNEEL werden Platinmengen bis zu 0,4 g in 5 Std. vollständig ausgefällt. Zur Beseitigung von okkludiertem Wasserstoff ist das Platin bis zur Gewichtskonstanz zu glühen und zu wägen. Am Ende der Elektrolyse darf die Lösung mit Schwefelwasserstoff keine Reaktion auf Platin mehr geben. Das abgeschiedene Platin wird aus der Schale nicht wieder entfernt. SCHUMM prüfte die Methode mit reiner Kaliumchloridlösung, die er nach der üblichen Arbeitsvorschrift mit Platinchlorwasserstoffsäure fällte. Zum Auswaschen verwendete er eine Mischung von absolutem Alkohol und Äther (2 : 1). Für die Abscheidung von 0,2 g Platin hat er einen *Umrechnungsfaktor* von 0,7646, für 0,04 g Platin dagegen 0,767 ermittelt. Er hat also stets etwas weniger Platin erhalten als der Theorie entspricht.

Schnellelektrolytisch kann das Platin nach A. FISCHER (CLASSEN-DANNEEL, S. 343) in 6 bis 10 Min. abgeschieden werden bei Verwendung einer Badspannung von 10,5 bis 11 Volt, einer Stromstärke von 5 Ampere/100 cm² und einer Tourenzahl der Anode von 500 bis 800.

V. *Reduktion des Kaliumplatinchlorides auf trockenem Wege*. Für die *Untersuchung von Salzgemischen, insbesondere Düngesalzen*, hat sich das von NEUBAUER unter Benutzung der Vorschläge FINKENERS und in Auseinandersetzung mit KLING und ENGELS mit größter Sorgfalt ausgearbeitete Verfahren, das auf der *Reduktion mit Wasserstoff bzw. Leuchtgas* beruht, bestens bewährt.

Arbeitsvorschrift von NEUBAUER (f). Die in geeigneter Weise (s. unten) vorbereitete schwach salzsaure Lösung der Kalisalze dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad mit *soviel Platinchlorwasserstoffsäurelösung* ein, daß *nach der Bildung des Kaliumplatinchlorides noch ein kleiner, aber deutlicher Überschuß*, erkennbar an der Gelbfärbung des alkoholischen Filtrates, *zurückbleibt*. Sobald keine Dämpfe mehr entweichen, läßt man erkalten, durchfeuchtet die Salzmasse mit etwa 0,5 cm³ Wasser und zerreibt sie sehr sorgfältig mit einem am Ende breitgedrückten Glasstab. Danach setzt man mindestens 35 cm³ Alkohol von wenigstens 96 Vol.-% in 3 etwa gleichen Anteilen zu und zerreibt nach jeder Zugabe wieder gründlich. Bei Anwesenheit von viel Natrium- und Magnesiumsulfat nimmt die Salzmasse zunächst eine etwas schmierige Beschaffenheit an, wird aber bald hart und krystallinisch. Ist die über dem Niederschlag stehende Lösung nicht wenigstens schwach gelb gefärbt, so war der Zusatz von Platinlösung ungenügend; in diesem Fall ist nach vorsichtigem Vertreiben des Alkohols nochmals mit etwas Platinchlorwasserstoffsäurelösung einzudampfen.

Nach Zusatz des Alkohols läßt man die Schale etwa 1/2 Std. bedeckt und vor grellem Licht geschützt stehen und filtriert durch einen Platin (NEUBAUER)- oder Porzellan-Filtertiegel¹. Der Rückstand wird in der Schale mit Alkohol von

¹ Ein Asbest-GOOCH-Tiegel ist *nicht* brauchbar, da sein Gewicht bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht konstant ist.

wenigstens 96 Vol.-% unter sorgfältigem Zerreiben durch Dekantieren gründlich waschen, bis das Filtrat vollständig farblos ist, und schließlich in den Tiegel gespült. Durch vorsichtiges Erwärmen vertreibt man dann den noch am Niederschlag haftenden Alkohol. In den mit einem durchlochtem Porzellandeckel bedeckten Tiegel wird darauf unter mäßigem Erhitzen *Wasserstoff* eingeleitet (bei Abwesenheit von Barium kann auch unbedenklich *Leuchtgas* verwendet werden). Um die Stärke des Gasstromes einzustellen, zündet man das aus der engen Ausströmungsöffnung des Zuleitungsrohres austretende Gas an und regelt den Zufluß derart, daß die Flamme etwa 2 cm lang wird. Durch kurzes Zusammendrücken des Schlauches bringt man die Flamme zum Verlöschen und leitet danach das Gas direkt in den Tiegel.

Das *Erhitzen* des Tiegels hat zunächst mit ganz kleiner Flamme zu geschehen, da anderenfalls durch das Verknistern der Krystalle und die Chlorwasserstoffentwicklung Verluste an Platin auftreten können. Nach 5 Min. kann die Flamme soweit vergrößert werden, daß der Boden des Tiegels eine im diffusen Tageslicht *kaum sichtbare Rotglut* zeigt. Höheres Erhitzen ist unnötig (s. S. 142) und außerdem schädlich, da der Salzurückstand beim Zusammensintern oder Schmelzen leicht Platinsalz einschließt und dadurch der Reduktion entzieht; der Rückstand zeigt in diesem Fall nach dem Glühen eine gelbliche Farbe. Bei Anwendung eines Porzellanfiltertiegels ist darauf zu achten, daß die Wand des Tiegels genügend gegläht wird, um alle Platinreste vollständig zu reduzieren. Nach 20 Min. stellt man das Gas ab, läßt den Tiegel erkalten, durchfeuchtet den Inhalt zunächst mit kaltem Wasser und saugt danach etwa 15mal heißes Wasser durch, bis die leicht löslichen Salze vollständig ausgewaschen sind. Zur sicheren Entfernung von Calciumsulfat und anderen etwa vorhandenen schwer löslichen Stoffen wird der Tiegel noch etwa $\frac{1}{2}$ Std. lang in heiße 15- bis 20%ige Salpetersäure ($D \sim 1,1$) gesetzt, und zwar am besten so, daß der Tiegelboden den Boden des größeren Gefäßes nicht berührt. Durch gründliches Nachwaschen mit heißem Wasser wird die Säure beseitigt und nach Trocknen und Glühen des Tiegels das Platin ausgewogen. Die Zeitdauer des Glühens soll nicht zu kurz sein, damit etwa beim Reduzieren gebildete Kohle vollständig verbrennen kann.

Zur *Umrechnung des erhaltenen Platins auf Kaliumchlorid* ist der von NEUBAUER bestimmte *empirische* Faktor 0,76116 zu benutzen, da das Kaliumplatinchlorid mehr Platin enthält als seiner Formel entspricht (S. 142).

Bemerkungen. I. *Genauigkeit*. NEUBAUERs zahlreiche Beleganalysen (b) für die *Analyse von natürlichen Kalisalzen* zeigen eine *Genauigkeit der Kaliumbestimmung von einigen Promillen bei Auswägen von 0,1 bis 0,6 g Platin*. Die Kaliumfällung wurde dabei unmittelbar in der Salzlösung ausgeführt, d. h. in Anwesenheit von *Natrium-, Calcium-, Magnesium- und Sulfat-Ionen*. Salzsäure ist auch beim Vorliegen reiner Kaliumsulfatlösung zuzusetzen, sonst werden die Ergebnisse zu hoch [NEUBAUER (a)]. Etwa vorhandene *Phosphat-Ionen* sind nach NEUBAUER am sichersten durch vorherige Fällung mit frisch hergestellter Kalkmilch zu beseitigen, da die so erhaltene Fällung nur sehr wenig Kaliumsalz adsorbiert (c); die *Fehler* der Kaliumbestimmung im Filtrat liegen unter diesen Bedingungen *zwischen -1,2 und +1,6% für 0,2 bis 0,8 g Platin*. Das Volumen des Niederschlages in der vor dem Filtrieren aufgefüllten Lösung ist dabei nicht berücksichtigt worden, da es bei einem P_2O_5 -Gehalt von 10% nur einen Überwert des Kaliums von etwa 0,2% veranlaßt [NEUBAUER (f), S. 595].

KLING und ENGELS haben die Methode für die *Kaliumbestimmung in Superphosphat enthaltenden Mischdüngern* geprüft. Mit einigen von NEUBAUER nicht durchweg als günstig bezeichneten Abänderungen der Methode (insbesondere Fällung mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak anstatt mit Kalkmilch) haben sie bei künstlichen Gemischen Abweichungen bis zu 1% für Auswägen von etwa 0,2 g Platin erhalten. Bei Mischdüngern mit 30 bis 40% K_2O betragen die

Schwankungen der Ergebnisse etwa 0,5%, bei 10% K_2O einige Prozente der vorhandenen Menge Kalium.

Vgl. außerdem die günstige Beurteilung der Methode durch SCHMITZ sowie die von TIETJENS und ROEMER veröffentlichten Beleganalysen.

II. *Auswaschen* des Platins mit Salzsäure anstatt Salpetersäure bewirkt bei dem nachfolgenden Auswaschen mit Wasser kolloides Durchlaufen des Platins und ist daher zu vermeiden. Die Chloride müssen vor der Behandlung mit Salpetersäure vollständig beseitigt werden, da sonst Platin gelöst werden kann.

III. *Einfluß fremder Stoffe*. Vorbedingung für ein richtiges Ergebnis ist auch hier die *Abwesenheit von Ammoniumsalzen und von organischen Verbindungen*. Weiterhin dürfen keine anorganischen Stoffe zugegen sein, die im Laufe des Analyse-ganges in Salpetersäure unlösliche Verbindungen bilden, wie *Zinn, Kieselsäure*. Auch *Barium* ist zu vermeiden, besonders, wenn anstatt des Wasserstoffes schwefelhaltiges Leuchtgas verwendet wird. Mit Rücksicht auf die bequemere Aufarbeitung der Platinrückstände empfiehlt NEUBAUER (f) außerdem, alle *Schwermetalle* zu entfernen und wenigstens den größten Teil der *Phosphorsäure*, da sonst nach dem Übergießen mit Alkohol eine zähe Salzmasse entsteht, die sich schlecht verarbeiten läßt. *Die Lösung soll demnach an Kationen nur Alkalien außer Ammonium und alkalische Erden außer Barium und an Anionen Chlor- und Sulfat-Ionen sowie höchstens geringe Mengen Phosphat- und Nitrat-Ionen enthalten*. Hinsichtlich der Beseitigung der in Frage kommenden Kationen und Anionen vgl. S. 152f.

IV. *Arbeitsweise in besonderen Fällen*. Wenn es sich nur um die *Reduktion kleiner Mengen* von Kaliumplatinchlorid handelt (bis etwa 0,03 g), so genügt das Veraschen des Filters samt Niederschlag nach vorhergehendem Trocknen und Verkohlen in bedecktem Tiegel zur Abscheidung des Platins. Zur Vorsicht kann man noch etwas wasserfreie krystallisierte Oxalsäure in den Tiegel bringen und bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, dann stärker erhitzen. Hierauf verfährt man wie vorher angegeben.

STREBINGER und HOLZER führen Mengen von 4 mg Kaliumplatinchlorid, die sich in einem bedeckten Mikro-NEUBAUER-Tiegel befinden, nach Vortrocknen bei 100° durch 20 Min. langes Glühen im elektrischen Ofen auf 1200 bis 1400° in metallisches Platin und Kaliumchlorid über, waschen letzteres mit verdünnter Essigsäure aus und wägen nach nochmaligem Glühen des Platins (vgl. auch HILGARD sowie TURKUS).

War *nur Kaliumsalz* zugegen bzw. lag vor der Reduktion reines Kaliumplatinchlorid vor, so kann auch nach der Reduktion im Wasserstoffstrom das Kaliumchlorid in der Waschlöslichkeit durch Trocknen, schwaches Glühen und Wägen des Rückstandes direkt bestimmt werden. Ein etwaiger geringer Platingehalt des Filtrates ist nach dem Auswägen des Rückstandes abzutrennen und in Abzug zu bringen. Das Verfahren kommt in Betracht, wenn zu befürchten ist, daß das abgeschiedene und reduzierte Kaliumplatinchlorid Ammoniumplatinchlorid enthalten haben könnte. Anstatt das Kaliumchlorid zu wägen, kann man ebenso gut die vorhandene Menge Chlor-Ionen durch Titration mit Silbernitrat ermitteln.

B. Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-PlatinIV-chlorid.

Zur maßanalytischen Bestimmung der Menge des abgeschiedenen Kaliumplatinchlorides dient entweder die *argentometrische Chloridtitration* oder die *jodometrische Titration von Kalium-PlatinIV-jodid*. Die unmittelbare *konduktometrische Titration* von Kalium mit dem Platinreagens wurde von DUBOUX ausgeführt.

1. Argentometrische Titration.

Die Bestimmung beruht auf der *Reduktion des Platindoppelsalzes* und darauffolgender *Titration der erhaltenen Kaliumchloridlösung mit Silbernitratlösung*.

a) Arbeitsvorschrift von DE KONINCK (b). Das nach der Arbeitsvorschrift S. 144 erhaltene, von fremden Chloriden gänzlich freie und auch nicht mehr alkoholhaltige Kaliumplatinchlorid wird in heißem Wasser gelöst und mit chlorfreiem Formiat versetzt (vgl. S. 157, Bem. III). Besonders geeignet ist *Calciumformiat*, welches sich durch Umkrystallisieren leicht reinigen läßt und sehr haltbar ist. Nach einigem Erwärmen hat sich das Platin vollkommen abgeschieden und die überstehende Flüssigkeit ist klar geworden. Durch Zusatz einer geringen Menge von chlorfreiem gefälltem Calciumcarbonat wird die entstandene Salzsäure neutralisiert, danach das Platin mit dem überschüssigen Calciumcarbonat abfiltriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und in der Lösung die Menge des entstandenen Chlorides mit Silbernitrat titriert unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. DE KONINCK hat nach dieser Methode sehr befriedigende Ergebnisse erhalten; desgleichen wird sie von ATTERBERG (c) empfohlen.

Bei Verwendung von *Magnesiumpulver* zur Reduktion ist darauf zu achten, daß kein Magnesiumoxychlorid mit dem Platin zusammen ausfällt. Nach FABRE ist dessen Bildung zu vermeiden durch Anwendung eines nur geringen Überschusses von Magnesium, mäßiges Erhitzen (auf etwa 60°) und genügendes Verdünnen der Lösung. Gegen Ende der Reduktion sind außerdem einige Tropfen Schwefelsäure hinzuzusetzen. Im übrigen wird wie oben verfahren. Bei Bestimmungen mit Kaliumchlorid und Kaliumsulfat erhielt FABRE Fehler von — 2 bis — 4% gegenüber den angewendeten Mengen.

Es sei weiterhin erwähnt, daß MOHR das Kaliumplatinchlorid nach dem Trocknen durch Schmelzen mit der doppelten Menge *Natriumoxalat* reduziert; STOLBA setzt *metallisches Silber* zur wäßrigen Lösung und DUBERNARD, ebenso FEIT und BOKEMÜLLER sowie DIAMANT verwenden *Zinkstaub*.

b) BULLOCK und KIRK haben eine *maßanalytische Mikrobestimmung* ausgearbeitet, bei der sie das Platin mittels *metallischen Magnesiums* in neutraler Lösung reduzieren und das Chlor mit Silbernitrat titrieren unter Verwendung von Dichlorfluorescein als Indicator.

Arbeitsvorschrift. 1 bis 2 cm³ Lösung, entsprechend etwa 0,4 bis 1,5 mg Kaliumchlorid, werden in einem kleinen Porzellantiegel mit einem Überschuß einer 0,5%igen Platinchlorwasserstoffsäurelösung auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Zum Filtrieren werden Filterstäbchen verwendet. Das Auswaschen des Rückstandes geschieht 2mal mit je 1 cm³ 80%igem Alkohol, der mit Kaliumplatinchlorid gesättigt ist, danach 2- oder 3mal mit je 1 cm³ ebenfalls mit Kaliumplatinchlorid gesättigter 20%iger Ammoniumchloridlösung und schließlich noch 3- bis 4mal mit 80%igem Alkohol wie zu Beginn. Die Vollständigkeit der Entfernung des Ammoniumchlorides durch das letzte Waschen ist zu erkennen am Ausbleiben einer Krustenbildung auf dem Filter nach dem Verdunsten des Alkohols. (Bei der Analyse einer reinen Kaliumchloridlösung kann das Auswaschen etwas abgekürzt werden.)

Zu der Lösung des Niederschlages in 1 bis 2 cm³ heißem Wasser gibt man eine kleine Menge *Magnesiumpulver* und dampft wieder auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Man löst mit einer bekannten Menge Wasser — gewöhnlich 3 cm³ — die Chloride auf und filtriert durch ein kleines trockenes Papierfilter. Ein bestimmter Teil des Filtrates, z. B. 1 cm³, wird mit 0,005 n Silbernitratlösung titriert (Büretten-einteilung auf 0,02 cm³). Für die scharfe Erkennung des Endpunktes mit *Dichlorfluorescein* ist es erforderlich, daß von dem Adsorptionsindicator nicht mehr als 2 Tropfen 0,01%ige Lösung verwendet werden, daß ein dem vorhandenen Volumen etwa gleiches Volumen Aceton zugesetzt wird und die Lösung neutral reagiert (erkennbar an der grünen Fluorescenz des Indicators).

Bemerkungen. Die mit dieser Methode erzielte *Genauigkeit* ist sehr befriedigend: bei etwa 0,4 mg Kalium betragen die Abweichungen von den gegebenen Mengen höchstens — 0,006 mg, bei etwa 0,8 mg nur — 0,004 mg, wenn von reiner Kalium-

chloridlösung ausgegangen wird. Die Verwendbarkeit der Methode für die Abscheidung kleiner Kaliummengen neben großen Mengen anderer Salze beweisen die Verfasser durch die Analyse von 1 und 2 cm³ *Meerwasser* nach obiger Vorschrift. Auch hier haben sie für 0,34 mg Kalium nur Abweichungen von — 0,003 bis + 0,002 mg vom Mittelwert gefunden.

Filterstäbchen aus gesintertem Glas mit Asbestauflage haben sich als sehr geeignet erwiesen. Der verwendete *Alkohol* muß aldehydfrei sein (STREBINGER und HOLZER). Von anderen Ionen stören bei der Titration in stärkerem Maße hauptsächlich größere Mengen von *Phosphat*-Ionen.

Die Versuche von BULLOCK und KIRK über die Anwendung dieser Methode auf die *Analyse biologischer Flüssigkeiten* sind noch nicht abgeschlossen.

c) Für die *Kaliumbestimmung in biologischem Material* wird von CAHEN eine Arbeitsweise empfohlen, die es ermöglicht, das Kalium *in Gegenwart von Ammoniumsalzen* zu fällen. Die gefällten Platinchloride werden abzentrifugiert; die Reduktion geschieht in dem Zentrifugenröhrchen durch *Erhitzen im Wasserstoffstrom*.

Arbeitsvorschrift. Nach Zersetzung des organischen Materials mit Perchlorsäure und Salpetersäure wird die erhaltene Lösung in einem Zentrifugenrohr aus widerstandsfähigem Glas (z. B. *Pyrexglas*) mit dem Platinreagens versetzt. Das Rohr kann mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden, in dem ein längeres Gaseinleitungsrohr und ein kürzeres Ableitungsrohr eingeschmolzen sind. Die Lösung wird im Wasserbad zur Trockne eingedampft; danach werden die leicht löslichen Platinchloride mit absolutem Alkohol entfernt, dessen erster Anteil 12 Min. mit dem Rückstand in Berührung bleibt. Der Waschalkohol wird jedesmal mit dem Rückstand verrührt und nach dem Zentrifugieren abgehebert. Man trocknet den Rückstand durch Einstellen des Zentrifugenglases in ein Wasserbad, setzt dann den Stopfen auf das Rohr und leitet mit Phosphorperoxyd getrockneten Wasserstoff ein, bis die Luft vollständig verdrängt ist. Dann wird der durch eine doppelte Schicht von Kupferdrahtnetz geschützte Boden des Zentrifugenglases vorsichtig höher erhitzt. Die Temperatur soll Rotglut nicht erreichen. Es tritt so vollständige Reduktion der Platinchloride ein und außerdem wird das aus dem Ammoniumsalz gebildete Ammoniumchlorid vertrieben. Die Reduktion beansprucht 1¹/₂ bis 2 Std.

Man läßt im Wasserstoffstrom abkühlen, gibt zu dem Rückstand einige Kubikzentimeter Wasser und erwärmt vorsichtig, setzt danach 10 cm³ 0,01 n Silbernitratlösung (aus einer in 0,02 cm³ geteilten Bürette) hinzu und zentrifugiert 10 Min. lang. Durch Filtrieren über Glaswolle und 2- bis 3maliges Nachwaschen erhält man ein Filtrat, in dem man das im Überschuß zugesetzte Silbernitrat mit 0,01 n Kaliumrhodanidlösung nach VOLHARD titrieren kann.

Bei der Bestimmung von *etwa 7 mg Kaliumchlorid* erreichten die von CAHEN gefundenen Fehler der Methode in keinem Falle 2%. Die Kaliumbestimmung in Eiweiß ergab bei 1 mg Kalium eine maximale Differenz der Parallelbestimmungen von 5%.

d) Bei der *Methode von HARRISON und DARROW*, die ebenfalls für die Kaliumbestimmung in biologischem Material ausgearbeitet worden ist, wird das Kaliumplatinchlorid *mit Natriumhydrosulfit* nur bis zu KaliumplatinII-chlorid reduziert, das Chlorid anschließend mit Silbernitrat gefällt und nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt.

Arbeitsvorschrift. Nach Veraschen des Materials und Ausfällen des vorhandenen Phosphates (mittels möglichst wenig Calciumhydroxydes) wird die höchstens schwach salzsaure Lösung mit einer hinreichenden Menge Platinreagens (26,5 g H₂PtCl₆ · 6 H₂O gelöst in 100 cm³ 1 n HCl) versetzt. Das Eindampfen geschieht nur soweit, daß die Salze nach dem Erkalten noch feucht aussehen. Zum Auswaschen

dient salpetersaurer, an Kaliumplatinchlorid gesättigter 80%iger Alkohol (15 cm³ etwa 1 n Salpetersäure auf 80 cm³ 95%igen Alkohol).

Man löst das Kaliumplatinchlorid mit geringen Mengen heißen Wassers und verwendet nötigenfalls von dieser Lösung einen Bruchteil, der 0,156 bis 1,56 mg Kalium (entsprechend 0,004 bis 0,04 Millimolen KCl) enthält, fügt dazu 0,4 bis 0,5 cm³ 15%ige Natriumhydrosulfitlösung, läßt 1 Min. sieden, gibt 3 cm³ (für sehr kleine Kaliummengen weniger) einer 0,05 n Silbernitratlösung und schließlich noch 2 bis 4 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu. Nach nochmaligem Sieden und Kühlen mit Eiswasser titriert man nach VOLHARD mit 0,02 n Ammoniumrhodanidlösung. Der Endpunkt ist am deutlichsten, wenn das Lösungsvolumen 10 cm³ nicht überschreitet.

Bemerkungen. HARRISON und DARROW haben 0,004 bis 0,15 Millimole Kaliumchlorid in Gegenwart von 0,15 Millimolen Natriumchlorid mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen können. Es sollen nicht mehr als 3 cm³ 0,05 n Silbernitratlösung in Anwendung kommen; anderenfalls können die Ergebnisse um 2 bis 5% zu niedrig sein, da der Endpunkt der Titration dann rasch wieder verschwindet. Bei den angegebenen Arbeitsbedingungen ist der Endpunkt sehr scharf.

Natriumhydrosulfit führt 4wertiges Platin nur in 2wertiges über, nicht jedoch in elementares Platin, desgleichen auch Wasserstoffperoxyd. — Eine geringe Menge Phosphat kann zugegen sein, dagegen machen größere Mengen den Niederschlag bei Zugabe des Alkohols klebrig, so daß das Auswaschen unmöglich wird. Letzteres ist auch in Gegenwart größerer Mengen von Calciumsulfat der Fall. — Der Säuregehalt des Waschalkohols dient der vollständigen Beseitigung von Natriumsalz zwecks quantitativer Bestimmung des letzteren. Außerdem hält sich die an Kaliumplatinchlorid gesättigte alkoholische Lösung in Gegenwart der Säure wenigstens 5 bis 6 Wochen.

2. Jodometrische Titration.

Die jodometrische Bestimmung des Kaliums beruht auf der Umsetzung des Kaliumplatinchlorides mit Kaliumjodid zu weinrotem Kalium-PlatinIV-jodid K_2PtJ_6 und der Reduktion des letzteren mit Natriumthiosulfat zu citronengelbem Kalium-PlatinII-jodid K_2PtJ_4 . Die Methode wurde von SHOHL und BENNETT unter Bezugnahme auf die Versuche von PETERSON ausgearbeitet; sie ist bisher nur bei Kaliummikrobestimmungen für physiologische Zwecke verwendet worden.

Arbeitsvorschrift von SHOHL und BENNETT. Lösungen. (1) Das Fällungsmittel enthält — wie in den meisten Fällen — 10 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure in 100 cm³. (2) Der verwendete Alkohol ist zuvor über Kalk zu destillieren; zum Auswaschen ist er außerdem noch mit Kaliumplatinchlorid zu sättigen. Außerdem sind erforderlich: (3) 10%ige Kaliumchloridlösung, gesättigt mit Kaliumplatinchlorid, (4) 2 n Kaliumjodidlösung, (5) 0,01 n Natriumthiosulfatlösung, die täglich aus bekannter konzentrierterer Lösung durch genaues Verdünnen hergestellt wird oder deren Titer täglich gegen Kaliumjodat oder Kaliumbijodat zu kontrollieren ist.

Die Abscheidung geschieht mit einigen Abänderungen nach der Methode von LINDO-GLADDING (s. S. 154f.): Zu dem nach dem Veraschen des organischen Materials mit Hilfe von Schwefelsäure erhaltenen Rückstand, der aus den Sulfaten von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium besteht, außerdem eine geringe Menge Phosphat enthält¹ und dessen Gehalt an Kalium 0,4 bis 0,8 mg beträgt, werden im Platintiegel 1 cm³ 1 n Salzsäure und 0,30 cm³ Platinreagens und nach

¹ Zusammensetzung von Blutserum hinsichtlich der anorganischen Bestandteile (WENGER, CIMERMAN und RZYMOWSKA). In 1 l sind enthalten:

NaCl	8,6 g	MgSO ₄	0,25 g
K ₂ SO ₄	0,46 g	(NH ₄) ₂ HPO ₄	0,15 g
CaCO ₃	0,25 g		

gutem Vermischen 5 cm³ des über Kalk destillierten Alkohols gegeben. Nach 20 Min. langem Stehen wird der Niederschlag auf ein besonderes Mikrofilter abgesaugt, welches aus einem kleinen Trichter mit passender Glaskugel und Asbesteinlage besteht. Zum Auswaschen von Niederschlag und Filter dienen zunächst 4 bis 5 kleine Anteile des mit Kaliumplatinchlorid gesättigten Alkohols; danach werden die noch im Niederschlag vorhandenen Fremdsalze, die durch den Zusatz von Alkohol mit ausgefällt worden sind, durch 3- oder 4maliges Auswaschen mit der angegebenen Kaliumchloridlösung beseitigt (vgl. S. 143).

Bestimmung. Der Niederschlag wird zusammen mit dem Asbest in den Tiegel zurückgegeben, in dem die Fällung vorgenommen worden ist, und mit 1 bis 2 cm³ heißem Wasser, die gleichzeitig zum Ausspülen des Trichters verwendet werden, gelöst. Nach Zugabe von 1 cm³ 2 n Kaliumjodidlösung erhitzt man 3 bis 5 Min. lang bis fast zum Sieden und titriert dann — in Gegenwart des Asbestes — die heiße Lösung mit 0,01 n Thiosulfatlösung (mit Hilfe einer in 0,01 cm³ eingeteilten Mikrobürette) bis zur Farbänderung der Lösung von Rotgelb nach Citronengelb, die mit einem Tropfen Lösung zu erreichen ist. 1 cm³ 0,01 n Thiosulfatlösung entspricht 0,391 mg Kalium.

Bemerkungen. I. **Genauigkeit.** Nach SHOHL und BENNETT ist diese Titriermethode für 0,4 bis 1,0 mg Kalium geeignet. Ihre Ergebnisse mit reinen Kaliumsulfatlösungen zeigen für 0,4 mg Kalium Fehler von $-0,4$ und $+1,0\%$; bei einer Mischung von Salzen bekannter Reinheit in dem Verhältnis, in dem sie im Blut vorliegen, betragen sie für 0,6 mg Kalium $+0,5$ bis $+1,6\%$. Bei Parallelversuchen mit physiologischem Material ist der maximale Unterschied der Ergebnisse im Durchschnitt 3 bis 4%.

Die Prüfung der Arbeitsweise hat HARRISON und DARROW zu dem Ergebnis geführt, daß die Arbeitsbedingungen, insbesondere Konzentration an Kaliumjodid, Säuregehalt der Lösung, Dauer und Temperatur des Erhitzens und Geschwindigkeit der Titration, genau eingehalten werden müssen, wenn der Theorie entsprechende Ergebnisse erzielt werden sollen, und daß daher bei Aufgaben der Praxis mit veränderlichen und unbekanntem Kaliummengen Unregelmäßigkeiten zu erwarten sind.

II. **Abscheidungsbedingungen.** Die Anwendung von über Kalk destilliertem Alkohol bei der Fällung und das Sättigen der Waschlösungen mit Kaliumplatinchlorid erwies sich als notwendig für die hinreichend vollständige Ausfällung der vorliegenden kleinen Kaliummengen¹, deren Bestimmung außerdem eine besonders sorgfältige Entfernung der Ammoniumsalze zur Voraussetzung hat.

III. **Titration.** Näheres über die Farbreaktion bei der Bildung von Kalium-PlatinIV-jodid, die zuerst von CAMERON und FAILEYERS für die colorimetrische Bestimmung kleiner Kaliummengen angewendet worden ist (s. S. 168), vgl. S. 169, Bem. II. Da die Titration mit Thiosulfat nur in genau neutraler Lösung richtige Werte gibt, kann die an sich langsam erfolgende Umsetzung zwischen Kaliumplatinchlorid und Kaliumjodid in diesem Fall nur durch die Wahl einer geeigneten Kaliumjodidkonzentration (etwa 1 n) und durch Erwärmen der Lösung soweit beschleunigt werden, daß die Lösung unmittelbar titriert werden kann. Die Reduktion durch Thiosulfat erfolgt leicht, sie kann sowohl in heißer als auch in kalter Lösung ausgeführt werden (s. Bem. IV). — Der Niederschlag muß vor dem Lösen vollständig von Alkohol befreit werden. Auch jedes andere etwa vorhandene Reduktionsmittel muß vor der Umsetzung mit Kaliumjodid beseitigt werden, da das Kaliumplatinjodid leichter reduzierbar ist als das Kaliumplatinchlorid. Neutralsalze wie z. B. Kaliumchlorid sind auf die Titration ohne Einfluß.

Das bei der Titration erhaltene Kalium-PlatinII-jodid kann man leicht wieder in Kalium-PlatinIV-jodid überführen, indem man zu der Lösung 1 cm³ 1 n Salz-

¹ Vgl. hierzu die übrigen auf der Kaliumplatinchloridabscheidung beruhenden Mikromethoden S. 151 und insbesondere diejenige von BULLOCK und KIRK, S. 162.

säure und 0,10 cm³ 0,2%ige Wasserstoffsperoxydlösung gibt und die so erhaltene Lösung 1/2 bis 1 Std. an der Luft stehen läßt. Nach dem Verdünnen auf 50 cm³ kann man dann das Kalium zur *Kontrolle der volumetrischen Bestimmung* nochmals nach den Angaben auf S. 168 *colorimetrisch* bestimmen.

IV. Abänderungen der Arbeitsweise. a) HALD verwendet die Methode von SHOHL und BENNETT in etwas abgeänderter Form. Es handelt sich dabei nur um die *Abscheidung des Kaliums aus einem Gemisch von Kalium- und Natriumsulfat*, und zwar nach einer Arbeitsweise, bei der möglichst wenig Natriumsulfat von dem Kaliumplatinchlorid zurückgehalten wird, so daß es möglich ist, im Filtrat das Natrium quantitativ zu bestimmen. Das Kaliumplatinchlorid wird — wie es allgemein bei der Makrobestimmung üblich ist (s. S. 144 und S. 147, Bem. III) — aus stärker verdünnter Lösung gefällt, und zwar mit einer 1 n salzsauren Platinchlorwasserstoffsäurelösung, die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 80%igem Alkohol, der zuvor mit Kaliumplatinchlorid gesättigt worden ist, aufgenommen. Mit dem gleichen Alkohol wird der Niederschlag auch vollständig ausgewaschen. Zur Filtration dient ein Glasfiltertiegel, da der bei der Titration nach SHOHL und BENNETT in der Lösung vorhandene Asbest die Erkennung des Endpunktes etwas erschwert. Die Titration geschieht in stärker verdünnter Lösung bei etwa gleicher Kaliumjodidkonzentration in der Kälte mit 0,005 n Thiosulfatlösung.

Bei der Bestimmung von *Kaliummengen bis herab zu 0,04 mg* ist es nach HARTZLER sehr wichtig, daß die Kaliumplatinchloridlösung vor der Titration nicht zu stark verdünnt wird. Eine Konzentration von etwa 0,1 mg K in 1,5 cm³ hat sich als die günstigste erwiesen. Liegen etwa 0,04 mg K in einem Volumen von 50 cm³ vor, so sind die Ergebnisse um 20% zu niedrig. Es ist hier daher zweckmäßig, anstatt der 2 n Kaliumjodidlösung ein kleineres Volumen von 4 n (frisch bereiteter) Lösung anzuwenden. HARTZLER arbeitet im übrigen im wesentlichen nach den Angaben von HALD, führt jedoch die Filtration mit Hilfe eines Filterstäbchens aus Jenaer gesintertem Glas (Porosität Nr. 3) aus.

b) WENGER, CIMERMAN und RZYMOWSKA fällen das Kalium wie SHOHL und BENNETT in Gegenwart aller anderen in einem biologischen Untersuchungsmaterial normalerweise vorhandenen Kationen, sie zersetzen jedoch zuvor die organischen Bestandteile mit Salpeter- und Perchlorsäure anstatt mit Schwefelsäure, so daß sie nur eine geringe Menge Sulfat-Ionen in der Lösung haben, und beseitigen danach etwa vorhandene Ammoniumsalze durch Erhitzen mit sehr wenig Natronlauge (entsprechend etwa 3 mg Na). Für die Abscheidung des Kaliumplatinchlorides ziehen sie die von ihnen *abgeänderte Perchloratmethode* von SMITH und GRING (s. S. 150f.) der „klassischen“ Methode (in der Ausführungsform nach EMICH, s. S. 151) vor, da sie dadurch einen besser filtrierbaren und aus den Filterstäbchen leichter herauslösbaren Niederschlag erhalten und außerdem weniger Platinreagens brauchen (0,3 cm³ anstatt 2 cm³ der 10%igen Platinlösung zur Analyse von 2 cm³ Serum). Die vorteilhafteste Art des Gebrauchs der Filterstäbchen (von der BERLINER PORZELLANMANUFAKTUR) bei dieser jodometrischen Kaliumbestimmung ist von ihnen eingehend geprüft worden, insbesondere auch hinsichtlich Form und Porenweite der Stäbchen. Es wird außerdem noch darauf hingewiesen, daß das destillierte Wasser durch Destillation über Bariumhydroxyd und Auskochen sorgfältig von Kohlendioxyd zu befreien ist und daß durch die alleinige Fällung des Eiweißes aus Blutserum mit Trichloressigsäure die organischen Stoffe nicht mit der für eine zuverlässige Kaliumbestimmung erforderlichen Vollständigkeit beseitigt werden können (vgl. Bem. III). Das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid wird nach dem Auswaschen 15 Min. lang auf 110 bis 120° erhitzt.

Die *Genauigkeit* der von WENGER, CIMERMAN und RZYMOWSKA sowohl mit reinen Kaliumchloridlösungen als auch mit einem bekannten künstlich bereiteten Gemisch der im Serum vorhandenen Salze erzielten Ergebnisse beträgt für 0,5 mg Kalium etwa 1%; der maximale Unterschied der mit biologischen Lösungen für Parallelbestimmungen erhaltenen Werte ist 2%.

c) Eine *wesentliche Verfeinerung* der Methode stellt die Arbeitsweise von NORBERG dar, mit der 0,4 bis 14 γ K neben Natrium (von diesem wurden bis zu 35 γ angewendet) bestimmt werden können, wenn eine reine Lösung der beiden Chloride vorliegt. Die ein Volumen bis zu etwa 0,1 cm³ einnehmende Lösung wird in einem kleinen besonderen Röhrchen aus Jenaer Normalglas mit 0,010 cm³ einer 1%igen wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (H₂PtCl₆ · 4 H₂O) versetzt und bei 90 bis 95° eingedampft. Der Überschuß des Fällungsmittels und gegebenenfalls entstandenes Natriumplatinchlorid werden sorgfältig durch 2maliges Verrühren des Rückstandes mit je 0,1 cm³ reinem absolutem Äthylalkohol und anschließendes Zentrifugieren und Absaugen ausgewaschen. Das zurückbleibende Kaliumsalz wird 30 Min. bei 95° getrocknet und darauf in 0,045 cm³ kochend heißer Pufferlösung vom pH-Wert 6,98 (hergestellt durch Vermischen von 4 cm³ 1/15 mol KH₂PO₄-Lösung, 6 cm³ 1/15 mol Na₂HPO₄-Lösung und 90 cm³ Wasser), mit der es 6 bis 12 Std. stehengelassen wird, gelöst. Die Lösung kann 30 Min. nach dem Verrühren mit 0,015 cm³ 2 n Kaliumjodidlösung mit 0,02 n Thiosulfatlösung titriert werden. Ein Indicator ist nicht erforderlich, wohl aber eine Vergleichslösung, die durch Zugabe von Bromthymolblau zu einer Pufferlösung vom pH-Wert 6,36 erhalten wird. Die Einstellung der Thiosulfatlösung geschieht entweder mit Kaliumjodat

(es ist dann ein empirischer Umrechnungsfaktor von 0,905 anzuwenden; s. u.) oder — sicherer — mit einer genau nach der Arbeitsvorschrift zu behandelnden bekannten Menge Kaliumchlorid. Hinsichtlich der für eine solche Verfeinerung der Methode unbedingt notwendigen Verfeinerung der Apparatur, insbesondere der Meßgeräte, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Während bei der Titration einer reinen Kaliumplatinchloridlösung eine Übereinstimmung der gefundenen Mittelwerte mit den berechneten Werten auf etwa 1 bis 2% möglich ist bei einer größten Abweichung der Parallelbestimmungen von etwa 0,09 γ K, veranlaßt die vorhergehende Kaliumplatinchloridfällung sowohl in reiner Kaliumchloridlösung als auch bei Gegenwart von Natriumchlorid konstante Überwerte von etwa 10%. Die Übereinstimmung ist bei Parallelversuchen auch hier etwa die angegebene; einzelne herausfallende Werte machen jedoch die Ausführung von Serienbestimmungen erforderlich.

3. Konduktometrische Titration.

Es sei hier nur kurz erwähnt, daß DUBOUX die Fällung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid für die konduktometrische Kaliumbestimmung verwendet. Er versetzt dazu die neutrale Kaliumlösung mit etwa dem Achtzehnfachen ihres Volumens an 95%igem Alkohol und wartet nach jedem Zusatz von Reagens, bis die Leitfähigkeit der Lösung einen konstanten Wert angenommen hat.

C. Colorimetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-PlatinIV-chlorid.

Zur colorimetrischen Bestimmung des im Niederschlag enthaltenen Platins sind die folgenden zwei Methoden von HILL bzw. CAMERON und FAILYER empfohlen worden.

1. ZinnII-chloridmethode von HILL in der Ausführungsweise von NĚMEC.

Diese Methode beruht auf der *Reduktion des Platinsalzes in salzsaurer Lösung mittels ZinnII-chlorides zu kolloidem, durch Zinnsäure-Sol stabilisiertem Platin* und der Messung der Tiefe der dadurch hervorgerufenen gelben bis roten Farbe der Lösung.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. (1) 5 g PtCl_4 werden gelöst in 400 cm^3 Wasser. (2) 75 g ZinnII-chlorid werden gelöst in 400 cm^3 konzentrierter Salzsäure. (3) Die Platinstandardlösung enthält in 50 cm^3 2,4961 mg Platin, entsprechend 1 mg Kalium. Diese Lösung muß in brauner Flasche im Dunkeln und vor Staub geschützt aufbewahrt werden.

Abscheidung und Bestimmung. Die zu untersuchende Lösung, welche 0,25 bis 1,7 mg Kalium als Chlorid oder Sulfat enthält, wird mit 3 bis 4 Tropfen Salzsäure (1:1) angesäuert und mit 2 cm^3 des Platinreagenses versetzt. Dann wird das Kaliumplatinchlorid in der üblichen Weise zur Abscheidung gebracht. Zum Auslaugen des Eindampfungsrückstandes und zum Auswaschen dienen kleine Mengen 80%igen Alkohols. Das Kaliumplatinchlorid wird mit heißem Wasser aus dem Filteriegel herausgelöst, die Lösung in einem 100 cm^3 -Meßkolben gesammelt, auf 80 cm^3 verdünnt und (aus einer Bürette) mit genau 3 cm^3 der ZinnII-chloridlösung versetzt. Nach dem Durchmischen läßt man die Lösung zur Entwicklung der Farbe 20 Min. stehen, füllt dann mit Wasser auf 100 cm^3 auf und vergleicht nach weiteren 15 Min. mit der Standardlösung. Von letzterer wird eine geeignete Menge in einen 100 cm^3 -Meßkolben abgemessen, mit Wasser auf 80 cm^3 verdünnt und in gleicher Weise mit ZinnII-chloridlösung versetzt wie die zu untersuchende Lösung. Die Lösungen werden im Colorimeter verglichen. Es empfiehlt sich, einen blinden Versuch mit den Reagenzien allein auszuführen.

Bemerkungen. NĚMEC verwendet diese Methode ebenso wie HILL zur Bestimmung kleiner Kaliummengen in wäßrigen Bodenauszügen. Er macht keine Angaben über die erreichbare Genauigkeit. HILL, der seine Arbeitsweise weniger genau angibt, hat bei der colorimetrischen Bestimmung von 0,08 bis 0,8 mg Kalium in 100 cm^3 einen mittleren Fehler von 0,02 bis 0,04 mg erhalten. WÖHLER und SPENGLER weisen mit dieser Farbreaktion noch 10^{-7} g Platin in 1 cm^3 Lösung nach. Die Genannten führen die Farbe der Lösung auf die Bildung von „Platinpurpur“ zurück, der hinsichtlich Entstehung und Verhalten dem CASSIUSschen

Goldpurpur analog ist. PUFÄHL empfiehlt eine der von HILL angegebenen ähnliche Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Platin in Erzen. Er macht dabei Gebrauch von der von WÖHLER und SPENGLER beobachteten Löslichkeit des kolloidalen Platins in Essigsäureäthylester.

Wie bei allen auf der Platinmethode aufgebauten Mikromethoden für Kalium ist auch hier ganz besonders darauf zu achten, daß die Lösung keine Ammoniumsalze (etwa entstanden durch aus der Luft aufgenommenes Ammoniak) enthält.

Zur Bereitung der Zinnlösung kocht HILL 75 g gepulvertes oder granuliertes Zinn mit 400 cm³ konzentrierter Salzsäure, bis nahezu alles Zinn gelöst ist, und bewahrt diese Lösung in festverschlossener Flasche über einem kleinen Stück Zinn auf.

2. Kalium-PlatinIV-jodidmethode von CAMERON und FAILYER.

Diese Methode beruht auf der *Umsetzung von Kaliumplatinchlorid mit Kaliumjodid zu Kalium-PlatinIV-jodid* (K_2PtJ_6), das der Lösung eine weinrote Farbe erteilt. CAMERON und FAILYER haben bereits weitgehend die Bedingungen für eine auf dieser Farbreaktion beruhende Kaliumbestimmung geprüft. Später haben sich besonders SHOHL und BENNETT mit dieser Methode beschäftigt (vgl. S. 164).

Arbeitsvorschrift von SHOHL und BENNETT. Liegt *physiologisches Material* zur Untersuchung vor, so kann die Abscheidung des Kaliumplatinchlorides in der von SHOHL und BENNETT auch für die maßanalytische Kaliumbestimmung angewendeten Weise ausgeführt werden (s. S. 164), es soll jedoch für die colorimetrische Bestimmung nur so viel Ausgangsmaterial genommen werden, daß *0,2 bis 0,35 mg Kalium* zur Bestimmung kommen. Der durch Asbest filtrierte und genügend ausgewaschene Niederschlag wird aus dem zur Fällung verwendeten Platintiegel und dem Trichter mit kleinen Mengen heißen Wassers herausgelöst, da der Asbest bei der colorimetrischen Bestimmung stören würde. Zu der auf diese Weise — oder auch nach Abscheidung des Kaliums mit Hilfe einer anderen für geringe Kaliummengen geeigneten Methode (s. S. 151) — erhaltenen warmen wäßrigen Lösung von Kaliumplatinchlorid gibt man in einem 25 cm³-Meßkolben 5 cm³ 2 n Kaliumjodidlösung und 1 cm³ 1 n Salzsäure, kühlt auf Zimmertemperatur ab und füllt bis zur Marke auf. Die *tief weinrote Farbe* kann danach sofort mit einer auf gleiche Weise behandelten Kaliumplatinchloridlösung bekannten Gehaltes verglichen werden.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Bei Anwendung der günstigsten Bedingungen für die Entwicklung der weinroten Farbe (s. Bem. II) wird bei der Arbeitsweise von SHOHL und BENNETT der *Fehler* dieser colorimetrischen Bestimmung *gegeben durch den Ablesefehler des Colorimeters*, der in ihrem Fall $\pm 4\%$ beträgt. Entsprechend zeigen auch ihre Ergebnisse bei der Kaliumbestimmung in *biologischem Material* durchschnittlich eine maximale Differenz der Parallelversuche von 3 bis 4%. Bei der Analyse eines künstlichen Gemisches der Blutsalze bewegen sich die Fehler bei 0,29 mg Kalium fast durchweg zwischen $-1,3$ und $+1,3\%$ der gegebenen Menge. Liegen *größere Mengen Kalium* zur Bestimmung vor, so muß die Lösung vor der colorimetrischen Bestimmung stärker verdünnt werden; die *Farbe ist bereits nicht mehr genau vergleichbar, wenn 1,6 mg Kalium in 100 cm³ vorhanden sind* (s. Bem. II).

CAMERON und FAILYER konnten bei sorgfältigem Arbeiten noch mit Lösungen von *weniger als 0,2 mg Kalium in 100 cm³* brauchbare Ergebnisse erhalten. Sie verwendeten die Methode zur Bestimmung von Kalium in wäßrigen Bodenauszügen. HEIDUSCHKA und OBER, die für die Kaliumbestimmung in Blut Arbeitsbedingungen angewendet haben, die von den von SHOHL und BENNETT vorgeschlagenen etwas abweichen, haben die Farbmessung mit Hilfe des *Stufenphotometers* ausgeführt und dabei 0,4 mg K in 100 cm³ Lösung mit einem größten Fehler von $+3\%$ bestimmen können. STREBINGER und HOLZER erreichten bei der Bestimmung von

0,16 bis 0,3 mg Platin eine Genauigkeit von $\pm 0,001$ mg (vgl. weiterhin CUVELIER; MILLER; NYDAHL; REYNAERT). Infolge der Empfindlichkeit der Methode ist ganz besonders darauf zu achten, daß während der Vorbereitung der Lösung für die colorimetrische Messung kein Ammoniak aus der Luft in die Lösung kommt!

II. Farbreaktion. Die Farbe der Kaliumplatinjodidlösung ist zwischen 0,1 und 1 mg Kalium auf 100 cm³ proportional der vorhandenen Kaliumplatinchloridmenge. Die Proportionalität wurde von SHOHL und BENNETT auch noch bis zu 10,0 mg/100 cm³ (der höchsten geprüften Konzentration) festgestellt; die dabei erhaltenen starken Farben sind jedoch nicht mehr genügend genau meßbar (s. Bem. I). Beim Verdünnen der Lösungen ändert sich das Verhältnis der Farben nicht, dagegen wird die Farbe einer Lösung mit steigender Temperatur schwächer. — Die Geschwindigkeit der Farbentwicklung ist stark abhängig von der Zusammensetzung der Lösung, sie ist insbesondere proportional der vorhandenen Konzentration an Kaliumjodid. Außerdem wird sie durch einen Zusatz von Säure vergrößert; durch eine größere Menge Säure wird jedoch nach einiger Zeit Jod abgeschieden und damit die colorimetrische Bestimmung unsicher gemacht. Auch Temperaturerhöhung wirkt beschleunigend. Die volle Farbstärke tritt sofort auf, wenn die Lösung 0,4 n an Kaliumjodid ist und außerdem entweder eine hinreichend hohe Temperatur hat oder etwas Säure enthält. — Die Farbe der Lösung ist länger als 24 Std. beständig, wenn keine größere Menge Säure zugegen und vor allem nicht die geringste Menge eines Reduktionsmittels vorhanden ist. In letzterer Hinsicht weisen STREBINGER und HOLZER¹ darauf hin, daß bereits die geringste Spur Alkohol unter Jodabscheidung auf den Komplex zersetzend wirkt und daß auch bei sorgfältiger Entfernung des Alkohols nach Zusatz des Kaliumjodides Zersetzungserscheinungen auftreten, die nach längerem Stehen zur Abscheidung von metallischem Platin führen können, wenn der Alkohol nicht (durch Behandlung mit Silberoxyd) zuvor aldehydfrei gemacht worden ist. In ähnlicher Weise wie Aldehyd wirkt auch Äther. Da die Genannten auch bei zu großen Kaliumjodidkonzentrationen Jodabscheidung beobachtet haben, empfehlen sie — im Gegensatz zu SHOHL und BENNETT — nur das Zwei- bis Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumjodid zu verwenden (CAMERON und FAILYER setzen das Fünf- bis Fünfzehnfache zu) und die schwach salzsaure Lösung nach Istündigem Stehen zu colorimetrieren. Auch durch direktes Sonnenlicht wird Jod abgeschieden, während indirektes Licht nur sehr geringen Einfluß hat. Eine vor Licht geschützte und verschlossen aufbewahrte Lösung geeigneter Zusammensetzung zeigt noch nach Wochen den gleichen Farbton (STREBINGER und HOLZER).

III. Außer den bereits erwähnten Reduktionsmitteln wirken Eisen-, Kupfer- und Ferricyanid-Ionen störend auf die colorimetrische Bestimmung.

IV. Abänderung der Methode. Nach CAMERON und FAILYER kann man zur colorimetrischen Bestimmung anstatt der roten Farbe auch die etwas weniger empfindliche intensiv gelbe benutzen, die man erhält, wenn man die bereits mit Kaliumjodid und Salzsäure versetzte Lösung mit etwas Alkohol erwärmt. Man hat auf diese Weise die Möglichkeit, das durch Messung der roten Farbe erhaltene Ergebnis nochmals zu kontrollieren, und kann außerdem mit Hilfe der gelben Farbe auch stärker konzentrierte Lösungen messen.

D. Gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kaliumplatinchlorid.

Die gasvolumetrische Bestimmung des als Kaliumplatinchlorid abgeschiedenen Kaliums ist nach RIEGLER in der Weise möglich, daß man das Kalium aus der Lösung des Niederschlages mit einem Überschuß von Jodsäure als Kaliumtrijodat $\text{KH}_2(\text{JO}_3)_3$ ausfällt, dessen Abscheidung

¹ STREBINGER und HOLZER sowie FIELD, ebenso EMICH und DONAU (b) verwenden die Jodidreaktion zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Platin.

durch Zusatz von Alkohol vervollständigt und das Volumen des nach Umsetzung des Jodates mit Hydraziniumsulfat entstehenden Stickstoffes mißt. Die Methode ist praktisch ohne Bedeutung.

Literatur.

ALLEN, H. R.: J. Assoc. offic. agric. Chem. **21**, 134 (1938). — ALLEN, H. R. u. L. GAULT: J. Assoc. offic. agric. Chem. **20**, 101 (1937). — ARCHIBALD, E. H.: Z. anorg. Ch. **66**, 185 (1910). — ARCHIBALD, E. H., W. G. WILCOX u. B. G. BUCKLEY: Am. Soc. **30**, 747 (1908). — ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (A.O.A.C.): Official and Tentative Methods of Analysis. Washington 1935. — ATTERBERG, A.: (a) Ch. Z. **20**, 131 (1896); (b) **21**, 261 (1897); (c) **22**, 522, 538 (1898); (d) Fr. **51**, 483 (1912).

BASSETT, H.: The Theory of Quantitative Analysis and its Practical Application. London 1925. — BAUER, E.: Ch. Z. **20**, 270 (1896). — BENNETT BROWN, H. u. A. T. SHOHL: J. biol. Chem. **91**, 745 (1931). — BERK, A. A. u. P. S. ROLLER: Concrete, Cement Mill Edit. **43**, 38 (1935); durch C. **106 I**, 3585 (1935). — BIBLE, C. M.: (a) J. Assoc. offic. agric. Chem. **8**, 420; durch C. **96 II**, 1703 (1925); (b) Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **4**, 234 (1932). — BOLM, F.: Fr. **38**, 348 (1899). — BREYER, TH. u. H. SCHWEITZER: (a) Ch. Z. **16**, 1720 (1892); (b) **17**, 101, 244 (1893). — BULLOCK, B. u. P. L. KIRK: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 178 (1935).

CAHEN, A.: Bl. [5] **3**, 640 (1936). — CALUWE, P. DE: Le dosage de la potasse dans les engrais. Brüssel 1888; durch Fr. **35**, 687 (1896). — CAMERON, F. K. u. G. H. FAILEYER: Am. Soc. **25**, 1063 (1903). — CARPENTER, F. B.: Am. Fertilizer **79**, Nr 12, 11, 26 (1933); durch Chem. Abstr. **28**, 2104 (1934). — CARPENTER, F. B. u. R. O. POWELL: Am. Fertilizer **79**, Nr 8, 11 (1933); durch C. **105 I**, 272 (1934) u. Chem. Abstr. **27**, 5869 (1933). — CHALMERS, J. u. R. R. TATLOCK: Chem. N. **17**, 199 (1868); vgl. Fr. **8**, 88 (1869). — CLASSEN, A.: B. **17**, 2477 (1884). — CLASSEN, A. u. H. DANNEEL: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 135, 342. Stuttgart 1927. — CORENWINDER, W. u. G. CONTAMINE: C. r. **89**, 907 (1879). — CUVELIER, B. V. J.: Natuurwetensch. Tijdschr. **14**, 107 (1932); durch C. **104 I**, 269 (1933).

DIAMANT, J.: Ch. Z. **22**, 99 (1898). — DITTMAR, W. u. J. MCARTHUR: (a) Trans. Roy. Soc. Edinburgh **33 II**, 561 (1887); Fr. **28**, 761 (1889); (b) J. Soc. chem. Ind. **6**, 799 (1887); durch BASSETT a. a. O. — DONAU, J.: M. **32**, 1115 (1911). — DUBERNARD: Ann. agronom. **11**, 326 u. Soc. **58**, 1262; durch Fr. **25**, 551 (1886). — DUBOUX, M.: C. r. **159**, 320 (1914). — DUPRÉ, F. T. B.: Diss. Halle 1893; vgl. Fr. **36**, 319 (1897).

EGGERTZ, C. G. u. L. F. NILSON: Über die Bestimmung des Kalis in Staßfurter Salzen. Stockholm 1897. — EMICH, F.: Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 129. München 1931. — EMICH, F. u. J. DONAU: (a) M. **28**, 825 (1907); (b) **30**, 745 (1909).

FABRE, C.: C. r. **122**, 1331 (1896). — FALES, H. A.: Inorganic Quantitative Analysis. London 1928. — FEIT, W. u. H. BOKEMÜLLER: Posts chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., Bd. 1, S. 919. Braunschweig 1908. — FIECHTER, A.: Fr. **50**, 629 (1911). — FIELD, F.: Chem. N. **43**, 75 (1881). — FINKENER, R.: Ann. Phys. **129**, 637 (1866). — FRAPS, G. S.: J. Assoc. offic. agric. Chem. **9**, 187; durch C. **97 II**, 933 (1926). — FRESENIUS, H. u. P. H. M. P. BRINTON: Fr. **50**, 21 (1911). — FRESENIUS, R.: (a) Fr. **15**, 224 (1876); (b) **16**, 63 (1877); (c) **21**, 237 (1882); (d) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. 2. Braunschweig 1877/87.

GARTNER, E.: M. **41**, 477 (1920). — GIRE, G.: A. Ch. [10] **4**, 183, 370 (1925). — GRETE, A.: Ch. Z. **34**, 1040 (1910). — GRUEBER, VON (Staßfurter Kaliindustrie.): Angew. Ch. **19**, 510 (1895).

HAEFCKE, H.: Ch. Z. **20**, 88 (1896). — HÄUSLER, H.: Fr. **64**, 361 (1924). — HAIGH, L. D.: (a) J. Assoc. offic. agric. Chem. **15**, 277 (1932); durch Chem. Abstr. **26**, 4403 (1932); (b) J. Assoc. offic. agric. Chem. **16**, 223 (1933); durch Chem. Abstr. **27**, 3550 (1933); (c) J. Assoc. offic. agric. Chem. **17**, 255 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 4822 (1934). — HAIGH, L. D. u. A. R. HALL: J. Assoc. offic. agric. Chem. **16**, 147 (1933); durch Chem. Abstr. **27**, 2109 (1933). — HALD, P. M.: J. biol. Chem. **103**, 471 (1933). — HARRISON, H. E. u. D. C. DARROW: J. biol. Chem. **121**, 631 (1937). — HARTZLER, E. R.: J. biol. Chem. **122**, 19 (1937/38). — HEIDUSCHKA, A. u. H. OBER: Bio. Z. **292**, 191 (1937). — HERFF, B. v.: s. BREYER und SCHWEITZER (b). — HIBBARD, P. L.: Ind. eng. Chem. **9**, 504 (1917). — HICKS, W. H.: Ind. eng. Chem. **5**, 650 (1913). — HILGARD, W.: L. V. St. **42**, 174 (1893). — HILL, L. A.: Am. Soc. **25**, 990 (1903). — HILLEBRAND, F. W. u. G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. New York 1929. — HOLLEMANN, A. F.: Ch. Z. **16**, 1920 (1896). — HORSCH, H.: C. r. **168**, 167 (1919).

JEAN, F. u. I. A. TRILLAT: B. [3] **7**, 228 (1892).

KEITZ, T. E. u. H. E. SHIVER: (a) Ind. eng. Chem. **10**, 219 (1918); (b) **10**, 994 (1918); (c) **11**, 1049 (1919). — KISSLING: Ch. Z. **7**, 1139 (1883). — KLING, M. u. O. ENGELS: Fr. **45**, 315 (1906). — KLINKERFUES, F.: Ch. Z. **29**, 77, 1085 (1905). — KONINCK, L. L. DE: (a) Rev. univ. des Min. **9**, Nr 2 (1881); durch Fr. **21**, 406 (1882); (b) Ch. Z. **19**, 901 (1895). — KRAUSE, G. (Staßfurter Kaliindustrie.): Ar. [3] **5**, 407 (1847). — KRAYBILL, H. R.: J. Assoc. offic. agric. Chem. **19**, 302 (1936). — KRAYBILL, H. R. u. S. F. THORNTON: J. Assoc. offic. agric. Chem. **18**, 260 (1935); durch C. **106 II**, 3285 (1935). — KRETSCHY, M.: Fr. **15**, 37 (1876).

LASPEYRES, H.: J. pr. **94**, 193 (1865). — LINDO, D.: Chem. N. **44**, 77, 86, 97, 129 (1881) u. U.S. Dept. Agric. Bl. **7**, 38 (1885); vgl. auch Fr. **21**, 406 (1882). — LINDO, D. u. GLADDING: durch Fr. **35**, 685 (1896). — LOCKHART, L. B.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 407 (1931). — LÖSCHE, P.: Ch. Z. **20**, 38 (1896).

MAGNUS: Ann. Phys. **14**, 241. — MAYER, A.: Fr. **36**, 159 (1897). — MEILLÈRE, G.: J. Pharm. Chim. [7] **7**, 281 (1913); durch C. **84 I**, 1725 (1913). — MEISSL: L. V. St. **42**, 173 (1893). — MERCIER, A.: Bl. Soc. chim. Belg. **10**, 403 (1897). — MILLER, C. F.: Chemist-Analyst **20**, Nr. 5, 8 (1931); durch C. **102 II**, 2905 (1931). — MIOLATI, A.: Z. anorg. Ch. **22**, 445 (1900). — MITSCHERLICH, A.: J. pr. **83**, 455 (1861). — MOHR, F.: Fr. **12**, 137 (1873). — MOORE, C. C.: Am. Soc. **20**, 340 (1898); durch C. **69 II**, 64 (1898). — MOROZEWICZ, J.: Anz. Krakau. Akad. **1906**, 796; durch C. **78 I**, 1512 (1907). — MORRELL, T.: Am. Soc. **2**, 145 (1880); durch C. [3] **11**, 826 (1880). — MÜLLER, C.: L. V. St. **49**, 7 (1898).

NAGAMI, S. u. T. TAKASHI: J. chem. Soc. Japan **53**, 1147 (1932); Chem. Abstr. **27**, 928 (1933). — NĚMEC, A.: Bio. Z. **189**, 50 (1927). — NEUBAUER, H.: (a) L. V. St. **57**, 461 (1902); (b) Fr. **39**, 481 (1900); (c) **43**, 14 (1904); (d) **46**, 311 (1907); (e) L. V. St. **71**, 200 (1909); (f) E. ABDERHALDEN'S Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil 3, Heft 3: Analyse der Düngemittel, S. 527. Berlin u. Wien 1925. — NORBERG, B.: (a) Mikrochim. A. **1**, 212 (1937); (b) C. r. Carlsberg Ser. chim. **21**, 233 (1938); durch C. **109 II**, 1647 (1938). — NOYES, W. A. u. H. C. P. WEBER: Am. Soc. **30**, 16 (1908). — NYDAHL, F.: Landtbruks-Akad. Handl. Tidskr. **71**, 845; Medd. Centralanst. Försöksväs. Jordbruksområdet **421**, Landwirtsch.-chem. Abt. Nr. 49 (1932); durch C. **104 I**, 2300 (1933).

OLMER, D., L. PAYAN u. J. BERTHIER: C. r. Soc. Biol. **87**, 865 (1922); durch C. **94 II**, 510 (1923).

PELLET, H.: Ann. Chim. anal. **22**, 146, 179 (1917). — PETERSON, H.: Z. anorg. Ch. **19**, 59 (1899). — PFAFF, C. H.: Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, S. 22. Altona 1822. — PRAGER, A.: Ch. Z. **20**, 269 (1896). — PRECHT, H.: (a) Fr. **18**, 509 (1879); (b) Ch. Z. **20**, 209 (1896). — PUFÄHL, O.: LUNGE-BERL. 7. Aufl., Bd. 2, S. 307. Berlin 1922.

REGEL, K.: Ch. Z. **30**, 685 (1906). — REYNAERT, S.: Agricultura **37**, 203 (1934); durch Brit. chem. Abstr. **1935 B**, 373. — RIEGLER, E.: Fr. **43**, 211 (1904). — ROBINSON, N.: Am. Soc. **16**, 364 (1894). — ROODE, R. DE: Am. Soc. **17**, 46, 85, 86 (1895). — ROHLAND, P.: Z. anorg. Ch. **15**, 412 (1897). — ROSE, H.: Handbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, S. 2, 7. Berlin 1838. — ROSE, H. u. R. FINKENER: Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. 2. Leipzig 1871. — RUDNICK, P.: Am. Soc. **48**, 2575 (1921). — RUER, R.: Ch. Z. **20**, 270 (1896).

SCHMITZ, B.: Ch. Z. **33**, 1127 (1909). — SCHULTZE, B.: L. V. St. **56**, 38 (1902). — SCHUMM, O.: Fr. **40**, 385 (1901). — SCHWEITZER, H. u. E. LUNGWITZ: Ch. Z. **18**, 1320 (1894). — SEUBERT, K.: Habil.-Schrift Gießen 1881; A. **207**, 1 (1881); B. **21**, 2179 (1888). — SHIVER, F. S.: Chem. N. **79**, 269 (1899). — SHOHL, A. T. u. H. B. BENNETT: J. biol. Chem. **78**, 643 (1928). — SJOLLEMA, B.: Ch. Z. **21**, 739 (1897). — SMITH, G. F. u. J. L. GRING: Am. Soc. **55**, 3957 (1933). — SMITH, G. F. u. A. C. SHEAD: (a) Am. Soc. **53**, 947 (1931); (b) **54**, 1722 (1932). — SONSTADT, E.: Soc. **67**, 984 (1895); durch C. **66 II**, 859 (1895). — SOXHLET, v.: (a) L. V. St. **57**, 11 (1902); (b) **71**, 181 (1909). — STARK, G.: Fr. **48**, 415 (1909). — STOHMANN, F.: Fr. **5**, 306 (1866). — STOLBA: Ch. Z. **8**, 456 (1884). — STREBINGER, R. u. A. HOLZER: (a) Mikrochemie **9**, 401 (1931); (b) Fr. **90**, 81 (1932). — SWISHER, M. C. u. F. HUMMEL: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 162 (1939).

TATLOCK, R. R.: vgl. Fr. **20**, 185 (1881). — TESCHEMACHER, F. T. u. J. D. SMITH: Chem. N. **17**, 244 (1868). — TRETJENS, L. u. APEL: Ch. Z. **20**, 202 (1896). — TRETJENS, L. u. H. ROEMER: Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie, S. 69. Halle 1910. — TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. 2, S. 43. Leipzig u. Wien 1923. — TURKUS, B.: Ann. Chim. anal. **22**, 101 (1917); durch C. **88 II**, 646 (1917).

ULEX: Fr. **17**, 175 (1878).

VEITCH, F. P.: Am. Soc. **27**, 56 (1905). — VERBAND LANDWIRTSCHAFTLICHER VERSUCHS-STATIONEN IM DEUTSCHEN REICH: (a) L. V. St. **42**, 171 (1893); (b) **45**, 372 (1895); (c) **47**, 179 (1896); (d) **48**, 1 (1897). — VILLIERS, A. u. F. BORG: Bl. [3] **9**, 602 (1893); vgl. C. r. **116**, 1524 (1893). — VOGEL, J. H. u. W. HAEFCKE: L. V. St. **47**, 97 (1896). — VRIES, H. J. F. DE: Chem. Weekbl. **4**, 231, 333, 455 (1907); **5**, 176, 261 (1908); durch C. **79 I**, 1647 (1908). — VÜRTHEIM, A.: Chem. Weekbl. **17**, 637 (1920); Fr. **67**, 457 (1925/26).

WARREN, H. M.: Chem. N. **75**, 256 (1897). — WEBER, H. C. P.: Am. Soc. **30**, 29 (1908). — WELLS, R. C., R. K. BAILEY u. J. G. FAIRCHILD: Ind. eng. Chem. **16**, 935 (1924). — WENGER, P., CH. CIMMERMAN u. C. J. RZYMOWSKA: (a) Arch. Sci. phys. nat. Genève [5] **17**, Suppl., 89 (1935); Brit. chem. Abstr. **1935 A**, 1472; (b) Arch. Sci. phys. nat. Genève [5] **17**, Suppl., 140 (1935); Brit. chem. Abstr. **1935 A**, 1519; (c) Mikrochemie **20**, 1 (1936). — WEST: Fr. **20**, 357 (1881). — WINTON, A. L.: Am. Soc. **17**, 453 (1895); durch Fr. **36**, 315 (1897). — WINTON, A. L. u. H. J. WHEELER: Chem. N. **77**, 263, 275 (1898). — WÖHLER, L. u. A. SPENGLER: Z. Chem. Ind. Kolloide **7**, 243 (1910); durch C. **81 II**, 1870 (1910). — WOUSSEN: Soc. **54**, 89; durch Fr. **28**, 342 (1889).

ZUCKSCHWERDT u. WEST: Fr. **20**, 185 (1881).

§ 5. Bestimmung durch Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit bzw. als Kalium-Schwermetall-KobaltIII-nitrit.



Allgemeines.

In *essigsäuren Lösungen der Kaliumsalze erfolgt mit Natrium-KobaltIII-nitrit eine quantitative Abscheidung des Kaliums, der entstehende Niederschlag hat aber im allgemeinen keine konstante Zusammensetzung.* Man kann daher nur unter *Einhaltung ganz bestimmter Arbeitsbedingungen* und meist auch nur unter *Anwendung eines empirischen Umrechnungsfaktors* diese Abscheidungsmethode zur unmittelbaren Bestimmung des Kaliums verwenden. Mit dieser Einschränkung ist es möglich, den Niederschlag zu wägen oder — sicherer — seine Menge zu ermitteln durch *maßanalytische Bestimmung des Nitritgehaltes, durch colorimetrische Bestimmung des Nitrit- oder Kobaltgehaltes oder schließlich durch gasvolumetrische Bestimmung des Nitritgehaltes.* Die *maßanalytischen und colorimetrischen Arbeitsmethoden* haben besonders für die *Mikrobestimmung des Kaliums* Bedeutung gewonnen. Vielfach wird die *Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritfällung* auch nur zur *quantitativen Abtrennung des Kaliums aus komplizierten Salzgemischen*, insbesondere von großen Natriumsalzmengen, benutzt.

Die Reaktion ist zuerst von DE KONINCK für den Nachweis von Kalium-Ion empfohlen worden. GILBERT hat sie als erster für quantitative Bestimmungen benutzt. Einige Angaben über die Entwicklung der *maßanalytischen Methoden* sind auf S. 183 zu finden. Die überaus zahlreichen weiteren Arbeiten sind zum größten Teil auf S. 218 ff. zusammengestellt.

Eigenschaften des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites. Das Salz bildet einen gelben, im allgemeinen sehr fein krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{KNa})_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; der Wassergehalt ist wechselnd. Je nach den Fällungsbedingungen, insbesondere je nach der während der Fällung in der Lösung vorhandenen *Natriumsalzkonzentration*, nähert sich die Zusammensetzung entweder der Formel $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ oder der Formel $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Möglicherweise besteht der Niederschlag aus einem Gemisch der beiden Verbindungen $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KNa}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [MITCHERLICH und FISCHER; ZALESKI; ROTTER; STRECKER und JUNGCK; TISCHER; LEWIS und MARMOY; ALTEN, WEILAND und KURMIES; PIPER; RIEHM (b)].

Nach Untersuchungen von BONNEAU hat der in der *Siedehitze* gefällte Niederschlag ziemlich genau die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, so lange in der zu fällenden Lösung das Verhältnis K/Na gleich oder größer als 25 ist; sinkt es unter 22, so verarmt der Niederschlag an Natrium und seine Zusammensetzung strebt der Grenze $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ zu. Fällt man bei *Zimmertemperatur* aus an Natriumchlorid gesättigter Lösung, so erhält man bei sonst gleichmäßiger Arbeitsweise auch bei hinreichend verschiedenen Kaliummengen einen Niederschlag von praktisch konstanter Zusammensetzung, der annähernd der Formel $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ entspricht (JANDER und FABER; ALTEN, WEILAND und KURMIES; PIPER; RAUCH; RIEHM). Es wurde auch sonst wiederholt festgestellt, daß der *Niederschlag um so kaliumreicher* wird, je höher die *Fällungstemperatur* ist. Zahlenmäßige Angaben macht PIPER (a) für Temperaturen zwischen 2 und 31°. Sie zeigen, daß bei bestimmter Fällungsweise (s. S. 191) in Anwesenheit eines Überschusses von Natriumchlorid die normalen Schwankungen der Laboratoriumstemperatur nur einen ganz geringen Einfluß, entsprechend einigen Hundertstelmilligrammen Kalium, haben.

Die Versuche von v. WRANGELL und BEUTELSPACHER lassen einen Einfluß der *Essigsäurekonzentration* auf den Natriumgehalt des Niederschlages erkennen (s. S. 188). Zweifellos ist auch die *Zusammensetzung des Fällungsmittels*, insbesondere sein Gehalt an Natriumnitrit und der davon angewendete Überschuß von Bedeutung für die Zusammensetzung des Niederschlages. Nach SUNAWALA und KRISHNASWAMI ist z. B. auch der *Krystallwassergehalt* abhängig von der Größe des Reagensüberschusses. Die *Geschwindigkeit des Reagenszusatzes* ist insofern von Einfluß, als bei raschem Zusatz zu einer kalten, nur wenig Natrium enthaltenden Lösung natriumreichere Niederschläge entstehen als bei langsamer tropfenweiser Fällung (KRAMER und TISDALL; LEWIS und MARMOY; ZALESKI). PIPER hat den gleichen Einfluß auch bei der Fällung einer an Natriumchlorid gesättigten Lösung beobachtet. Wesentlich ist endlich auch die *Zeitdauer zwischen Füllen und Filtrieren*.

Es ergibt sich somit, daß es zur Erzielung eines Niederschlages konstanter Zusammensetzung unbedingt nötig ist, in jeder Hinsicht gleichmäßig zu arbeiten.

Das Salz bildet Pyritoeder (Pentagondodekader, GILBERT); der Krystallhabitus ist wenig von den Fällungsbedingungen abhängig [RIEHM (a)].

Beim Erhitzen erhält das Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit eine dunkler gelbe Farbe, die beim Abkühlen wieder in die ursprüngliche Farbe übergeht. Bei 110° nimmt es leicht konstantes Gewicht an. Bereits bei 120° aber nimmt es weiter an Gewicht ab, bei 180° beginnt es sich zu zersetzen und bei 300° zerfällt es vollständig in Kaliumnitrit, Natriumnitrit und KobaltII-oxyd (GILBERT; VÜRTHEIM).

Löslichkeit. Die genaue Bestimmung der Löslichkeit wird erschwert durch die wechselnde Zusammensetzung des Niederschlages und seine Zersetzlichkeit.

Der Niederschlag ist in Wasser merklich löslich, und zwar um so mehr, je feiner krystallinisch er ist. PIPER erhielt beim Auswaschen von etwa der Zusammensetzung $K_3Na_3[Co(NO_2)_6]_2 \cdot n H_2O$ entsprechenden Niederschlägen mit verschiedenen Waschlösungen die in folgender Tabelle 7 angegebenen Vergleichswerte für die lösende Wirkung der letzteren.

Für einen der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ entsprechenden Niederschlag geben ADIE und WOOD (b) die Löslichkeit in 10%iger Essigsäure zu < 5 mg in 100 g an. KATAKOUSINOS und PAPA-DIMITRIOU haben für essigsäure Lösungen einen Wert von 2,5 mg Niederschlag für 100 g ermittelt. In Gegenwart eines Überschusses an Reagens bleiben bei der Fällungsmethode nach RIEHM (b) etwa 0,2 mg Kalium auf 100 cm³ un-gefällt.

Die wäßrige Lösung des Komplexsalzes ist — besonders im Sonnenlicht [BOWSER (b)] — unbeständig; ihre Farbe nimmt bereits nach 1 Std. merklich ab und verschwindet nach 2 bis 3 Std.; das Salz zerfällt dabei in die einfachen Nitrite [PIPER (a)]. Mineralsäuren und Ätzalkalien bewirken eine rasche Zersetzung.

In einem Gemisch gleicher Raumteile von Wasser und 96%igem Alkohol lösen sich etwa 1,4 mg Niederschlag auf 100 g (KATAKOUSINOS und PAPA-DIMITRIOU); BOWSER (b) konnte in einem Gemisch von 7,5 Teilen Wasser und 5 Teilen Alkohol von 95% in Gegenwart eines Überschusses von Reagens noch 0,2 mg Kalium/100 g an der Trübung der Lösung erkennen (vgl. auch TERLIKOWSKI und SOZAŃSKI).

Bei Temperaturerhöhung steigt die Löslichkeit stark an; aber auch schon bei 0° ist die Löslichkeit in Wasser für die Zwecke der Mikrobestimmung nicht unerheblich (TISCHER). In 60 bis 70° heißem Wasser kann man den Niederschlag vollständig auflösen. Erst beim längeren Kochen erfolgt Zersetzung unter Verlust von salpetriger Säure.

Vgl. hinsichtlich der Löslichkeit des Niederschlages auch S. 178, Bem. VIII.

Bestimmungsverfahren.

Vorbemerkung. Über die Anordnung der ungemein zahlreichen, vielfach ohne Kenntnis der vorhergehenden Literatur in Vorschlag gebrachten Arbeitsvorschriften vgl. das Inhaltsverzeichnis S. 115 f.

Da die Zusammensetzung des Niederschlages, wie bereits erwähnt, je nach den Fällungsbedingungen schwankt und es infolgedessen immer auf genaue Beachtung aller Einzelheiten ankommt, werden die häufiger benutzten Vorschriften in voller Ausführlichkeit wiedergegeben.

Zum Arbeiten nach einer bestimmten Methode wird das in der jeweiligen Arbeitsvorschrift und den zugehörigen Bemerkungen Gesagte ausreichen. Um daneben auch eine einigermaßen rasche Übersicht über das Gesamtergebnis der zur Zeit vorliegenden Arbeiten zu ermöglichen,

Tabelle 7. Vergleichswerte für die lösende Wirkung verschiedener Waschlösungen auf einen Niederschlag der Zusammensetzung $K_3Na_3[Co(NO_2)_6]_2 \cdot n H_2O$.

Lösungsmittel	mg Kaliumverlust für 100 cm ³
Wasser	0,11
Wasser gesättigt mit Niederschlag	< 0,002
35%iger Alkohol	< 0,002
2,5%ige Na ₂ SO ₄ -Lösung	0,50

ist das für die Fällung und die Eigenschaften des Niederschlages Allgemeingültige in den Bemerkungen zur ersten Arbeitsvorschrift zusammengestellt. Ferner wurden den maßanalytischen und colorimetrischen Methoden einige allgemeingültige Bemerkungen vorausgeschickt.

A. Abscheidung des Kaliums nach der KobaltIII-nitritmethode und darauffolgende Bestimmung nach der Perchlorat- oder der Platinchloridmethode.

Die Empfindlichkeit der Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritfällung und ihr Vorzug, die Kaliumabscheidung auch in Gegenwart verhältnismäßig großer Mengen anderer Salze insbesondere von Natriumsalzen zu ermöglichen, legen den Gedanken nahe, diese Abscheidungsform wenigstens zur Abtrennung des Kaliums zu verwenden und die Unsicherheit der Zusammensetzung dadurch zu umgehen, daß man nach der Zersetzung des Niederschlages die Menge des darin enthaltenen Kaliums mit Hilfe einer geeigneteren Methode bestimmt. Bei dieser Arbeitsweise ist die Zusammensetzung des Niederschlages nur von geringer Bedeutung und, es kommt vor allem auf die Vollständigkeit der Abscheidung und gute Filtrierbarkeit an.

Arbeitsvorschrift. Das Fällungsmittel kann verschiedene Zusammensetzung haben und in verschiedener Weise angewendet werden (vgl. Bem. II). Das vielfach benutzte Reagens von KRAMER und TISDALL wird z. B. folgendermaßen hergestellt: (1) 25 g kristallisiertes Kobaltnitrat werden in 50 cm³ Wasser gelöst und zu der Lösung 12,5 cm³ Eisessig gegeben; (2) 120 g Natriumnitrit (kaliumfrei!) werden in 180 cm³ Wasser gelöst. Zu der ganzen Lösung (1) werden 210 cm³ der Lösung (2) gegeben. Dabei tritt eine starke Entwicklung von Stickoxyden ein. Es wird dann solange Luft durch die Lösung gesaugt, bis diese alle beseitigt sind (1 bis 2 Std.). Das Reagens ist im Eisschrank aufzubewahren und vor Gebrauch zu filtrieren; es hält sich dann mindestens 1 Monat. (S. auch Bem. II sowie S. 186.)

Abscheidung und Bestimmung. Die neutrale oder schwach saure Kaliumlösung wird unter Umrühren mit einem reichlichen Überschuß an Kobaltreagens versetzt; es sollen auf 1 Mol Kaliumsalz mindestens mehrere Mole Kobaltsalz kommen (vgl. Tabelle 8, S. 176). Die überstehende Flüssigkeit hat danach eine tiefbraune Farbe. Zur Vervollständigung der Abscheidung muß die Fällung mehrere Stunden (am besten über Nacht) stehen bleiben. Man kann auch zur Beschleunigung und Vergrößerung der Abscheidung einige Zeit unter gelegentlichem Umschwenken auf 70 bis 80° erhitzen, muß jedoch die Lösung danach wieder vollständig erkalten lassen. Unter schwachem Saugen wird der Niederschlag schließlich in einen Filtertiegel abfiltriert und mit Wasser, das etwas Reagens enthält, ausgewaschen (BENNETT; vgl. Bem. VIII).

Die Zersetzung des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites geschieht entweder durch Erhitzen auf 300° oder durch Behandeln mit warmer verdünnter Salzsäure. Im ersten Fall müssen die Alkalinitrate mit heißem Wasser aus dem entstandenen KobaltII-oxyd herausgelöst werden. (VAN LEENT empfiehlt dabei einen Zusatz von etwa 0,1 g Natriumchlorid zur erforderlichen Menge Waschwasser, um ein Durchgehen von Kobaltoxyd durch das Filter zu vermeiden.) Die eingeeengte Lösung wird unmittelbar für die Kaliumplatinchlorid- oder die Kaliumperchloratfällung verwendet. — Im zweiten Fall wird die Hauptmenge des Niederschlages mit wenig heißem Wasser in eine Porzellanschale gespült, der Rest mit wenig heißer verdünnter Salzsäure aus dem Tiegel gelöst und diese Lösung zusammen mit etwas Salzsäure ebenfalls in die Schale gegeben; dann werden zunächst vorsichtig unter Bedeckhalten der letzteren die Stickoxyde vertrieben. Will man das Perchloratverfahren benutzen, so wird das Kalium nach dem Eindampfen der Lösung auf etwa 20 cm³ mit Perchlorsäure gefällt. Wenn alle Salzsäure durch Perchlorsäure vertrieben ist, ist die blaue Farbe des KobaltII-chlorides in die rote des KobaltII-perchlorates übergegangen. MILLER und TRAVES lösen den Tripelnitritniederschlag für die Perchloratbestimmung unmittelbar mit überschüssiger Perchlorsäure unter gelindem Erwärmen (§ 3, S. 136). Das Kalium kann auch als Kaliumplatinchlorid aus der salzsauren Lösung abgeschieden werden (HIBBARD).

Bemerkungen. I. Anwendungsbereich. Das beschriebene Verfahren ist meist für Mengen von etwa 0,1 bis 0,5 g Kaliumchlorid angewendet worden (GILBERT; VAN LEENT; BENNETT; STRECKER und JUNGCK; KRÜGEL und RETTER).

Die Fällung des Kaliums als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit hat vor der Perchlorat- und der Platinchloridfällung den Vorzug, daß sie eine *unmittelbare quantitative Fällung selbst kleiner Kaliummengen auch aus Lösungen komplizierter Salzgemische* ermöglicht, so daß ein Verlust an Kalium infolge vorheriger Abscheidung störender Lösungsgeossen weitgehend vermieden wird. Insbesondere stören große Natriumsalzmengen, wie sie etwa bei der Untersuchung von *Seewasser* oder *Mineralwasser* vorliegen, nicht; VAN LEENT konnte z. B. 0,3 g KCl neben 15 g NaCl und 5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bestimmen und LÜNING und HAUTOG scheiden sogar das Kalium aus 5 mg KCl neben 17 g NaCl noch ab; GIESEKING und SNIDER fällen Kalium nach Abscheidung der Kieselsäure unmittelbar aus der Lösung eines mit Natrium- und Lithiumcarbonat erhaltenen Silicataufschlusses, MILLER und TRAVES (s. S. 136) aus der nach dem Alkaliaufschluß nach LAWRENCE SMITH vorliegenden Lösung (s. auch HIBBARD; LEIMBACH; FRESSENIUS; CRASU und MANOLE; KUISEL). Auch *organische Lösungsgeossen* sind häufig ohne Einfluß, z. B. kann das Kalium im Harn unmittelbar nach dem kombinierten Verfahren abgeschieden werden (AUTENRIETH und BERNHEIM; vgl. auch KRAMER und TISDALL, S. 188, Bem. V). Nähere Angaben über den Einfluß fremder Stoffe finden sich auf S. 178 in Bem. IX.

Ein Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß es die nachfolgende Bestimmung des Natriums ausschließt.

II. Für die Zusammensetzung des Fällungsmittels gibt es sehr verschiedene Vorschläge (vgl. Tabelle 8). Theoretisch sind zur Bildung von $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 291,05 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder 249,08 g $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ oder 237,99 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, außerdem 483,94 g NaNO_2 (= 7 Mole) und 120,06 g $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, entsprechend 114,9 cm³ Eisessig (= 2 Mole), erforderlich.

Die in den verschiedenen Arbeitsvorschriften angegebenen Fällungsmittel enthalten auf 1 Mol Kobaltsalz das Ein- bis Fünffache der erforderlichen Mengen Natriumnitrit und Essigsäure. Außerdem schwanken die angewendeten Konzentrationen des Reagenses zwischen 0,04 und 0,5 Mol Kobaltsalz im Liter.

Verwendet man die Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritfällung nicht nur zur Abscheidung des Kaliums, sondern zugleich zur gewichtsanalytischen, maßanalytischen oder colorimetrischen Bestimmung des letzteren, so *kann in besonderen Fällen ein Reagens vor anderen den Vorzug haben*. Z. B. verwendet GILBERT Kobaltacetat anstatt Kobaltnitrat, weil das bei der Fällung entstehende Natriumacetat leichter in dem zum Auswaschen verwendeten 80%igen Alkohol löslich ist als Natriumnitrat; KRAMER und TISDALL hingegen verwenden ein Reagens von bestimmter Wasserstoff-Ionen-Konzentration, weil sie dadurch die Abscheidung von in der Lösung vorhandenem Eiweiß bei der Fällung des Kaliums verhindern können. In den meisten Fällen ist es jedoch *in erster Linie von Wichtigkeit, für den eigentlichen Versuch und den Parallelversuch mit bekannter Kaliummenge ebenso wie für den blinden Versuch das gleiche Reagens anzuwenden*. Tabelle 8 gibt einen Überblick über eine Anzahl von Vorschlägen für die Zusammensetzung des Fällungsmittels.

Man stellt von den erforderlichen Reagenzien *am besten zwei Lösungen* her, deren eine das Kobaltsalz und die Essigsäure enthält, während die zweite nur Natriumnitrit enthält, und mischt sie nach Bedarf im geeigneten Verhältnis. Da die Umsetzung zwischen den Reaktionsteilnehmern langsam erfolgt und außerdem kleine Verunreinigungen an Kalium sich erst allmählich abscheiden, überläßt man das fertige Fällungsmittel mindestens 15 Std. sich selbst. Zur Beschleunigung der Umsetzung wird häufig 1 bis 2 Std. Luft durch die Lösung gesaugt, bis die Stickoxyde beseitigt sind; aber auch in diesem Fall soll die Lösung noch längere Zeit stehen bleiben (RIEHM).

Tabelle 8. Übersicht über die als Fällungsmittel empfohlenen gemischten Lösungen von Kobaltsalz, Natriumnitrit und Essigsäure. (Die Zahlen wurden abgerundet.)

Vorgeschlagen von	Kobaltsalz	Mol Co-Salz/l	Co-Salz: NaNO ₂ : Essigsäure*	Mol Co-Salz auf 1 Mol KCl	Nähere Angaben finden sich auf Seite
ADIE und WOOD	Acetat	0,5	1 : 1 : 1,7	4	197
BENNETT	Nitrat	0,2	1 : 3 : 1	3	
GAROLA und BRAUN	Nitrat	0,1	1 : 4 : 4**	1***	
GILBERT	Acetat	0,04	1 : 5 : 5	1	
KRAMER und TISDALL	Nitrat	0,3	1 : 2,5 : 1	20 bis 60	174 und 186
KRÜGEL und RETTER	Nitrat	0,5	1 : 1 : 4	6	179
RAUCH	Chlorid	0,25	1 : 1 : 1,6	667 und mehr	196
RIEHM	Nitrat	0,4	1 : 1 : 1	50 bis 500	182
STRECKER und JUNGCK	Nitrat	0,1	1 : 4 : 4	2	
VÜRTHEIM	Acetat	0,4	1 : 1 : 1,3	10	
ZALESKI	Nitrat + HNO ₃ statt Essigsäure	0,08	1 : 3 : 0,3	3 bis 6	

Das Reagens ist bei Zimmertemperatur und besonders im Licht *ziemlich leicht zersetzlich*, deshalb soll es möglichst im Eisschrank in dunkler Flasche und vor Licht geschützt aufbewahrt werden; unter diesen Voraussetzungen hält es sich etwa 1 Monat. Meist wird es jedoch nur für den Bedarf von wenigen Tagen gemischt, besonders wenn sehr kleine Kaliummengen zu bestimmen sind. *Unmittelbar vor Gebrauch* ist es zu *filtrieren*.

Verschiedene Bearbeiter ziehen vor, die *einzelnen Reagenzien getrennt zur Kaliumlösung* hinzuzusetzen. BEHRENS gibt z. B. zunächst Natriumnitritlösung zu und läßt danach die essigsäure KobaltII-chloridlösung zutropfen. In ähnlicher Weise, nur unter Verwendung heißer Lösungen, arbeitet BONNEAU, während VAN DER HORN VAN DEN BOS nach Eindampfen der Kaliumlösung den Rückstand zunächst mit Kobaltsalz- und Natriumnitritlösung versetzt und nach vollständigem Lösen des Kaliumsalzes mit Essigsäure ansäuert (s. auch MITSCHERLICH, CELICHOWSKI und FISCHER sowie CHRISTENSEN und FEILBERG). PIPER (a) dagegen empfiehlt, bei der Fällung von 0,1 bis 50 mg Kalium zunächst Natriumnitrit und Essigsäure zu der mit Natriumchlorid versetzten Lösung zu geben und erst einige Minuten danach die Kobaltlösung, da er unter diesen Bedingungen einen besonders kleinen Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des Niederschlages festgestellt hat (vgl. S. 191). Mit getrennten Reagenzien arbeiten auch WASSILJEW und MATWEJEW, ferner GRIGORJEW und KOROL sowie JENDRASSIK und Mitarbeiter.

Wiederholt wird das Fällungsmittel hergestellt durch *Auflösen von reinstem festen Natrium-KobaltIII-nitrit* („BILMANN's Reagens“) in Wasser. So fällt TISCHER (a) kleinste Kaliummengen (1 bis 1000 γ) mit einer etwa 10%igen Lösung eines sehr sorgfältig gereinigten und getrockneten Präparates (Näheres über dessen Herstellung s. S. 208, Bem. III). Da die Reagenslösung sich nicht lange unzersetzt hält, ist sie täglich frisch zu bereiten und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen zu filtrieren. Die vollständige Trocknung des Präparates mittels absoluten Alkohols und absoluten Äthers ist nach TISCHER wesentlich für seine Haltbarkeit, die unter diesen Bedingungen zu mindestens 5 bis 6 Monaten angegeben wird, anderenfalls treten beim Aufbewahren nitrose Gase auf (s. auch ALTEN, WEILAND und KURMIES). LOHSE verwendet wasserfreies Aceton zum Trocknen des Präparates und kann das

* Das Verhältnis 1 : 1 : 1 wird gesetzt für das theoretisch zur Bildung von Na₂Co(NO₂)₆ erforderliche Verhältnis von 1 Mol Co-Salz : 7 Molen NaNO₂ : 2 Molen HC₂H₃O₂ (vgl. S. 175).

** Bei BENEDETTI-PICHLER ergibt sich 1 : 4 : 2,5. Es ist dabei nicht ersichtlich, ob es sich um einen Druckfehler oder um eine absichtliche Änderung der Zusammensetzung handelt.

*** Es ergibt sich 0,4 bis 1,2; nach CLERFEYT ist jedoch, wie ohne weiteres verständlich, anstatt 0,4 besser 0,8.

letztere danach in fest verschlossener Flasche vor Licht geschützt und in der Kälte ebenfalls 6 Monate unzersetzt aufbewahren. Vgl. weiterhin WILCOX, S. 181, SCHUELER und THOMAS, S. 192 und JANDER und FABER, S. 211.

Der für die Kaliumfällung wesentlichste Unterschied zwischen einem unmittelbar aus den einzelnen Reagenzien hergestellten Fällungsmittel und der wäßrigen Lösung des Natrium-KobaltIII-nitrites besteht offenbar darin, daß ersteres einen Überschuß an Natriumsalz enthält; z. B. sind in dem von RIEHM (a) verwendeten Fällungsmittel (1:1:1) neben 17% $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ vorhanden 7% NaNO_3 , 7% $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und geringe Mengen von Natriumnitrit und Essigsäure.

III. Hinsichtlich der **Reinheit** der zur Fällung nötigen **Reagenzien** ist besonders darauf zu achten, daß sie frei von *Kaliumverbindungen* sind. Mischt man die Reagenzien vor der Verwendung, so wird vor jedem Gebrauch das abgeschiedene Kaliumsalz abfiltriert (vgl. Bem. II). Werden die verschiedenen Reagenzien getrennt angewendet, so sind sie natürlich durch einen blinden Versuch auf Kalium zu prüfen. Nach PIPER (b) ist außerdem besonders auf einen Gehalt des Kobaltnitrites an *Ammoniumnitrat* zu achten. Ist ein solcher vorhanden, so kann er nicht durch einen blinden Versuch bestimmt und danach als Korrektur in Rechnung gesetzt werden, da das Ammonium je nach der vorhandenen Menge Kalium verschieden weitgehend abgeschieden wird und möglicherweise bei dem blinden Versuch bedeutend weniger Ammonium gefunden wird, als mit dem Kaliumniederschlag ausgefallen ist. Dies kann besonders bei der Bestimmung kleiner Kaliummengen große Fehler veranlassen.

IV. Als **Fällungstemperatur** wird in den neueren Arbeiten fast allgemein Zimmertemperatur angegeben; SCHUELER und THOMAS schreiben 5 bis 6° vor (vgl. Bem. VI). VÜRTHEIM und BONNEAU fällen heiß, während die übrigen älteren Arbeiten ebenfalls Zimmertemperatur vorschreiben, soweit es sich nicht um Methoden handelt, bei denen nach Zugabe von Natriumnitrit- und Kobaltsalzlösung zur Trockne eingedampft wird. Letztere Arbeitsweise wurde aufgegeben, da sie umständlich ist und das Ergebnis bereits durch die Verschiedenheit der beim Eindampfen angewendeten Temperaturen beeinflußt wird [vgl. DRUSHEL (a); MITSCHERLICH; ZALESKI; FISCHER; CHRISTENSEN und FEILBERG; VÜRTHEIM; HAMID; DONNAN].

In einigen Vorschriften wird empfohlen, die Lösung nach Zugabe des Reagenses einige Zeit auf mäßig hohe Temperatur zu erhitzen (VAN LEENT; GILBERT).

V. Über die **Zusammensetzung des Niederschlages** ist alles Erforderliche auf S. 172 gesagt. Angaben über die *Reinigung* des Niederschlages von mitausgefallenem Ammonium-Natrium-KobaltIII-nitrit finden sich in Bemerkung IX.

Bei ungeeigneter Fällungsweise, z. B. besonders bei der Fällung aus zu konzentrierter oder auch zu verdünnter Kaliumlösung, hat der Niederschlag eine so feinkörnige Beschaffenheit, daß er schwer zu filtrieren und auszuwaschen ist. Man muß daher die Lösung während der Fällung und noch kurze Zeit danach gut umrühren. Auch das Stehenlassen der Fällung vor der Filtration begünstigt die Bildung größerer Teilchen. DRUSHEL (s. auch KHOI) hat eine Vergrößerung der Fällung dadurch erreicht, daß er die Lösung nach Zusatz des Reagenses eindampfte (s. Bem. IV). Vgl. auch WILCOX, S. 181.

VI. Die **Zeit**, die zur **quantitativen Abscheidung** des Kalium-Natrium-Kobalt III-nitrites, sowie auch zur *Erreichung einer den vorhandenen Bedingungen entsprechenden Zusammensetzung* erforderlich ist, beträgt im allgemeinen mindestens mehrere Stunden. Sie ist um so länger, je geringer die zu fällende Kaliummenge ist (v. WRANGELL und BEUTELSPACHER; HUBBARD; SELKE). In der Mehrzahl der Vorschriften wird eine etwa 16stündige, in einigen Fällen (RYSSELBERGE; REMY; LOHSE) auch eine 24stündige Wartezeit angegeben. Bei der Methode von RIEHM beträgt z. B. die zulässige Wartezeit 16 bis 48 Std. Zur Beschleunigung der Ausfällung ist ein großer *Reagensüberschuß* und — wegen des starken Anstieges der Löslichkeit mit der *Temperatur* — Kühlung der Lösung durch Eis oder fließendes Wasser von

Vorteil, besonders in der heißen Jahreszeit. TISCHER erhielt z. B. bei der Fällung von 0,050 mg Kalium aus 1 cm³ Lösung mit 10%igem Reagens (Näheres s. S. 206 f.) bei 20° nach 15 Std. noch keine quantitative Abscheidung, während bei etwa 5° 16 Std. hinreichend waren (s. auch ALTEN, WEILAND und KURMIES sowie SCHUELER und THOMAS; SELKE; CULLEN und WILKINS; LOHSE).

Weiterhin ist auch ein Zusatz von *Alkohol* zur Abkürzung der Fällungsdauer empfohlen worden (BOWSER; TAYLOR; KATAKOUSINOS und PAPADIMITRIOU; MALJAROW; AUSTERWEIL und LEMAY). Nach BOWSER beeinflußt *Eisessig* die Fällung in gleicher Weise; BOWSER setzt daher nach Zugabe des Reagenses das 4fache Volumen eines aus Eisessig und 95%igem Alkohol bestehenden Gemisches (1 : 1) zu und vermag auf diese Weise 1 bis 50 γ Kalium innerhalb einer halben Stunde abzuschleiden (Gesamtvolumen = 12,5 cm³; Näheres s. S. 197). VAN DER HORN VAN DEN BOS fand dagegen bei der Nachprüfung der Methode von BOWSER, daß Alkohol sogar etwas verzögernd auf die Abscheidung wirkt.

VII. Zum **Filtrieren** werden sowohl Filtertiegel (z. B. Jenaer Glasfiliertiegel G 4 oder 3 G 4 p) als auch GOOCH-Tiegel mit Asbestpolster und Papierfilter verwendet. Bei der angegebenen Arbeitsvorschrift kann man gegebenenfalls das Papier- oder Asbestfilter mit dem Niederschlag zusammen in die Schale bringen und mit Salzsäure behandeln. RAUCH fand es bei kleinen Niederschlagsmengen für die Weiterverarbeitung zweckmäßig, auf die Glasfilterschicht (10 G 3) noch etwas Asbest zu geben.

VIII. Es ist eine große Zahl von **Waschflüssigkeiten** vorgeschlagen worden; nur selten wird reines Wasser verwendet (KRAMER und TISDALL; v. WRANGELL und BEUTELSPACHER; RIEHM), da es den Niederschlag merklich auflöst. Es ist zweckmäßig, zunächst mit dem Reagens oder mit Wasser, das etwas Reagens enthält, und danach mit etwa 80%igem Alkohol auszuwaschen (GILBERT; VAN LEENT; BENNETT; LÜNING und HAUTOG; vgl. auch TISCHER). Zum vollständigen Auswaschen kleiner Niederschlagsmengen ist eine gesättigte wäßrige Lösung von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit oder 30 bis 48%iger Alkohol besonders geeignet [TAYLOR; SCHUELER und THOMAS; SOBEL und KRAMER; PIPER; RIEHM (b); LOHSE]. Auch 70%iger (JACOBS und HOFFMAN; LEWIS und MARMOY) und 96%iger Alkohol (TISCHER) werden empfohlen. Mit solchem konzentrierten Alkohol darf jedoch nicht unmittelbar ausgewaschen werden, da dann etwas Natrium-KobaltIII-nitrit abgeschieden wird; der Überschuß an Reagens ist daher zuvor mit wenig Wasser oder einer kleinen Menge einer anderen geeigneten Waschflüssigkeit zu entfernen. Gleiches gilt für die Verwendung von Aceton (HUBBARD) oder eines Gemisches von Alkohol und Äther (LEULIER, VELLUZ und GRIFFON). Als Waschflüssigkeiten sind außerdem 10%ige Essigsäure, 2,5%ige Natriumsulfatlösung, 5%ige Natriumnitratlösung, gesättigte oder halbgesättigte Natriumchloridlösung wiederholt benutzt worden; in ihnen ist jedoch die Löslichkeit des Niederschlages merklich größer als in den oben genannten, so daß sie besonders für die Bestimmung kleiner Kaliummengen nicht geeignet sind (PIPER; LEWIS und MARMOY; ALTEN, WEILAND und KURMIES). (Vgl. auch S. 173.)

IX. **Störungen durch in der Lösung vorhandene Stoffe.** Der Einfluß der neben dem Kalium in der Lösung vorhandenen Stoffe auf das Ergebnis ist verschieden je nach der Arbeitsweise, die für die Bestimmung des Kaliumgehaltes im Niederschlag angewendet wird (s. Bemerkungen bei den verschiedenen Arbeitsvorschriften). Bestimmt man das Kalium durch die *Perchlorat- oder Platinchloridfällung*, so ist man infolge der 2maligen Kaliumfällung weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung (GILBERT; BENNETT; s. auch Bem. I). BENNETT erhielt z. B. bei Anwesenheit von 25 g MgCl₂ oder 1 g FeCl₃ oder Na₂HPO₄ und auch bei Gegenwart von 12 g Zucker in 50 cm³ Kaliumlösung eine Genauigkeit der Bestimmung auf 0,5% bei 0,2 g Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat. Auch größere Mengen von Weinsäure oder Citronensäure verursachen keinen größeren Fehler.

BENNETT empfiehlt daher einen Zusatz von Natriumcitrat, um störende Wirkungen durch Mitausfallen von Eisen- und Aluminiumphosphat auszuschalten. GILBERT fällt das Kalium unmittelbar in Gegenwart von Zink-, Mangan-, Nickel-, Aluminium-, Eisen-, Barium-, Magnesium-, Calcium- und Strontiumsalzen. *Von den häufiger vorkommenden Lösungsgenossen stören nur Ammoniumsalze.*

Wird der Kaliumgehalt des Niederschlages *indirekt* bestimmt, so ist folgendes von allgemeinerer Bedeutung:

Freie Mineralsäure ist vor der Fällung durch Eindampfen oder durch Zusatz von Natriumacetat zu beseitigen, da sie das Reagens zersetzen würde. (Vgl. jedoch die Fällung in *salpetersaurer* Lösung mit Natrium-KobaltIII-nitritlösung bei WILCOX, S. 181). Nach v. WRANGELL und BEUTELSPACHER sind auch größere Mengen Essigsäure zu vermeiden (vgl. S. 188). Die unter den Kationen in erster Linie störenden *Ammonium-Ionen* können wie gewöhnlich durch gelindes Abrauchen der Substanz (in einer Quarz- oder Platinschale) oder Erhitzen der Lösung nach Zusatz von Natriumhydroxyd, Natriumhydrocarbonat oder Calciumhydroxyd beseitigt werden. Mit Calciumhydroxyd fällt zugleich etwa vorhandenes Phosphat-Ion aus. (Die Reagenzien müssen kaliumfrei sein oder ihr Kaliumgehalt muß bestimmt werden!) v. WRANGELL und BEUTELSPACHER haben im Anschluß an MACALLUM Spuren von Ammonium vor der Fällung durch Zugabe von Formaldehyd (0,1 cm³ auf 0,01 mg NH₄) in Hexamethylentetramin übergeführt und so seine störende Wirkung ausgeschaltet. Die bei dieser Umsetzung entstehende Säure neutralisieren sie durch Zusatz von etwas Natriumhydrocarbonatlösung (2 cm³ 0,5 n auf 10 cm³ Formaldehyd). Sie finden das Verfahren jedoch nur bei nicht zu kleinen Kaliummengen (> 0,01 mg auf 1 cm³) brauchbar. KENNY und HESTER verwenden es bei hohen Ammoniumkonzentrationen für Schnellanalysen. RAUCH beseitigt kleine Mengen von Ammonium mittels Nitrites, indem er vor der eigentlichen Fällung eine kleine Menge Reagens (man könnte ebensogut etwas Natriumnitritlösung verwenden) und etwas Salzsäure zur Lösung gibt und damit einengt. Über die Arbeitsweise von KRÜGEL und RETTER vgl. Bem. X.

Über den Einfluß von *Natrium-Ion* ist S. 172 und 175 das Wesentliche gesagt.

Lithium bleibt in Lösung (GIESEKING und SNIDER), während *Rubidium-*, *Caesium-*, *Barium-* und *Thallium-Ionen* gleichfalls Fällungen geben (TISCHER). *Magnesium-*, *Calcium-* und *Strontium-Ionen* stören nicht. Größere Mengen von *Schwermetallsalzen* sind zu entfernen, insbesondere solche, deren Kationen in den Komplex eintreten können, wie z. B. Silber-, Blei-, QuecksilberI-Ionen (BURGESS und KAMM; s. auch S. 213f.). Wird die Lösung nach Zugabe des Fällungsmittels zur Trockne gedampft, so wirken bereits kleine Mengen von Eisen und Aluminium nachteilig auf die Filtrierbarkeit des Niederschlages (KHOR).

An *Anionen* können außer Chlor-Ionen auch Nitrat- und Sulfat-Ionen vorhanden sein; Phosphat-Ionen stören, wenn sie in größerer Menge zugegen sind. Jod-Ionen sind vor der Fällung zu beseitigen, da sie das Reagens zersetzen. Borsäure und Kieselsäure werden zuvor durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure entfernt.

X. KRÜGEL und RETTER haben im Laboratorium des VEREINS DEUTSCHER DÜNGERFABRIKANTEN für die **Kaliumbestimmung in Mischdüngern** ein besonderes Verfahren ausgearbeitet, nach dem das *Kalium in Anwesenheit von Ammoniumsalzen gefällt* werden kann. Die Beseitigung des Ammoniaks erfolgt bei der Auflösung des KobaltIII-nitritniederschlags in Salzsäure durch die Umsetzung mit salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Zur Herstellung des *Fällungsmittels* wird zu einer Lösung von 220 g Natriumnitrit in 500 cm³ allmählich eine Lösung von 132 g KobaltII-nitrat in 200 cm³ Wasser und 200 cm³ Eisessig zugesetzt; nachdem man 1 Std. Luft durch die Flüssigkeit gesaugt hat, läßt man diese 1 Tag stehen, füllt dann auf 1 l auf und filtriert vor dem Gebrauch (kühl und dunkel aufbewahren,

s. Bem. II). Außerdem sind erforderlich „10%ige Essigsäure“, d. h. 10 cm³ Essig verdünnt auf 100 cm³, und Salzsäure von der Dichte 1,07, d. h. 35 cm³ konzentrierte Salzsäure (D 1,19) verdünnt auf 100 cm³.

Abscheidung und Bestimmung. 10 g Mischdünger werden im 500 cm³-Kolben mit 300 cm³ Wasser unter Zusatz von 10 cm³ konzentrierter Salzsäure 15 Min. lang gekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 cm³ (gleich 1 g Substanz) oder bei über 10% Kaliumgehalt 25 cm³ (= 0,5 g) im Becherglas mit einem Überschuß von Kobaltreagens (25 cm³) versetzt. Man rührt noch 30 Min. lang und kann dann sofort filtrieren oder auch noch einige Zeit stehen lassen. Die Flüssigkeit über dem aus Kalium-Natrium- und Ammonium-Natrium-KobaltIII-nitrit bestehenden Niederschlag muß tief rot sein. Sie wird danach durch einen Jenaer Glasfiltertiegel mit Ansatzrohr (3 G 4 p) abgossen und der Niederschlag durch 5maliges Dekantieren mit 10%iger Essigsäure ausgewaschen. Nachdem man den Tiegel noch 2mal mit Essigsäure nachgewaschen hat, spritzt man die darin befindliche geringe Niederschlagsmenge mit kalter Salzsäure (D 1,07) in das Becherglas zurück; der Tiegel wird sodann auf einen kleinen Saugkolben gesetzt und der noch zurückgebliebene Rest des Niederschlages durch mehrmaliges Aufgießen und Durchsaugen von etwa 90° warmer Salzsäure (D 1,07) gelöst; die Lösung wird zum Hauptniederschlag gegeben. Die Gesamtmenge der Säure kann etwa 70 bis 100 cm³ betragen. Nachspülen mit Wasser ist unzulässig.

Die *Auflösung und Zersetzung* des Niederschlages geschieht durch Erhitzen des mit einem Uhrglas bedeckten Becherglases in einem 45 bis 50° warmen Wasserbad unter gelegentlichem Umschwenken. Das Becherglas auf das heiße Wasserbad oder direkt über eine kleine Flamme zu stellen, ist nicht zweckmäßig. Zur vollständigen Auflösung sind je nach der Niederschlagsmenge 1 bis 3 Std. erforderlich. Man läßt die Lösung danach noch 15 Min. schwach sieden, spült sie in eine Platinschale, setzt Perchlorsäure zu und führt die Kaliumperchloratbestimmung in der üblichen Weise aus.

Bemerkungen. I. *Genauigkeit.* Das Verfahren ist besonders von Vorteil bei *Superphosphatmischdüngern*, bei denen die Phosphate und Sulfate des Calciums und Ammoniums das Abrauchen der Ammoniumsalze unsicher machen. Bei einfachen Düngesalzen sind die Ammoniumsalze durch Erhitzen in der Quarzschale zu beseitigen. KRÜGEL und RETTER haben bei der angegebenen Arbeitsweise in einem Gemisch von Ammoniumsulfat, Superphosphat und Kaliumchlorid anstatt 8,00% K₂O 8,03 bis 8,07%, anstatt 14,00% 14,02 bis 14,09% bei Anwendung von Salzsäure der Dichte 1,02 bis 1,10 gefunden. SCHARER und SCHORSTEIN bestätigen die Sicherheit der angegebenen Methode für die Untersuchung von Mischdüngemitteln; ihre Ergebnisse weichen bei *Auswägen von 0,2 bis 0,7 g Kaliumperchlorat* nur um *wenige Promille* von den gegebenen Werten ab. Auch im Laboratorium FRESSENIUS wurden bei einzelnen nach dieser Vorschrift ausgeführten Bestimmungen nur Fehler von einigen Promillen bei etwa 0,2 g Auswaage erhalten. Dagegen fand LEPPER größere Abweichungen.

Höhere Säurekonzentration bewirkt eine zu rasche Zersetzung der salpetrigen Säure und infolgedessen eine unvollständige Beseitigung des Ammoniums und eine zu hohe Perchlorauswaage. Sollen auch die letzten Spuren Ammoniumsalz vor der Kaliumperchloratfällung beseitigt werden, so dampft man die nach der Zersetzung mit Salzsäure erhaltene Lösung in einer Quarzschale zur Trockne, erhitzt zunächst bei 120° und raucht danach etwa vorhandenes Ammoniumchlorid ab. Der Rückstand wird mit heißem Wasser und Salzsäure behandelt und die so erhaltene Lösung in die Kalischale filtriert.

II. Zur *Prüfung des ausgewogenen Perchlorates auf Ammonium* kann der Niederschlag mit Natronlauge erhitzt, das Destillat in 0,1 n Salzsäure aufgefangen und diese mit NESSLERS Reagens versetzt werden. Durch Rücktitration der

überschüssigen Salzsäure kann die Ammoniummenge auch quantitativ bestimmt werden. Nach einem anderen Verfahren ermittelt man das Ammonium im Kaliumperchlorat nach Zusatz von Formaldehyd durch Titration mit Natronlauge. (Vgl. NH_4 , § 4, S. 336 ff.)

III. *Abänderung der Arbeitsweise.* SCHARER und SCHORSTEIN weisen darauf hin, daß die Bedingungen, die bei der Zersetzung des Niederschlages nach dem Verfahren von KRÜGEL und RETTER eingehalten werden müssen, bei *Massenuntersuchungen* gewisse Schwierigkeiten bereiten. Sie empfehlen deshalb, bei diesen die Ammoniumsalze vor der Kaliumfällung zu beseitigen durch Versetzen der abgemessenen 50 cm^3 Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion und $\frac{1}{2}$ stündiges Sieden (Gesamtvolumen 100 cm^3); nach Neutralisation der überschüssigen Lauge mit Salzsäure scheiden sie etwa vorhandene Kieselsäure auf die übliche Weise ab und führen erst im Filtrat die Kaliumfällung aus. Auch mit diesem abgeänderten Verfahren haben sie eine *Genauigkeit von einigen Promillen für Auswägen von 0,2 bis 0,7 g Kaliumperchlorat* erhalten.

B. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit und sedimentrische Bestimmung (Messung des Niederschlagsvolumens).

Bei der *Auswägung des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritniederschlags* ist außer den Schwankungen im Gehalt an Kalium und Natrium auch die *Veränderlichkeit des Wassergehaltes* zu berücksichtigen. Dieser ist, wie bereits S. 172 und 173 erwähnt worden ist, auch bei im übrigen konstanter Zusammensetzung des Niederschlages mit den Fällungsbedingungen veränderlich, z. B. findet man für $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ als Krystallwassergehalt angegeben 0,5, 1, 2 H_2O und vereinzelt auch 6 H_2O (REMY). Wegen dieser Unsicherheit haben die *gewichtsanalytischen Methoden keine größere Bedeutung* erlangt, es soll daher nur kurz auf die einzelnen Arbeiten hingewiesen werden.

1. Makrobestimmung.

Für die *makrochemische* Bestimmung von Kalium wird die Auswägung des Niederschlages insbesondere empfohlen von HAMID, von DONNAN, von RYSELBERGE, von WASSILJEW und MATWEJEW und von SUNAWALA und KRISHNASWAMI (s. auch PENG). Unter Zugrundelegung der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ (theoretischer Umrechnungsfaktor für Kalium: 0,17216) erhalten die Genannten nach ihren eigenen Angaben eine *Genauigkeit der Ergebnisse von etwa 1%*. Die Fällungsmethoden sind sehr verschieden, die Trockentemperaturen schwanken zwischen 110 und 120° . *Sehr wichtig* ist zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse *ein in jeder Hinsicht*, insbesondere auch in bezug auf den Natriumgehalt der Lösung, *gleichmäßiges Arbeiten* und die *Prüfung des Umrechnungsfaktors* durch einen unter genau gleichen Bedingungen ausgeführten Parallelversuch mit bekannter, etwa gleich großer Kaliummenge (s. auch VÜRTHEIM). RYSELBERGE erhielt sogar unter Beachtung dieser Voraussetzungen in einzelnen Fällen noch Fehler bis zu 1,3%. SUNAWALA und KRISHNASWAMI betonen, daß man den Niederschlag mit 1 H_2O nur erhält, wenn man den geeigneten Überschuß an Reagens anwendet. Bei einem geringeren Überschuß enthält das Salz nur 0,5 H_2O und bei zuviel Reagens 2 H_2O .*

Nach WILCOX ist die angegebene Zusammensetzung des Niederschlages mit 1 Mol H_2O mit Sicherheit zu erreichen, wenn man *2 bis 15 mg Kalium* in 10 cm^3 einer neutralen wäßrigen Lösung nach Zugabe von 1 cm^3 1 n Salpetersäure bei 20° mit 5 cm^3 einer frisch bereiteten 20%igen Lösung von Natrium-KobaltIII-nitrit fällt. Nach 2 Std. wird der leicht filtrierbare Niederschlag in einen gewogenen Porzellanfiltriertiegel filtriert, mit etwa 20 cm^3 0,01 n Salpetersäure und etwa 10 cm^3 95%igem Alkohol ausgewaschen, trocken gesaugt und 1 Std. bei 110° getrocknet. Die Fehler liegen meist *unter 1%*, auch wenn 0,85 g Natriumnitrat zugegen sind (vgl. auch S. 194).

Von den älteren Arbeiten sind noch zu nennen diejenigen von ADIE und WOOD, von GAROLA und BRAUN, von VÜRTHEIM, von CLERFEYT, von STRECKER und JUNGCK und von LE BOUCHER. WIKUL verwendet ein Fällungsreagens, in dem die Essigsäure durch Weinsäure ersetzt ist; der Niederschlag ist in diesem Fall tartrathaltig.

* Vgl. bezüglich des Wassergehaltes auch die Arbeit von CUMBERS und COPPOCK über die Kobaltbestimmung.

2. Mikrobestimmung.

BENEDETTI-PICHLER, JENDRASSIK und PETRÁS sowie REMY verwenden die gewichtsanalytische Methode auch für die *Mikrobestimmung*. REMY hat dabei überraschend gute Erfolge erzielt, insofern als er bei *Kaliummengen von 0,05 bis 1,4 mg* innerhalb einer *Fehlergrenze von — 0,9 bis + 1,5%* die eingewogenen Kaliummengen wiederfand. Er fällte 10 cm³ der Kaliumlösung unter Umrühren mit 10 cm³ Reagens nach KRAMER und TISDALL (s. S. 186), gab 5 cm³ Alkohol zu, ließ 24 Std. stehen und filtrierte auf ein bei 100° getrocknetes, bis auf die 5. Dezimale genau ausgewogenes Jenaer Mikroglasfilter (12 G 4), wusch mit einer Mischung von 50 cm³ Wasser, 50 cm³ Alkohol und 2 cm³ Eisessig auf Chlorreaktion aus, dann mit Alkohol und Äther nach und trocknete bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Zur Umrechnung des Gewichtes auf Kalium verwendete er den der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot 6 H_2O$ entsprechenden Faktor 0,1437.

Die Ergebnisse von BENEDETTI-PICHLER, der die Kaliumgehalte in 1,2 bis 8,5 mg Kaliumsulfat bestimmt hat, zeigen wieder, daß im allgemeinen nur mit *empirisch ermittelten Umrechnungsfaktoren* Aussicht auf einigermaßen brauchbare Ergebnisse besteht. Zudem sind die maßanalytischen und colorimetrischen Methoden sicherlich bequemer in der Ausführung und die Schwankungen im Wassergehalt des Niederschlages spielen bei ihnen keine Rolle.

3. Wägung des durch Reduktion erhaltenen metallischen Kobalts.

Eine besondere Art der gravimetrischen Bestimmung wenden WENGER und HÉMEN an: sie lösen den Niederschlag von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit mit Salzsäure, fällen das Kobalt mittels Natriumcarbonates aus und bestimmen in dem so erhaltenen Niederschlag das Kobalt als Metall entweder nach der üblichen Reduktionsmethode oder durch elektrolytische Abscheidung.

4. Volumetrische (sedimentrische) Methode von HAMBURGER.

Verschiedentlich wird für Reihenuntersuchungen eine ursprünglich von HAMBURGER ausgearbeitete Methode verwendet, die die Wägung durch eine *Messung des Niederschlagsvolumens* ersetzt. Der Niederschlag wird dabei in eine kalibrierte Capillare zentrifugiert und sein Volumen entweder mit Hilfe einer eingezätzten Skala oder besser mittels einer Spiegelglasskala gemessen. Das Volumen der Capillare ist zweckmäßig so zu wählen, daß der Unterschied zwischen zwei Teilstrichen der Skala (= 1 mm) 0,1 mg Kalium entspricht [über Näheres vgl. RIEHM (a)]; weitere Angaben über diese Arbeitsweise finden sich auch bei HAMBURGER (d) und bei ARRHENIUS und RIEHM]. Der Krystallhabitus des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites ist für diese Art der Bestimmung besonders gut geeignet: das Volumen des Niederschlages hat sich bei geeigneten Fällungsbedingungen als weitgehend proportional der vorhandenen Kaliummenge erwiesen. Durch einen blinden Versuch stellt man das Volumen des einer bestimmten Kaliummenge entsprechenden Niederschlages fest.

RIEHM (a) bestimmt mit dieser Methode das Kalium in mit KRAUSScher¹ Lösung erhaltenen *Bodenauszügen* nach folgender *Arbeitsvorschrift*: Das **Fällungsmittel** unterscheidet sich nur wenig von dem am meisten verwendeten KRAMER-TISDALLschen: (1) 50 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ werden unter Zusatz von 25 cm³ Eisessig in 100 cm³ Wasser gelöst; (2) 100 g $NaNO_2$ werden in 200 cm³ Wasser gelöst. 60 Teile der Lösung (1) werden mit 100 Teilen der Lösung (2) gemischt und die Mischung wird nach gutem Umschütteln mindestens 15 Std. stehen gelassen. Vor Gebrauch ist das Reagens zu filtrieren. Es ist 2 bis 3 Tage verwendbar.

Abscheidung und Bestimmung. 20 cm³ der Kaliumlösung, enthaltend *0,3 bis 3 mg Kalium*, werden unmittelbar im Zentrifugengefäß oder in einem Medizinfläschchen unter gutem Umschütteln (!) mit 10 (8 bis 12)* cm³ Reagens versetzt. Nachdem die Fällung 16 (16 bis 48) Std. bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird — gegebenenfalls nach Überspülen in das Zentrifugengefäß mit etwas KRAUSSchem Filtrat — 5 (3 bis 60) Min. zentrifugiert bei 3000 Umdrehungen/Min. Danach

¹ Zur Herstellung der „KRAUSSchen Lösung“ werden 120 g kaliumfreies Natriumchlorid und 10 g QuecksilberII-chlorid in 1000 cm³ Wasser gelöst. Zur klaren Lösung gibt man 10 g Magnesiumoxyd und schüttelt häufig um. Bei den vorliegenden Versuchen wird oft das Filtrat davon verwendet.

* Die in Klammer stehenden Werte geben die möglichen Abänderungen der Methode.

wird die Niederschlagshöhe in der Capillare in Millimetern abgelesen. Der Vergleichsversuch mit bekannter Kaliummenge wird in gleicher Weise ausgeführt. Das eingewogene Kaliumchlorid ist dabei mit KRAUSSSchem Filtrat zu lösen.

Bemerkungen. Für die *Genauigkeit* der Bestimmung gibt RIEHM allgemein etwa 5% an. Bei Serienuntersuchungen erhielt er mit weniger als 1 mg Kalium als größte Abweichung der Ablesungen $\pm 0,2$ mm, mit mehr als 1 mg Kalium $\pm 0,5$ mm (1 mm = 0,1 mg K). Die Ablesegenauigkeit ist bei einiger Übung 0,25 mm. Sind mehr als 3 mg Kalium in 20 cm³ Lösung vorhanden, so verwendet man entweder größere Capillaren oder man verdünnt die Lösung in geeigneter Weise mit KRAUSSSchem Filtrat. Die Anwesenheit von bis zu 200 mg CaCl₂ ist ohne Einfluß auf das Ergebnis, desgleichen eine Essigsäurekonzentration bis zu 0,5 n; die Zusammensetzung des Reagenses darf nicht wesentlich geändert werden. Wie RIEHM durch besondere Versuche festgestellt hat, ist der *Natriumchlorid- und QuecksilberII-chloridgehalt* des KRAUSSSchen Filtrates von Wichtigkeit für die Größe der ausfallenden Krystalle und damit für die Proportionalität zwischen Kaliummenge und Niederschlagsvolumen. Filtrierpapierfasern stören, es sollen deshalb gehärtete Filter verwendet werden.

Die *Capillaren* müssen gut gereinigt und vor der Verwendung mit destilliertem Wasser gefüllt werden, damit sich keine Luftblasen in ihnen festsetzen; auch müssen sie von Zeit zu Zeit mit verschiedenen bekannten Kaliummengen geprüft werden.

RIEHM empfiehlt die Methode unter Verwendung des KRAUSSSchen Filtrates auch zur *Bestimmung des Kaliumgehaltes in Pflanzenasche*; Eisen, Mangan, Phosphat usw. werden dabei durch die KRAUSSSche Lösung ausgefällt.

In ähnlicher Weise arbeiten SHERRIL, ferner ERNST und BARASITS sowie NOWAK und auch GISIGER.

C. Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit.

Vorbemerkung. Die maßanalytische Bestimmung des als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit abgeschiedenen Kaliums erfolgt *fast ausschließlich durch oxydimetrische Bestimmung des in dem Komplex enthaltenen Nitrites*.

Das Verfahren wurde zuerst von ADIE und WOOD angewendet, dann von DRUSHEL vereinfacht und von MITSCHERLICH, CELICHOWSKI und FISCHER eingehender durchgearbeitet, insbesondere zur Bestimmung kleiner Mengen. Für kleinste Kaliummengen hat es etwa gleichzeitig BOWSER verwendet. Bei dem großen Interesse, das Agrikulturchemiker wie Physiologen an einer raschen und hinreichend zuverlässigen Bestimmung auch sehr kleiner Kaliummengen haben, sind dann bis in die neueste Zeit für die maßanalytische wie für die unter D, S. 198 behandelte colorimetrische Bestimmung des Kaliums mit Hilfe des KobaltIII-nitritverfahrens zahlreiche Methoden ausgearbeitet worden, von denen wir einige in Form genauer Arbeitsvorschriften wiedergeben. Angaben über die Anwendungsmöglichkeiten und den Anwendungsbereich sind jedesmal hinzugefügt. Die Methoden sind in folgender Tabelle 9 zusammengestellt.

Während der wechselnde Krystallwassergehalt des Niederschlages, der die gewichtsanalytische Bestimmung beeinträchtigt, bei den maßanalytischen Methoden belanglos ist, kommen bei ihnen außer der in der inkonstanten Zusammensetzung des Komplexsalzes liegenden Schwierigkeit die *in der Titration liegenden Fehlerquellen* hinzu. Ihre Nichtbeachtung kann bei dem bisher fast allein verwendeten, verhältnismäßig leicht zersetzlichen *Permanganat* zu großen Fehlern führen¹. Insbesondere ist in dieser Hinsicht auf die Temperatur der Umsetzung des Nitrites mit dem Kaliumpermanganat und auf den Zeitpunkt des Säurezusatzes zu achten. Auch das Filtermaterial ist nicht ohne Einfluß; man umgeht daher häufig das Filtrieren durch Anwendung einer Zentrifuge (s. z. B. KRAMER und TISDALL; RIEHM).

¹ Über die Verwendung von *CerIV-sulfat* vgl. RAPPAPORT u. a., S. 195.

Tabelle 9. Übersicht über die hauptsächlichsten Verfahren zur maßanalytischen

Methode von	Anwendungsbereich in mg K	Maximaler Fehler der Einzelbestimmung nach Angabe der Bearbeiter	Fällungsmittel
KRAMER und TISDALL	0,2—0,6	5—3%	1 : 2,5 : 1*
SELKE	0,1—0,6	0,1 mg K 25% 0,6 mg K 7,5%	nach KRAMER und TISDALL
PIPER	0,1—42	17—42 mg K einige ‰ 1,7—12 mg K ~1% 0,1—0,8 mg K 5%	getrennte Reagenzien
SCHUELER und THOMAS	3—10	„sehr genau“	Natriumsalzlösung
CHRISTENSEN und FEILBERG	0,57—13,7	± 4%	getrennte Reagenzien
ADIE und WOOD	40—80	+ 2% gegenüber Platinchloridmethode	1 : 1 : 1,7
LEULIER, VELLUZ und GRIFFON	1—5	—	Natriumsalzlösung
WILCOX	2—10	etwa 1%	Natriumsalzlösung
JENDRASSIK und SZÉL	0,2—8	3%	getrennte Reagenzien
RAPPAPORT	0,2—0,6	— 2% gegenüber Methode von KRAMER und TISDALL	nach KRAMER und TISDALL
RAUCH	0,04—5 mg neben 4 g Mg	10%	nach ADIE und WOOD
BOWSER	0,001—0,05	0,02—0,05 mg K 5% 0,003—0,007 mg K 8%	nach ADIE und WOOD
AUSTERWEIL und LEMAY	500	0,5—1,5	1 : 1 : 2,4

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß der *Faktor für die Umrechnung des Permanganatverbrauches auf Kalium empirisch bestimmt werden muß*, und zwar am sichersten durch eine genau nach der gewählten Arbeitsvorschrift ausgeführte Bestimmung einer etwa der unbekanntnen Menge Kalium entsprechenden Menge reinen Kaliumchlorides. Diese Arbeitsweise ist sicherer als die wiederholt anzutreffende Angabe, nur einen blinden Versuch mit den angewendeten Reagenzien mit oder ohne Einbeziehung des Filtermaterials auszuführen.

Der theoretisch bei der Titration eines Niederschlages der Zusammensetzung $K_2NaCo(NO_2)_6$ zu erwartende Permanganatverbrauch ist abhängig von der Arbeitsweise. Je nachdem, ob das 3wertige Kobalt sich an der Oxydation des Nitrites beteiligt oder nicht, d. h. je nachdem, ob man den Komplexsalzniederschlag sich unmittelbar mit Kaliumpermanganat umsetzen läßt oder ob man das 3wertige

* Über die Bezeichnungweise vgl. S. 176, Tabelle 8.

Kaliumbestimmung nach Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit.

Art der Titration	Umrechnungsfaktor 1 cm ³ 0,01 n KMnO ₄ - Lösung (bzw. 0,01 n Ce- risulfatlösung)=mg K	Besonderheiten der Abscheidung	Vergleiche auch
KMnO ₄ und Oxalsäure	0,071	zentrifugiert	KERR 1926, TÓMASSON 1928, HUBBARD 1933, LEWIS und MARMOY 1933
KMnO ₄ und Oxalsäure	0,0662	—	—
KMnO ₄ und Oxalsäure	Umrech- nungsformel	Natriumchloridzusatz	—
unmittelbare Titration mit KMnO ₄ (Salpeter- säure)	0,05672	Alkohol, 5—6°	—
KMnO ₄ und Oxalsäure	0,06683	Eindampfen mit Ko- balt- und Nitritlösung, Aufnehmen mit Essig- säure; Lösung an NaCl gesättigt	DRUSHEL 1907/09, MIT- SCHERLICH und Mitarbeiter 1912, FISCHER 1914
Abscheidung von Co(OH) ₃ , unmittelbare Titration mit KMnO ₄	0,06516	—	—
Abscheidung von Co-phosphat, KMnO ₄ jodometrisch zurück- titriert	0,065	zentrifugiert	—
KMnO ₄ und Oxalsäure	0,07108	Anwesenheit von HNO ₃	—
KMnO ₄ , jodometrisch zurücktitriert	0,06515	gelöst mit konzen- trierter H ₂ SO ₄	JENDRASSIK und TAKÁCS 1934, JENDRASSIK und POLGÁR 1936
CeIV-salzlösung, jodo- metrisch zurücktitriert	0,071	wie bei KRAMER und TISDALL, zentrifugiert	—
KMnO ₄ und Oxalsäure	0,049	Lösung gesättigt an NaCl	—
KMnO ₄ und Oxalsäure	0,07108	Zusatz von Eisessig und Alkohol	—
Abscheidung von Co mit Na ₂ CO ₃ , Rücktitration des letzteren mit HCl	1 cm ³ 1 n Na ₂ CO ₃ = 0,039 g K	Zusatz von Alkohol	Acidimetrisch titrieren außerdem DENNET, PENG (FISKE und LITARCZEK)

Kobalt vor der Zugabe von Permanganat ausfällt oder es in saurer Lösung unter Entwicklung von elementarem Sauerstoff in 2wertiges Kobalt übergehen läßt (vgl. S. 193f.), verbraucht 1 Mol Salz 11 bzw. 12 Äquivalente Oxydationsmittel; d. h. je nach der Arbeitsweise entspricht 1 cm³ 0,01 n KMnO₄-Lösung 0,07108 mg Kalium (DRUSHEL; MITSCHERLICH; ZALESKI; KRAMER und TISDALL; PIPER) oder 0,06516 mg Kalium (ADIE und WOOD; LEULIER, VELLUZ und GRIFFON; JENDRASSIK und SZÉL, vgl. S. 193f.).

Im folgenden seien noch einige *allgemeine Gesichtspunkte für die Ausführung der maßanalytischen Bestimmungen* gegeben:

Der in den meisten Fällen als *Filtermaterial* empfohlene Asbest ist zuvor mit heißer schwefelsaurer Permanganatlösung zu behandeln; der darauf abgeschiedene Braunstein wird danach im Tiegel mittels heißer schwefelsaurer Oxalsäure- oder kalter schwefelsaurer Wasserstoffsperoxydlösung reduziert und das ManganII-salz durch gründliches Nachwaschen entfernt. Über eine etwa notwendige weitere

Vorbehandlung vgl. JENDRASSIK und POLGÁR, S. 195. Anstatt des Asbestfilters können auch Glas- und Porzellanfiltertiegel angewendet werden. VAN DER HORN VAN DEN BOS filtriert durch einen NEUBAUER-Platinfiltertiegel; er muß dabei den Niederschlag vor der Titration vollständig aus dem Tiegel herauspülen, da in Anwesenheit des Platins ein Mehrverbrauch von Kaliumpermanganat eintritt. MITSCHERLICH, CELICHOWSKI und FISCHER (vgl. KHOI) empfehlen Papierfilter zu verwenden. — Hinsichtlich des *Auswaschens der Fällung* ist zu beachten, daß etwa im Niederschlag zurückbleibende kleine Mengen Waschflüssigkeit kein Permanganat verbrauchen dürfen; bei der Verwendung z. B. von Reagenslösung oder Alkohol-Wasser-Gemischen ist es daher zweckmäßig, mit sehr wenig Wasser nachzuwaschen. — Die *Umsetzung des Permanganates mit dem Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit* soll bei einer mäßig hohen Temperatur erfolgen, die nicht unnötig lange beizubehalten ist, da sich anderenfalls das Permanganat in stärkerem Maße zersetzt (z. B. gibt VAN DER HORN 60 bis 65°, RAUCH etwa 60°, SELKE 78,5 bis 98° an). Wird im siedenden Wasserbad erhitzt, so darf dies nur während einer möglichst kurzen, genau einzuhaltenden Zeit geschehen (KRAMER und TISDALL).

Die verschiedenen genannten Fehler kommen offenbar weitgehend in Wegfall bei *Verwendung von CerIV-salzlösung* anstatt der Permanganatlösung (RAPPA-PORT sowie THRUN u. a., vgl. S. 195).

1. Methode von KRAMER und TISDALL für 0,2 bis 0,6 mg Kalium.

Die von KRAMER und TISDALL empfohlene Arbeitsweise ist häufig angewendet worden; vielfach ist auch die darin angegebene Fällungsmethode in Verbindung mit colorimetrischen Bestimmungsverfahren benutzt worden.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. (1) 25 g kristallisiertes Kobaltnitrat werden in 50 cm³ Wasser gelöst; zu der Lösung werden 12,5 cm³ Eisessig gegeben; Gesamtvolumen etwa 75 cm³; (2) 120 g Natriumnitrit (kaliumfrei!) werden in 180 cm³ Wasser gelöst; Gesamtvolumen etwa 220 cm³. Zu der ganzen Lösung (1) werden 210 cm³ der Lösung (2) gegeben. Dabei tritt eine starke Entwicklung von Stickoxyden ein; es wird dann so lange Luft durch die Lösung gesaugt, bis diese alle beseitigt sind (1 bis 2 Std.). Das Reagens ist im Eisschrank aufzubewahren und vor Gebrauch zu filtrieren (geeignet ist das Blaubandfilter von SCHLEICHER und SCHÜLL Nr. 589³); es hält sich so mindestens 1 Monat. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration dieser Lösung entspricht dem p_H-Wert 5,7.

Abscheidung. 2 cm³ der Kaliumlösung, entsprechend 0,2 bis 0,6 mg Kalium, werden in einem Zentrifugiergefäß tropfenweise mit 1 cm³ Fällungsmittel versetzt. Nach gutem Umschütteln läßt man die Lösung 45 Min. stehen (Bem. II), verdünnt danach mit 2 cm³ Wasser, mischt wieder durch und zentrifugiert 30 Min. mit 1300 bis 1400 Umdrehungen/Min. Mittels eines Hebers, dessen Ende nach oben gebogen ist (s. Abb. 1, S. 202), wird die Lösung vorsichtig bis auf 0,3 cm³ abgesaugt. Danach setzt man 5 cm³ Wasser unter Abspülen der Gefäßwände hinzu und bewegt das Glas so, daß sich das Wasser nur mit dem Rest der Lösung gut vermischt, der Niederschlag jedoch so wenig wie möglich aufgewirbelt wird. Nach 5 Min. langem Zentrifugieren wird die Lösung abgehebert und das Auswaschen auf die gleiche Weise noch 3mal wiederholt. Beim letzten Waschen soll die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar sein.

Titration. Zu dem Niederschlag werden ein Überschuß von 0,02 n Kaliumpermanganatlösung und danach 1 cm³ etwa 4 n Schwefelsäure (20 cm³ konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt) gegeben und nach gutem Durchmischen von Niederschlag und Lösung mittels eines Glasstabes im siedenden Wasserbad erhitzt, bis keine Farbänderung mehr wahrnehmbar ist. Das Erhitzen soll auch bei größeren Kaliummengen nicht länger als 1,5 Min. dauern; bei kleineren Kaliummengen genügt schon 1 Min. Durch Zusatz von 0,01 n Natriumoxalat-

lösung (etwa 2 cm³) beseitigt man danach den Permanganatüberschuß und titriert mit 0,02 n Permanganatlösung auf deutliche Rosafärbung der Lösung.

Zur *Berechnung* der vorhandenen Kaliummenge wird gesetzt: 1 cm³ 0,01 n KMnO₄-Lösung = 0,071 mg K (der theoretische Wert für K₂NaCo(NO₂)₆ würde sein 1 cm³ = 0,07108 mg K).

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Mit reinen Kaliumchloridlösungen haben KRAMER und TISDALL (a) bei 0,2 mg Kalium Fehler bis zu 5%, bei 0,4 und 0,6 mg Kalium bis zu 3% erhalten, und zwar waren die Fehler häufiger positiv als negativ. Auch wenn 0,24 mg Kalium neben 8 mg Natriumchlorid und geringen Mengen von Phosphat-, Calcium-, Magnesium- und Sulfat-Ionen bestimmt wurden, war der maximale Fehler nur etwa 3%. Die Nachprüfung der Methode von KRAMER und TISDALL führte LEWIS und MARMOY zu dem Ergebnis, daß die damit unter Zugrundelegung der Zusammensetzung K₂NaCo(NO₂)₆ erreichbare Genauigkeit der Ergebnisse (bei der Bestimmung von 0,2 mg Kalium haben LEWIS und MARMOY im Mittel von 8 Bestimmungen 99,5%, bei 0,4 mg Kalium 100,2% des Kaliums wiedergefunden) auf *teilweise Kompensation* der durch das Waschen mit Wasser (s. Bem. III) — und wahrscheinlich auch durch die zu rasche Weiterverarbeitung der Fällung (s. Bem. II) — veranlaßten negativen Fehler durch das Mittitrieren von zwischen den Niederschlagsteilchen hängengebliebenem Reagens zurückzuführen ist. Vgl. hierzu noch Bem. VII.

HUBBARD erhielt bei der Bestimmung von über 1 mg Kalium unbefriedigende Ergebnisse (s. Bem. II). Für 0,05 bis 0,8 mg dagegen fand er nur selten Abweichungen der einzelnen Bestimmungen vom Mittelwert von etwa 2%. Er setzte im Gegensatz zu KRAMER und TISDALL 1 cm³ 0,02 n KMnO₄-Lösung gleich 0,13 mg K.

TÓMASSON hat mit sehr geringen Abänderungen der Methode (s. Bem. II und III) und Verwendung des Faktors von KRAMER und TISDALL bei der Bestimmung von 0,2 mg Kalium bei 8 Bestimmungen eine Abweichung des Mittelwertes von dem gegebenen Wert um — 0,5% erhalten; die einzelnen Werte zeigen Fehler bis zu — 5% (in einem Fall auch — 13%). Bei Anwesenheit von 2 bis 4 mg Natrium betragen die Fehler + 3 bis — 2,5%.

v. WRANGELL und BEUTELSPACHER konnten bei Mengen von *über etwa 0,12 mg Kalium* die Angaben bestätigen; bei Mengen *unter 0,1 mg Kalium* ergaben sich jedoch zu große Fehler (s. Bem. II).

KERR änderte die Methode hinsichtlich des Auswaschens etwas ab (s. Bem. III) und erhielt bei der Bestimmung von etwa 0,1 bis 0,2 mg Kalium in Salzlösungen, wie sie im Blutserum vorliegen, Ergebnisse, die innerhalb 4% den theoretischen Werten entsprechen. Bei Ausführung von Parallelbestimmungen lagen die Werte fast immer innerhalb 2%.

II. Fällungsbedingungen. Es ist wichtig, das Reagens *tropfenweise* zuzusetzen, da anderenfalls Überwerte von etwa 10% auftreten können. Bei der Arbeitsweise von HUBBARD, bei welcher zu 1 cm³ Kaliumlösung 1 cm³ Natriumacetatlösung (100 g Natriumacetat auf 250 cm³) zugesetzt wird, soll dagegen nach Angabe von HUBBARD die Geschwindigkeit der Fällung gleichgültig sein.

TÓMASSON *kühlt* die Lösung während des Stehens (s. auch DREGUSS) und verwendet zum Verdünnen der Lösung vor dem Zentrifugieren mit Eis gekühltes frisch destilliertes Wasser. Entsprechend empfiehlt HUBBARD, zur Abscheidung von 0,05 bis 0,8 mg Kalium die Fällung $\frac{1}{2}$ bis 2 Std. in Eiswasser aufzubewahren (s. S. 177f.); bei *weniger als 0,05 mg Kalium* erreichte er auch auf diese Weise keine vollständige Abscheidung. Dies bestätigen v. WRANGELL und BEUTELSPACHER (vgl. S. 202). Sie mußten zur vollständigen Abscheidung von 0,01 bis 0,12 mg Kalium vor dem Zentrifugieren eine Wartezeit von mindestens 4 Std. einhalten. Sie vermeiden außerdem die Verdünnung mit Wasser vor dem Zentrifugieren.

III. Die hinsichtlich des *Auswaschens* vorgeschlagenen Verbesserungen bezwecken, eine Lösung des Niederschlages möglichst zu vermeiden (s. S. 178). KERR

wäscht daher nur 2mal mit 5 cm³ Wasser aus und läßt den Rest Waschflüssigkeit, der nach dem Abhebern zurückbleibt, durch Umkehren des Röhrchens auf Filtrierpapier ablaufen; er empfiehlt außerdem, vor dem Abhebern — also auch bereits vor dem Absaugen der überstehenden Lösung — 0,5 cm³ einer kurz vorher geschüttelten 1%igen Caprylalkohol-Wasser-Mischung zuzusetzen, wodurch vermieden wird, daß etwas von dem Niederschlag auf der Oberfläche der Lösung schwimmt. (JENDRASSIK und TAKÁCS empfehlen für den gleichen Zweck einen Zusatz von 0,005 bis 0,02 g Glaspulver aus Jenaer Glasscherben vor dem Zentrifugieren.) TÓMASSON verwendet eisgekühltes frisch destilliertes Wasser (s. auch RAPPAPORT). HUBBARD wäscht zuerst mit einem Aceton-Wasser-Gemisch (1 : 3) und danach mit reinem Aceton, JACOBS und HOFFMAN rühren den Niederschlag, nach möglichst weitgehender Beseitigung des vorhandenen Reagenses durch Umkehren des Röhrchens, wiederholt mit 2 cm³ 70%igem Alkohol auf zwecks vollständiger Reinigung (s. auch LEWIS und MARMOY). Für die Bestimmung von 0,02 bis 0,08 mg Kalium verwenden auch SOBEL und KRAMER 30%igen Alkohol. Vor der Titration sind stets die letzten Reste Alkohol mit sehr wenig Wasser zu beseitigen (s. S. 186). Es ist zu beachten, daß bei Änderung der Waschflüssigkeit auch mit einer Änderung des Umrechnungsfaktors zu rechnen ist (s. Bem. I).

IV. Die zur Titration verwendete Kaliumpermanganatlösung ist gegen die Natriumoxalatlösung unter den bei der Bestimmung vorliegenden Bedingungen einzustellen, um jeden durch Zersetzung des Permanganates bedingten Fehler auszugleichen; man erhitzt also zunächst die angesäuerte Permanganatlösung ebenso lange wie bei der Kaliumbestimmung im Wasserbad, entfärbt sie mit einem Überschuß von Natriumoxalat und titriert schließlich aus. LEWIS und MARMOY verwenden unter diesen Bedingungen den von KRAMER und TISDALL angegebenen Faktor. Bei dieser Arbeitsweise erübrigt es sich, eine Korrektur für den Umschlag anzubringen, wie es TÓMASSON tut. Noch sicherer ist es, den Faktor für die Umrechnung des Permanganatverbrauches auf Kalium durch Bestimmung bekannter Kaliummengen unter genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift zu ermitteln (DREGUSS; MORGULIS und PERLEY; KERR); besonders ist dabei die Erhitzungsdauer stets genau einzuhalten. Um die durch die Unbeständigkeit des Permanganates beim Erhitzen veranlaßte Unsicherheit zu vermeiden, ersetzen RAPPAPORT u. a. die Permanganatlösung durch eine 0,01 n CerIV-sulfatlösung (s. S. 195).

V. Einfluß fremder Stoffe. Zur Beseitigung des störenden Einflusses etwa vorhandener freier Mineralsäure setzt HUBBARD zu der Kaliumlösung (= 1 cm³) 1 cm³ Natriumacetatlösung, welche 100 g krystallisiertes Natriumacetat in 250 cm³ enthält. Nach v. WRANGELL und BEUTELSPACHER darf jedoch auch die Essigsäurekonzentration bei der Fällung nicht über 5% betragen, da anderenfalls der Natriumgehalt des Niederschlages steigt und infolgedessen zu hohe Ergebnisse erhalten werden.

Über die Beseitigung von Ammoniumsalzen, insbesondere auch kleiner Reste derselben, vgl. S. 179 und über den Einfluß von Natrium-, Calcium-, Magnesium-, Sulfat- und Phosphat-Ionen s. Bem. I.

Die Arbeitsvorschrift von KRAMER und TISDALL (a) ist in erster Linie für physiologische Zwecke ausgearbeitet und angewendet worden, und zwar sowohl für die Analyse von Aschen als auch mit kleinen Änderungen (1 cm³ Serum + 2 cm³ Reagens) für die unmittelbare Fällung des Kaliums im Blutserum ohne vorherige Abscheidung des Eiweißes, was ermöglicht wird durch die bei der Fällung vorhandene Wasserstoff-Ionen-Konzentration [hinsichtlich näherer Angaben vgl. KRAMER und TISDALL (b); TISDALL und KRAMER; SOBEL und KRAMER]. Nach TÓMASSON ist die unmittelbare Fällung des Kaliums nicht sehr genau, jedoch brauchbar, insbesondere wenn man das Serum rasch verarbeitet (s. auch RONA, HAUROWITZ und PETOW; KERR; DREGUSS). Da in dem Niederschlag vorhandene organische Stoffe die Titration mit Kaliumpermanganat stören würden, führt HUBBARD

die Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritfällung 2mal aus. Den zuerst erhaltenen Niederschlag behandelt er zur Beseitigung der organischen Stoffe entweder im siedenden Wasserbad mit 0,1 cm³ konzentrierter Salpetersäure, oder er schmelzt ihn nach dem Trocknen mit einer kleinen Menge krystallisierter Soda und löst unter Erhitzen mit Wasser unter Zusatz von 0,1 cm³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 1). Nach Zusatz von 1 cm³ Natriumacetatlösung zu der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung wird die Fällung wiederholt.

DIRKS und SCHEFFER (s. SELKE sowie WIESSMANN, BOLLMANN und MÜLLER) übernehmen die Bestimmungsmethode von KRAMER und TISDALL für die *Kaliumbestimmung in Bodenauszügen*. Sie beseitigen etwa vorhandene organische Substanz durch Eindampfen der Kaliumlösung nach Zusatz von etwas Perhydrol, zerstören danach die Ammoniumsalze durch Erhitzen mit Natronlauge, neutralisieren mit Essigsäure gegen Lackmuspapier und arbeiten weiterhin nach Vorschrift. Siehe auch NĚMEC und LANÍK, die jedoch das von DIRKS verwendete KRAMER-TISDALLSche Reagens unrichtig angeben, und zwar ähnlich wie SELKE (s. Fußnote 1).

VI. Sonstige Arbeitsvorschriften. a) SELKE hat die Methode von KRAMER und TISDALL für die *Untersuchung von Bodenauszügen* unter dem Gesichtspunkt, die Anwendung einer Zentrifuge zu vermeiden, ohne Dauer und Genauigkeit der Kaliumbestimmung ungünstig zu beeinflussen, abgeändert.

Arbeitsvorschrift. Als *Fällungsmittel* dient das Reagens von KRAMER und TISDALL¹.

Abscheidung. Eine abgemessene Menge einer 0,2 bis 0,4 mg Kalium enthaltenden, von organischen Bestandteilen und von Ammonium, Caesium, Rubidium, Barium, Silber und Blei befreiten neutralen oder schwach sauren Lösung wird in ein mit Ausguß versehenes Präparatenglas (von 22 mm lichter Weite, 97 mm Länge und 1,3 mm Dicke) gebracht. Ist die Konzentration niedriger als 2,5 mg K im Kubikzentimeter, so wird im Wasserbad oder auf der elektrischen Wärmeplatte zur Trockne verdampft und mit 0,2 cm³ Wasser aufgenommen. Nach dem Umschütteln versetzt man kalt mit 2 cm³ Fällungsmittel und schüttelt gut durch. Nach 3stündigem Stehen, während dessen man bei hohen Außentemperaturen mit Leitungswasser kühlt, wird der Niederschlag mit kaliumfreier 2,5%iger Natriumsulfatlösung in einen Mikrofiltertiegel (BERLINER PORZELLANMANUFATUR B 2 Form 0,11386) übergespült und an der Saugpumpe abfiltriert. Zum Überspülen und 5maligem Auswaschen des Präparatenglases sollen 17 bis 18 cm³ der Waschflüssigkeit verbraucht werden. Dann wird der Tiegelinhalt noch 5mal ausgewaschen und wieder in das Fällungsgefäß zurückgebracht, nachdem man in dieses einen kleinen Glasstab von etwa 2 cm Länge gelegt hat, auf dem der Tiegel etwas hin- und herrollen kann.

Titration. Nach Zugabe von 5 cm³ 0,02 n Kaliumpermanganatlösung, 1 cm³ 20%iger Schwefelsäure und soviel Wasser, daß der Tiegel gerade vollständig untertaucht, setzt man das Präparatenglas in ein Wasserbad, das kurz vorher in lebhaftem Sieden war (s. Bem. II), das aber während des Eintauchens nicht mehr weiter erhitzt wird, schüttelt alle 2 Min. gut um und nimmt es nach 8 Min. heraus. Danach gibt man 5 cm³ (bei sehr kleinen Kaliummengen 1 bis 2 cm³ mehr, als vorher an Permanganat zugesetzt worden ist) 0,02 n Oxalsäurelösung zu, setzt wieder 4 Min. in gleicher Weise ins Wasserbad und titriert mit 0,02 n Permanganatlösung zurück. SELKE benutzt für die *Berechnung* die Beziehung: 0,1595 mg K₂O (entsprechend 0,1324 mg K) = 1 cm³ 0,02 n KMnO₄-Lösung (vgl. hierzu Bem. IV).

Bemerkungen. I. *Genauigkeit und Anwendungsbereich.* Die Methode liefert nach SELKES Angabe durchaus brauchbare Ergebnisse. 0,1 bis 0,6 mg K wurden im Mittel von 8 Bestimmungen auf - 0,002 bis + 0,004 mg genau wiedergefunden. Die Einzelwerte schwankten bei 0,1 mg K₂O zwischen 0,088 und 0,113,

¹ Die Angabe in der Arbeit von SELKE, daß 5 g Kobaltnitrat auf 100 cm³ anstatt auf 10 cm³ zu lösen sind, beruht offenbar auf einem Druckfehler (vgl. WIESSMANN, BOLLMANN und MÜLLER sowie PINCUSSEN).

bei 0,7 mg zwischen 0,667 und 0,720. Das Verfahren ist in erster Linie für die Kaliumbestimmung in nach DIRKS und SCHEFFER hergestellten Bodenauszügen ausgearbeitet worden. SELKE benötigt bei *Serienarbeit* für eine Bestimmung vom Beginn des Filtrierens bis zum Vorliegen des Ergebnisses 7 bis 8 Min. Er gibt noch manche zweckmäßige Winke für Serienarbeit.

II. *Fällung, Filtration und Zersetzung des Niederschlages.* SELKE erhielt innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse, wenn er nach der Fällung 3 Std. bei Zimmertemperatur oder 18 Std. unter Kühlung mit fließendem Wasser stehen ließ. — Die *Tiegel* sind für jede neue Titration mit Wasserstoffsuperoxyd zu reinigen und gründlich mit Wasser nachzuspülen. — Durch die infolge der Anwendung des Tiegels im Vergleich zu der KRAMER-TISDALLSchen Methode erforderliche längere Erhitzungsdauer ist es besonders wichtig, die angegebenen Bedingungen genau einzuhalten; sowohl die Größe des Gefäßes als auch die Häufigkeit des Schüttelns während der Zersetzung sind neben der Temperatur von Einfluß auf das Ergebnis. Die *Temperatur* des Wasserbades war bei SELKE zwischen Beginn und Ende des Erhitzens 98 bis 78,5°.

III. *Titerstellung.* 5 cm³ etwa 0,02 n Permanganatlösung werden unmittelbar hintereinander mit 1 cm³ 20%iger Schwefelsäure und 6 cm³ 0,02 n Oxalsäurelösung versetzt, im Wasserbad erhitzt und möglichst bald nach der Entfärbung mit Permanganat zurücktitriert. Man benutzt das Mittel aus mehreren Bestimmungen. Da wäßrige Oxalsäurelösung unbeständig ist, stellt man sie zweckmäßig unter Zusatz von Schwefelsäure her.

IV. *Berechnung des Kalifaktors.* SELKE hat den Einfluß des Erhitzens auf die Permanganatlösung und den Einfluß der Mikrotiegel, in denen offenbar Spuren von Braunstein der Einwirkung der Oxalsäure entgehen, genau untersucht und trägt ihnen durch folgenden *Blindversuch* Rechnung:

2 cm³ Fällungsmittel werden aus einem Präparatenglas durch einen Mikrofiltertiegel filtriert; das Glas wird danach 5mal mit 2,5%iger Natriumsulfatlösung ausgespült, die Spülflüssigkeit ebenfalls durch den Tiegel filtriert und dieser noch 5mal ausgewaschen; dann wird der Tiegel in das Präparatenglas zurückgebracht, mit 5 cm³ Permanganatlösung und 1 cm³ 20%iger Schwefelsäure versetzt und 8 Min. vor und 4 Min. nach dem Zusatz von 6 cm³ 0,02 n Oxalsäurelösung wie in der Arbeitsvorschrift angegeben erhitzt. Der sich hierbei gegenüber der Titerstellung ergebende Mehrverbrauch an Permanganat wird vom Gesamt-Permanganatverbrauch bei der Kaliumbestimmung in Abzug gebracht. Diese Korrektur, die in SELKES Versuchen etwa 0,23 cm³ 0,02 n Permanganatlösung beträgt, wird in mehreren (10 bis 12) Versuchen ein für allemal bestimmt und jeden Tag durch drei einzelne Blindversuche kontrolliert. Weichen diese um mehr als 0,1 cm³ ab, so muß die Korrektur erneut festgestellt werden. Die Einstellung der Permanganatlösung auf reines Kaliumchlorid wäre offenbar praktischer und richtiger. Hinsichtlich der Größe des Umrechnungsfaktors im Vergleich zu demjenigen von KRAMER und TISDALL vgl. LEWIS und MARMOY und S. 187, Bem. I.

b) Erwähnt sei noch die der KRAMER-TISDALLSchen ähnliche *Methode von HIBBARD und STOUT*. Diese bestimmen 0,1 bis 5,0 mg Kalium in Bodenauszügen, Pflanzenmaterial und physiologischen Lösungen nach vorübergehender Beseitigung aller etwa vorhandenen organischen Stoffe. Der Unterschied gegenüber der Arbeitsweise von KRAMER und TISDALL liegt vor allem in der Anwendung des Reagens von ADIE und WOOD (S. 197), im Stehenlassen der Fällung während 12 bis 15 Std. und in der Filtration durch eine in einem Jenaer Glasfiltertrichter (39 G 3) befindliche Schicht von ausgewaschenem und mit Permanganat behandeltem Talkum. Die Schicht wird zusammen mit dem Niederschlag aufgeschlämmt und anteilsweise einer stets nur in geringem Überschuß vorhandenen, angesäuerten, siedenden Permanganatlösung zugesetzt; nach Zugabe von Oxalsäure wird endgültig austitriert. Es wird gesetzt: 1 cm³ 0,01 n KMnO₄-Lösung ~ 0,062 mg K.

VII. *Ergänzung.* Es muß hier noch kurz auf die nach Abschluß der vorliegenden Arbeit veröffentlichte Prüfung der Methode von KRAMER und TISDALL durch KAWE (b) eingegangen werden. Die wesentlichen von der ursprünglichen Arbeitsvorschrift abweichenden Punkte der von KAWE empfohlenen Arbeitsweise sind die folgenden: 2 cm³ Kaliumsalzlösung werden mit 2 cm³ Reagens gefällt. Nachdem die Gläschen 2 bis 3 Std. im Eisschrank oder über Nacht an einem kühlen Ort (unter gutem Schutz gegen die Aufnahme von Ammoniak oder Ammoniumsalzen)

gestanden haben, wird nur so viel Wasser zugesetzt wie notwendig ist, um sie gegeneinander auszutarieren. Danach wird 5 Min. mit 3000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert. Das Auswaschen geschieht durch 5maliges *vollständiges Aufwirbeln* des Niederschlages mit etwa 3 bis 4 cm³ kaltem destillierten Wasser. Der Niederschlag wird dann sofort mit einem Überschuß von 0,02 n Kaliumpermanganatlösung versetzt und im wesentlichen wie bei KRAMER und TISDALL weiter behandelt. Dabei wird die Lösung nach Zusatz der Oxalsäurelösung nochmals etwa 1 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt und schließlich bis auf eine schwache, mindestens 1/2 Min. lang beständige Rosafärbung titriert.

Die mit 0,10 bis 1,0 mg Kaliumoxyd entsprechenden Kaliumchloridmengen ausgeführten Versuche haben mit dem von KRAMER und TISDALL angegebenen Umrechnungsfaktor um etwa 10% zu hohe Werte ergeben, so daß die Arbeitsweise von KAWA einen Umrechnungsfaktor erfordert, der dem theoretischen Wert von K₂NaCo(NO₂)₆ für den Fall entspricht, daß die Kobalt III-Ionen sich nicht an der Oxydation des Nitrit-Ions beteiligen: es gilt 1 cm³ 0,02 n KMnO₄-Lösung = 0,130 mg K (= 0,157 mg K₂O). Ein 10%iger Natriumchloridgehalt der Kaliumchloridlösung ändert den Faktor nicht merklich.

KAWA (a), (b) verwendet die Arbeitsweise für die *Kaliumbestimmung in Bodenlösungen und Bodenauszügen*.

2. Methode von PIPER für 0,1 bis 42 mg Kalium.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Eisessig; 35%ige Natriumnitritlösung (35 g gelöst auf 100 cm³); 20%ige Co(NO₃)₂ · 6 H₂O-Lösung (20 g gelöst auf 100 cm³); gesättigte Natriumchloridlösung.

Abscheidung. Die zu untersuchende Lösung wird in einem Gefäß aus Pyrexglas oder einem anderen Glas, das kein Kalium abgibt, zur Trockne gedampft; falls sie auch andere Salze enthält, säuert man zuvor mit einigen Tropfen Salzsäure schwach an. Nach dem Erkalten gibt man 1,5 cm³ Eisessig und 10 cm³ Natriumchloridlösung hinzu, hierauf nach 5 bis 10 Min. 5 cm³ der Natriumnitritlösung. Dann rührt man gründlich durch, bis sich alles gelöst hat, und fügt nach 5 bis 10 Min. — aber nicht später — 5 cm³ der Kobaltnitratlösung hinzu. Die Zugabe erfolgt ziemlich rasch aus einer Pipette mit weitem Auslauf und unter ständigem Rühren. Sie soll nicht mehr als 2 Sek. in Anspruch nehmen. Nach 40 bis 60 Sek. weiteren Rührens wird das Fällungsgefäß zugedeckt und über Nacht in einem kühlen Raum aufbewahrt.

Die überstehende Flüssigkeit wird dann durch einen 10 cm³ fassenden Gooch-Tiegel filtriert (auch Sinterglastiegel G 4 und Porzellanfiltriertiegel sind geeignet, filtrieren aber etwas langsamer). Der verwendete Asbest wird zuvor mit saurer Permanganatlösung, dann mit einem Überschuß von Oxalsäurelösung digeriert und schließlich mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Der Niederschlag wird im Tiegel 5mal mit je 10 cm³ frisch bereiteter, nahezu gesättigter Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritlösung (über die Herstellung s. Bem. III) ausgewaschen.

Titration. Man gibt dann in ein Becherglas eine abgemessene Menge 0,05 n oder 0,02 n Permanganatlösung (etwa 5 cm³ Überschuß), verdünnt auf 150 cm³ und versetzt mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Hierauf bringt man den Tiegel mit dem Niederschlag in das Becherglas und erwärmt unter Umrühren bis gerade zum Kochen. Dann nimmt man das Glas von der Flamme, gibt nach 5 Min. einen kleinen Überschuß bekannter Oxalsäurelösung hinzu, erwärmt wieder bis gerade zum Sieden und titriert mit Permanganatlösung bis zur ersten beständigen Rosafärbung. Bei jeder Titration sind blinde Versuche mit den Reagenzien allein auszuführen.

Der Kaligehalt wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{mg K}_2\text{O} = \text{cm}^3 0,05 \text{ n KMnO}_4\text{-Lösung} \times 0,354 + (\text{cm}^3 0,05 \text{ n KMnO}_4\text{-Lösung})^2 \times 0,00034.$$

Bemerkungen. I. PIPER konnte mit seiner Methode für Kaliummengen von 0,1 bis 42 mg eine bemerkenswerte **Genauigkeit** erzielen: der Fehler betrug bei 17 bis 42 mg K einige Promille, bei 2 bis 12 mg etwa 1% und bei 0,1 bis 0,8 mg 2 bis 5%. Die Ergebnisse waren leicht reproduzierbar. Er bestätigt seine Angaben ausdrücklich in einer späteren Arbeit (b). Mit Mengen von über 42 mg K sind keine Versuche gemacht worden.

Zur Prüfung der Methode für *Wasser- und Bodenanalysen* bestimmte PIPER z. B. 4 mg K neben etwa je 0,5 g CaCl_2 und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ sowie neben 0,027 g FeCl_3 oder 0,054 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ und fand einen maximalen Fehler von 1,4%, in Gegenwart von 0,07 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ einen Fehler von + 1,8%. Bei 0,8 mg K ergaben sich Fehler von 6 bis 7%. Calciumsulfat störte nicht.

II. Da die **Zusammensetzung des Niederschlages** sich bei den angewendeten sehr verschiedenen Kaliummengen ändert, also der Verbrauch an Permanganat der Kaliummenge nicht proportional ist, muß zur Berechnung des Kaliums die angegebene Formel verwendet werden. Die Analyse der Niederschläge hat jedoch ergeben, daß der durch Titration gefundene Nitritgehalt der im Niederschlag vorhandenen Summe von Kalium und Natrium entspricht unter Zugrundelegung der Formel $(\text{KNa}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot n \text{H}_2\text{O})$ und der Beziehung: 1 Mol Komplexsalz = 11 Äquivalente KMnO_4 . Bei den angewendeten Mengen sind stets weniger als zwei Atome Kalium in einem Molekül enthalten (vgl. S. 172). *Es ist auch hier zweckmäßig, mit bekannten Kaliummengen die Richtigkeit des angegebenen Berechnungsfaktors für die eigenen Bedingungen zu prüfen.*

Von den übrigen Bearbeitern der Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritbestimmung hat auch BEHRENS versucht, durch Anwendung eines mit der vorhandenen Kaliummenge veränderlichen Umrechnungsfaktors die gleiche Arbeitsweise für eine größere Verschiedenheit der Kaliummengen brauchbar zu machen. Die Art seiner Berechnung ist jedoch weit weniger einfach als diejenige von PIPER. MORGULIS und PERLEY empfehlen zur Vermeidung verschiedener Umrechnungsfaktoren für jedes neu hergestellte Reagens, mit wechselnden Mengen bekannter Kaliumlösung die Beziehung zwischen Milligramm Kalium und der dafür erforderlichen Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung zu bestimmen und in ein Koordinatensystem einzutragen.

III. **Herstellung der Waschflüssigkeit.** Etwa 0,3 g Niederschlag werden mit 1 l Wasser 1 Std. geschüttelt; nach dem Filtrieren durch eine Porzellanfritte muß die Lösung innerhalb 0,5 bis 1 Std. verwendet werden, da sie nicht beständig ist. Den erforderlichen Niederschlag erhält man durch Fällung einer Kaliumchloridlösung nach Zusatz von Natriumchlorid mit Natrium-KobaltIII-nitritreagens, Filtrieren, Auswaschen mit Wasser und nachfolgendes Trocknen mit Alkohol und Äther.

Weitere allgemein wichtige Angaben aus der Arbeit von PIPER finden sich auf S. 172f. und in Bem. III auf S. 177.

3. Methode von SCHUELER und THOMAS (beruhend auf unveröffentlichten Angaben von PENG) für etwa 3 bis 10 mg Kalium.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. 30 g Natrium-KobaltIII-nitrit werden in 100 cm³ Wasser gelöst; die Lösung wird auf 6° abgekühlt und nach mindestens 1 Std. über Asbest filtriert.

Abscheidung. Die in einem 250 cm³-Becherglas befindliche, 25 cm³ oder weniger betragende, etwa 3 mg Kalium enthaltende Lösung wird mit Natronlauge eben gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht und mit 4 Tropfen Essigsäure (Eisessig?) versetzt. Nach Zugabe von 10 cm³ 95%igem Alkohol bringt man das Gesamtvolumen der Lösung auf 35 cm³, kühlt auf 5 bis 6° ab und läßt 5 cm³ einer auf dieselbe Temperatur abgekühlten, frisch hergestellten Natrium-KobaltIII-nitritlösung langsam an den Wänden des Becherglases entlang unter Umschwenken

einfließen. Dann läßt man den Niederschlag und die Lösung über Nacht bei 5 bis 6° stehen, filtriert auf ein frisch hergestelltes Asbestfilter und wäscht das Becherglas sowie das Filter 10- bis 20mal mit je 5 bis 10 cm³ kaltem (6°), mit Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit gesättigtem Wasser gründlich nach. Das Waschwasser bereitet man, indem man eine wäßrige Suspension des Komplexsalzes 1 bis 2 Tage mit vorher auf 6° abgekühltem Wasser kühl stehen läßt.

Titration. Dann werden die Asbestscheiben und der Niederschlag mit einem heißen Wasserstrahl in das Fällungsbecherglas übergeführt. Man bringt den Inhalt des Becherglases mit möglichst heißem Wasser auf 150 cm³ und titriert unmittelbar darauf in der Weise mit eingestellter Permanganatlösung, daß man von Beginn der Titration an zugleich mit der Maßlösung unter schnellem Umrühren 5 bis 10 cm³ konzentrierter Salpetersäure in Anteilen zufügt. Der Niederschlag löst sich während der Titration. Dabei muß man immer dafür sorgen, daß ein Überschuß an Permanganat vorhanden ist, bis man sich dem Endpunkt nähert. Die Rosafärbung der Endreaktion soll etwa 1 Min. lang bestehen bleiben. Bei größeren Kaliummengen nimmt man entsprechend größere Mengen des Fällungsmittels, z. B. für 5 mg 5 cm³, für 10 mg 10 cm³.

Bei dieser Arbeitsweise entspricht 1 cm³ einer 0,1 n KMnO₄-Lösung 0,5672 mg Kalium.

Bemerkungen. Genauigkeit. Nach den Angaben der Verfasser liefert das Verfahren bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen für Kaliummengen von 3 bis 10 mg sehr genaue Resultate. Es ließen sich aber auch Mengen von weniger als 1 mg und mehr als 50 mg noch mit befriedigendem Erfolg bestimmen. Bei sehr kleinen Mengen wurde 0,05 n KMnO₄-Lösung benutzt.

Die **Reagensmenge**, gerechnet in Grammen Natrium-Kobalt III-nitrit, soll mindestens das Hundertfünfzigfache der vorhandenen Kaliummenge betragen, anderenfalls werden die Werte zu niedrig. Gewöhnlich wurde das Dreihundertfache angewendet, aber auch mit der 100fachen Menge waren die Ergebnisse befriedigend.

Das Verfahren ist einfacher als die meisten anderen Titrationsmethoden, weil direkt mit Permanganat bis zum Endpunkt titriert wird. Notwendig ist auch hier die *Ausführung eines Blindversuches*, der in der Regel einen Permanganatverbrauch von 0,1 bis 0,3 cm³ 0,1 n Lösung ergibt je nach der gewählten Endpunktsfärbung. Empfehlenswert ist auch die *Kontrolle des Faktors* durch Versuche mit bekannter, etwa der zu bestimmenden gleicher Kaliummenge. Bezüglich der Behandlung des Asbestes vgl. S. 185f. Die Methode wurde von den Verfassern vielfach verwendet für die *Kaliumbestimmung in Asche und Bodenauszügen*. HARRIS, der die Methode nachgeprüft hat, empfiehlt den Ersatz des Permanganates durch CerIV-sulfat (vgl. S. 195); zur Filtration verwendet er einen Glassintertiegel mit Talkum (vgl. HIBBARD und STOUT, S. 190).

4. Sonstige maßanalytische Bestimmungsmethoden.

a) Abänderungen der oxydimetrischen Titration. Von den älteren Vorschriften für die maßanalytische Bestimmung des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites sind vor allem diejenigen von DRUSHEL und die im Anschluß daran ausgearbeitete von MITSCHERLICH und Mitarbeitern (s. auch FISCHER) sowie die von CHRISTENSEN und FEILBERG zu nennen, die auch hinsichtlich der Fällung eine besondere Arbeitsweise angeben: Die Kaliumlösung wird (bei den Letztgenannten nach Zugabe von gesättigter Natriumchloridlösung) mit Kobaltsalz- und Natriumnitritlösung versetzt, zur Trockne gedampft und der Rückstand nach dem Erkalten mit 10%iger Essigsäure aufgenommen (vgl. hierzu S. 177, Bem. IV). Die Umsetzung des abfiltrierten Niederschlages mit Permanganat geschieht zunächst durch Erhitzen bis zur Abscheidung von Braunstein; danach erst wird Schwefelsäure zugesetzt und schließlich mittels Oxalsäure und Permanganates der angewendete Überschuß an Permanganat ermittelt (vgl. auch MORRIS sowie LEWITZKI und LESSJUKOWA).

ADIE und WOOD zersetzen das abgeschiedene Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit zur *Beseitigung des KobaltIII-salzes* durch Erhitzen mit verdünnter Sodalösung oder Natronlauge (s. auch CLAUSEN sowie ZALESKI); im Filtrat des KobaltIII-hydroxydes bestimmen sie das

Nitrit durch Titration mit Permanganat, während ZALESKI mit der erhaltenen Nitritlösung die angesäuerte Permanganatlösung titriert. Es wird bei dieser Arbeitsweise die Mitwirkung des 3wertigen Kobalt-Ions bei der Oxydation des Nitrites vermieden, d. h. es werden für 1 Mol $K_2NaCo(NO_2)_6$ 12 Äquivalente Oxydationsmittel verbraucht, also für 0,6516 mg K 1 cm³ 0,1 n $KMnO_4$ -Lösung. Nach einem ähnlichen Prinzip arbeiten LEULIER, VELLUZ und GRIFFON bei der Bestimmung von 1 bis 5 mg Kalium, indem sie den abzentrifugierten Niederschlag mit Natriumphosphatlösung umsetzen und das Nitrit entweder in Anwesenheit des Kobaltphosphatniederschlages oder nach nochmaligem Zentrifugieren titrieren; sie erhalten dabei für die Berechnung des Kaliums aus dem Permanganatverbrauch die gleiche Beziehung wie ADIE und WOOD (s. auch GRIFFON und BERNARD).

Neuerdings hat WILCOX vorgeschlagen, den nach seinen Angaben (s. S. 181) gefällten und mit 0,01 n Salpetersäure gewaschenen Niederschlag durch 3 Min. langes Kochen in 0,1 n Natronlauge zu zersetzen und diese Lösung heiß (mit dem Tiegel) in kalte, schwefelsaure, überschüssige Kaliumpermanganatlösung zu geben. Nach Zusatz von Natriumoxalat wird zum Sieden erhitzt und mit Permanganat zurücktitriert. Bei Verwendung von gegen Natriumoxalat eingestellter Permanganatlösung und mit Hilfe des *theoretischen* Umrechnungsfaktors (1 cm³ 0,01 n Lösung = 0,07108 mg K) hat WILCOX für 2 bis 10 mg Kalium eine Genauigkeit von etwa 1% erreicht.

Aus den Angaben von Mc DOUGALL geht hervor, daß man den Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritniederschlag auch unmittelbar vor Zugabe des Kaliumpermanganates mit verdünnter Schwefelsäure versetzen kann — die Auflösung erfolgt dabei so langsam, daß kein merklicher Verlust an salpetriger Säure eintritt — und daß man auch bei dieser Abänderung der Arbeitsweise für 1 Mol $K_2NaCo(NO_2)_6$ einen Verbrauch von 12 Äquivalenten Oxydationsmittel erhält. Im wesentlichen wird diese Beobachtung durch JENDRASSIK und SZÉL bestätigt. Sie haben gefunden, daß der Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich löslich ist, und zwar praktisch ohne Verlust an salpetriger Säure, da diese als Nitrosylschwefelsäure gebunden wird, und daß auch in diesem Fall bei der Titration 12 Äquivalente Oxydationsmittel verbraucht werden.

JENDRASSIK und SZÉL titrieren ebenso wie ADIE und WOOD und auch LEULIER, VELLUZ und GRIFFON den Kaliumpermanganatüberschuß *jodometrisch*; sie vermeiden sowohl hiermit als auch durch die von ihnen angewendete Art der Lösung des Niederschlages (s. oben) jedes Erhitzen während des Arbeitens mit Permanganat.

Arbeitsvorschrift von JENDRASSIK und SZÉL. *Lösungen.* 50%ige Natriumnitrit- und 25%ige KobaltII-nitratlösung, Eisessig, konzentrierte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure (1:1), 0,02 n $KMnO_4$ -, 10%ige KJ- und 1%ige Stärkelösung und 0,02 n Natriumthiosulfatlösung.

Abscheidung. Zu 1 bis 4 cm³ einer 0,005 bis 0,05 n Kaliumlösung, entsprechend etwa 0,2 bis 8 mg Kalium, wird in einem kleinen Jenaer Becherglas das gleiche Volumen Natriumnitritlösung, das halbe Volumen Kobaltlösung und $\frac{1}{10}$ Volumen Eisessig hinzugefügt. Danach werden die Proben 5 bis 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Filtration geschieht unter gelindem Saugen durch einen dem ALLIHNschen Röhrechen ähnlichen Trichter mit parallelen Seitenwänden, in dem sich auf einer Siebplatte eine etwa 3 mm hohe Schicht von mit angesäuerter Permanganatlösung gereinigtem Asbest befindet. Zum Auswaschen von Gefäß und Niederschlag werden etwa 30 cm³ Wasser verwendet.

Titration. Die durch Behandlung mit etwa 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und sorgfältiges Nachwaschen des Asbestes mit 3mal je 0,5 bis 0,8 cm³ 50%iger Schwefelsäure erhaltene Lösung des Niederschlages gibt man zu einer Mischung von 5 bis 15 cm³ 0,02 n $KMnO_4$ -Lösung (es müssen mindestens 2 cm³ Überschuß angewendet werden) mit 10 bis 20 cm³ eiskühlem Wasser. Nach 3 bis 5 Min. setzt man 8 bis 15 Tropfen Kaliumjodidlösung und nach erfolgter Jodausscheidung 5 bis 10 Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert mit Thiosulfat auf Farblosigkeit. Die zur Berechnung der Ergebnisse erforderliche Leerbestimmung ist in der Weise auszuführen, daß die bei dem Versuch verbrauchte Schwefelsäuremenge durch ein nach der Kaliumbestimmung mit etwa 1 n Natronlauge und Wasser gereinigtes Asbestfilter gegeben und auf gleiche Weise weiterbehandelt wird wie die Lösung des Niederschlages.

1 cm³ 0,02 n Lösung = 0,1303 mg K.

Bemerkungen. I. Aus den Beleganalysen von JENDRASSIK und SZÉL für 0,4 bis 2 mg Kalium ergibt sich beim Vergleich mit den angewendeten Mengen

Kalium eine *Genauigkeit* der gefundenen Einzelwerte auf etwa 3%. Die Verfasser geben den *mittleren Fehler* der Bestimmung (berechnet nach der Formel der kleinsten Quadrate) zu $< \pm 1\%$ an. Kleinere Kaliummengen entsprechen niedrigere Ergebnisse. (Nach im wesentlichen gleicher Methode arbeiten KIMURA und CHIBA.) Für *physiologische Kaliumbestimmungen* ist die Methode nur nach völliger Veraschung oder nach Entfernung aller organischen Substanzen durch eine Zinkhydroxyd-Magnesiumhydroxyd-Fällung anwendbar (JENDRASSIK und TAKÁCS). Im letzteren Fall hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei der Kaliumfällung anstatt $\frac{1}{10}$ des Volumens an Eisessig die 5fache Menge eines Acetat-Puffergemisches (4 Raumteile konzentrierter Natriumacetatlösung + 1 Raumteil Eisessig) zuzusetzen. Zum Lösen des der Zusammensetzung $K_2NaCo(NO_2)_6$ entsprechenden Niederschlages werden hier 1,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure verwendet. JENDRASSIK und TAKÁCS arbeiten nach der angegebenen Methode auch unter Verwendung einer Zentrifuge (s. hierzu S. 188).

II. JENDRASSIK und POLGÁR haben die Methode etwas abgeändert, um sie auch für die *Bestimmung größerer Kaliummengen* brauchbar zu machen. Ausgehend von 10 cm³ Lösung fällen sie nach Vorschrift, setzen jedoch anstatt des Eisessigs die Hälfte des Lösungsvolumens von einer Acetatlösung (2 Raumteile konzentrierter Natriumacetatlösung + 1 Raumteil Eisessig) hinzu. In ganz gleicher Weise werden zwei Leerproben, d. h. je 10 cm³ Wasser, behandelt. Entsprechend der größeren Niederschlagsmenge werden zum Lösen etwa 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure angewendet; die Lösung wird dann unmittelbar von dem Trichter in eine Mischung von 20 cm³ 0,1 n Permanganatlösung und 200 cm³ Wasser gesaugt. Becherglas und Asbestfilter werden mit 3 cm³ konzentrierter und 2mal mit je 3 cm³ 50%iger Schwefelsäure nachgewaschen, und die Titration wird nach Zugabe von 5 cm³ 15%iger Kaliumjodidlösung mit 0,1 n Thiosulfatlösung ausgeführt. Nach Berücksichtigung des Thiosulfatverbrauches der Leerproben ist auch hier zur Umrechnung auf Milligramme Kalium der theoretische Faktor 0,6515 anzuwenden.

Nach JENDRASSIK und POLGÁR soll diese Methode unmittelbar auf 10 cm³ 0,02 bis 0,1 n Kaliumlösung (d. h. 8 bis 40 mg K) anwendbar sein. Die angegebenen Mengenverhältnisse beziehen sich jedoch nur auf 2 bis 10 mg Kalium, und für diese Mengen wird der mittlere Fehler von 8 Bestimmungen zu 0,02% (für 8 mg) bzw. 0,3% (für 2 bis 4 mg) angegeben. Beleganalysen fehlen.

Es ist notwendig, den zu verwendenden Asbest vor der Reinigung mit Permanganatlösung mit etwa 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln. —

Von weiteren Abänderungen der oxydimetrischen Titration sind folgende zu erwähnen:

VAUBEL sowie auch MAZZA und ROSSI verwenden zum Zurücktitrieren des Permanganates EisenII-sulfatlösung. RAPPAPORT, ferner THRUN, ebenso HARRIS (s. S. 193) sowie BENNETT und HARWOOD vermeiden die durch die leichte Zersetzbarkeit einer heißen Permanganatlösung möglichen Fehler durch *Titration mit CerIV-sulfatlösung*. RAPPAPORT arbeitet im wesentlichen nach der Methode von KRAMER und TISDALL (s. S. 186), setzt jedoch nach dem Auswaschen des Niederschlages im Zentrifugierröhrchen 5 cm³ einer etwa 1 n schwefelsauren 0,01 n CerIV-sulfatlösung zu, rührt dann mit einem feinen Glasstab um, erwärmt im siedenden Wasserbad bis zur Lösung des Niederschlages (1 bis 2 Min.), gibt nach dem Abkühlen einige Tropfen Kaliumjodid- und Stärkelösung hinzu und titriert mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung bis auf Farblosigkeit. Wie bei KRAMER und TISDALL gilt auch hier: 1 cm³ 0,01 n CerIV-sulfatlösung = 0,071 mg K, entsprechend 11 Äquivalenten Oxydationsmittel für 1 Mol Salz.

BENNETT und HARWOOD führen die Bestimmung in ähnlicher Weise aus, sie reduzieren jedoch das im Überschuß zugesetzte CerIV-salz mit eingestellter EisenII-sulfatlösung und titrieren letztere mit CerIV-salzlösung unter Verwendung von Erioglaucin als Indicator zurück (vgl. ISMAIL und HARWOOD, S. 217).

(Zur Bereitung der 0,01 n CerIV-sulfatlösung gibt RAPPAPORT in warme 1 n Schwefelsäure so viel fein gepulvertes CerIV-sulfat, daß 5 cm³ der Lösung nach Zugabe von Kaliumjodid 5 cm³ 0,01 n Thiosulfatlösung verbrauchen.)

Bei der Bestimmungsmethode von MALJAROW und MATZKEWITSCH wird der Niederschlag durch Erhitzen mit *schwefelsaurer Dichromatlösung* oxydiert. Der Dichromatüberschuß wird nach Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure mit Thiosulfat ermittelt.

Schließlich sei noch kurz auf zwei Bestimmungsmethoden ganz besonderer Art hingewiesen: EHRENBERG arbeitet nach der Methode von KRAMER und TISDALL, bestimmt jedoch den Überschuß an Oxalsäure *radiometrisch*. Dies ist auf zweierlei Weise möglich: entweder fällt man ihn mit Bleinitratlösung, deren Überschuß man nach Zugabe von etwas aktivierter (Thorium B enthaltender) Bleinitratlösung und Zugabe der dieser äquivalenten Menge Chromatlösung durch Messung der Aktivität des Filtrates vom Bleichromat ermittelt (a); oder man verwendet mit Thorium B indizierte Calciumchloridlösung als Fällungsmittel und radiometriert das Filtrat des Calciumoxalates (b).

DELAVILLE und CARLIER dagegen lösen den Kalium-KobaltIII-nitritniederschlag mit Salzsäure, *fällen das Kobalt mit α -Nitroso- β -naphthol*, führen das Kobaltnitrosonaphthol durch Glühen in Kobaltoxyd über und reduzieren dieses im Wasserstoffstrom. Mit dem so erhaltenen metallischen Kobalt reduzieren sie eine Molybdänphosphatlösung und titrieren das entstandene MolybdänIV-salz mit Permanganat. Der maximale Fehler der Bestimmung wird für 0,1 bis 1 mg Kalium zu etwa 3% angegeben.

b) Besondere Arbeitsvorschriften, bei denen die oxydimetrische Titration verwendet wird.

Bestimmung von 0,001 bis 0,130% Kalium im Magnesium nach RAUCH.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Die Zusammensetzung des *Fällungsmittels* entspricht bis auf die Art des Kobaltsalzes (vgl. unten) der von ADIE und WOOD angegebenen: Lösung (1) enthält 220 g NaNO_2 in 500 cm^3 , Lösung (2) 100 g $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 100 cm^3 Eisessig in 500 cm^3 . Nach dem Vermischen der beiden Lösungen saugt man etwa 1 Std. lang Luft hindurch oder evakuiert das Aufbewahrungsgefäß und läßt die Lösung vor Gebrauch mindestens 24 Std. stehen (s. auch S. 175). 0,02 n Oxalsäure-, 0,02 n KMnO_4 -Lösung und verdünnte Schwefelsäure (1 : 5).

Abscheidung. 100 cm^3 schwach saure Magnesiumchloridlösung, enthaltend 4 g Magnesium, werden zunächst zur Beseitigung etwa vorhandener Ammoniumsalze in einer Porzellanschale mit 5 cm^3 Kobaltreagens und 1 cm^3 konzentrierter Salzsäure in ammoniakfreier Atmosphäre eingeengt (s. Bem. IX, S. 179), bis eine Decke von festem Salz sich auszuscheiden beginnt. Dann gibt man soviel Wasser hinzu, daß auf dem Wasserbad gerade vollständige Lösung eintritt, nimmt die Schale vom Wasserbad, gibt sofort zur heißen Lösung unter Umrühren in einem Guß etwa 40 cm^3 frisch filtrierte Reagens und läßt die Fällung 16 bis 20 Std. bedeckt stehen. Es scheidet sich dabei $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$ gemeinsam mit Natriumchlorid ab (vgl. JANDER und FABER). RAUCH filtriert den sehr fein krystallinen Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel mit Asbesteinlage (s. S. 185 f.), indem er zunächst die Lösung abgießt, zum Rückstand soviel Wasser fügt, daß alles Natriumchlorid sich löst, und dann erst den Niederschlag mit in den Tiegel gibt. Das Auswaschen geschieht mit insgesamt etwa 30 cm^3 bei gewöhnlicher Temperatur halbgesättigter Natriumnitratlösung.

Titration. Man spritzt den Asbest mit der Hauptmenge des Niederschlages mittels Wassers in ein 200 cm^3 -Becherglas, gibt dann den Tiegel hinzu, fügt 7 cm^3 Permanganatlösung und 25 cm^3 Schwefelsäure (1 : 5) zu und erwärmt auf etwa 60°. Unter öfterem Umschwenken hält man 5 bis 10 Min. auf dieser Temperatur und fügt nötigenfalls in dieser Zeit noch etwas Permanganat hinzu, damit immer einige Kubikzentimeter Überschuß vorhanden sind. Schließlich wird der Permanganatüberschuß durch kurzes Erwärmen mit 10 cm^3 Oxalsäurelösung beseitigt und mit Permanganat bis zur beständigen Rosafarbe titriert. Es ist auch hier erforderlich, bei der Titration einen blinden Versuch auszuführen. RAUCH erhitzt dazu 7 cm^3 Kaliumpermanganatlösung zusammen mit 25 cm^3 Schwefelsäure (1 : 5) etwa 5 bis 10 Min. auf 60°, fügt 10 cm^3 Oxalsäurelösung hinzu und titriert mit Permanganat aus.

Zur *Berechnung des Kaliums* setzt RAUCH 1 Äquivalent Kalium = 8 Äquivalente Oxydationsmittel, d. h. 1 cm^3 0,02 n KMnO_4 -Lösung = 0,098 mg K.

Bemerkungen. Die *Genauigkeit* der Bestimmung beträgt $\pm 10\%$.

Da der Unterschied der Titrationsergebnisse, die man erhält, wenn sich einmal KobaltIII-Ion an der Oxydation beteiligt und ein anderes Mal nicht, ebenfalls etwa 10% beträgt, so läßt sich bei dieser Bestimmungsmethode über die der Titration zugrunde liegende Umsetzung nichts Genaueres aussagen (s. S. 184 und 193f.).

Zur *Titerstellung* der Permanganatlösung wurden 50 cm³ Oxalsäurelösung mit 25 cm³ Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, auf 60° erwärmt und mit Permanganat austitriert.

Maßanalytische Bestimmung von 0,001 bis 0,05 mg Kalium nach BOWSER.

Arbeitsvorschrift. *Lösungen.* Als *Fällungsmittel* dient das von ADIE und WOOD angegebene: 113 g Kobaltacetat werden in 300 cm³ Wasser und 100 cm³ Eisessig gelöst; 220 g Natriumnitrit werden in 400 cm³ Wasser gelöst; nach Zusammengießen beider Lösungen werden die Stickoxyde durch Evakuieren entfernt; die Lösung wird nach einigem Stehen auf 1 l verdünnt. Weiterhin ist erforderlich eine Mischung gleicher Teile von Eisessig und 95%igem Alkohol.

Fällung. Zu der fast zur Trockne eingedampften Kaliumlösung werden nach dem Abkühlen mindestens 2,5 cm³ Reagens und 10 cm³ des Eisessig-Alkohol-Gemisches zugesetzt, dann wird umgeschüttelt und die Lösung nach spätestens 1/2 Std. durch ein Asbestfilter abgesaugt. Zum Auswaschen dient 20%ige Essigsäure.

Titration. Man bringt danach den Asbest zusammen mit dem Niederschlag wieder in das Fällungsgefäß, spült den Tiegel mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach, setzt 0,005 n KMnO₄-Lösung im Überschuß hinzu, erhitzt die Lösung unter Umrühren zum Sieden und fügt weiterhin 1 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zu. Nachdem man das Erhitzen und Umrühren noch einen Augenblick fortgesetzt hat, titriert man den Permanganatüberschuß unter Verwendung von 0,005 n Oxalsäurelösung zurück. Von der von dem Niederschlag verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Permanganat ist eine durch einen (vor jedem Versuch auszuführenden!) blinden Versuch mit Asbest, Schwefelsäure und Wasser ermittelte Korrektur in Abzug zu bringen. Zur Umrechnung auf Kalium ist der theoretische Faktor für K₂NaCo(NO₂)₆ anzuwenden: 1 cm³ 0,005 n Permanganatlösung = 0,03554 mg K.

Bemerkungen. Die *Genauigkeit* der von BOWSER angegebenen einzelnen Beleganalysen beträgt für etwa 0,05 bis 0,02 mg Kalium sowohl in reinen Kaliumlösungen als auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von der vorhandenen Kaliummenge gleichen Mengen Natrium, Magnesium und Calcium etwa 5%.

Für 0,007 bis 0,003 mg Kalium steigt der maximale Fehler der Einzelbestimmung auf etwa 8%. Die Titration wurde mit einer in 0,02 oder 0,01 cm³ eingeteilten Bürette ausgeführt. — Für größere Kaliummengen erwies sich die Methode als ungeeignet.

e) *Acidimetrische Titration des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites.* Die acidimetrische Bestimmung des Niederschlages führt DENNET einfach in der Weise aus, daß er ihn in einer bekannten Menge 0,1 n Schwefelsäure löst und den Überschuß derselben mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung von Thymolblau als Indicator titriert.

Nach der von AUSTERWEIL und LEMAY vorgeschlagenen Methode wird das abgeschiedene Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und danach sorgfältig gegen empfindliches Lackmuspapier neutralisiert; das Verschwinden des Kobalhydroxydniederschlags zeigt bereits den Neutralitätspunkt an. Danach wird eine bekannte überschüssige Menge eingestellter 1 n Natriumcarbonatlösung zugegeben, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem abgemessenen Teil des Filtrates der Überschuß an Natriumcarbonat mit 0,2 n Salzsäure zurückgemessen. Die Genauigkeit des Verfahrens soll 0,5 bis 1,5% betragen.

PENG (a) behandelt den Kaliumniederschlag mit einem Überschuß von 0,053 n Schwefelsäure, die 1 g Harnstoff im Liter enthält, und titriert mit 0,053 n Natronlauge in Anwesenheit von Bromthymolblau als Indicator zurück. In einer neueren Arbeit (b) ändert er diese Arbeitsweise insofern ab, als er den Niederschlag zunächst mit Wasser kocht, dann einen Überschuß

von 0,1 n Salzsäure, die 3 g Harnstoff im Liter enthält, zusetzt, auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt (5 bis 10 Min.) und den Überschuß an Salzsäure in der abgekühlten Lösung mit Natronlauge gegen Methylrot als Indicator bestimmt.

Über die Arbeitsweise von FISKE und LITARCZEK s. die Kaliumtartratbestimmung in § 6, S. 227.

d) **Argentometrische Titration des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites.** CUNY bestimmt geringe Mengen Niederschlag, indem er sie in konzentrierter Salzsäure löst, den Überschuß der Säure durch Erhitzen beseitigt und die Chloride von Kalium, Natrium und Kobalt nach VOLHARD titriert. Nach der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6$ würden 5 Cl 2 K entsprechen, da KobaltIII-Ion beim Lösen in KobaltII-Ion übergeht.

HALLIK, der für die Bestimmung kleiner Kaliummengen die gleiche Methode verwendet, weist darauf hin, daß die überschüssige Salzsäure durch 6- bis 8maliges Eindampfen mit Wasser zu beseitigen ist. Er titriert mit 0,02654 n Lösungen und findet für weniger als 1 mg K einen größten Fehler von 0,1 mg und für Kaliummengen bis 8 mg einen solchen von 0,2 mg. Die Methode soll besonders für Reihenuntersuchungen geeignet sein.

e) Über die konduktometrische Titration von Kalium mit Natrium-KobaltIII-nitrit machen VAN SUCHTELEN und ITANO einige Angaben.

D. Colorimetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit.

Vorbemerkung. Die colorimetrischen Methoden zur Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als KobaltIII-nitritkomplex haben als Mikromethoden eine sehr weitgehende Anwendung und vielfältige Bearbeitung gefunden. Sie beruhen einerseits auf der Bestimmung des im Niederschlag vorhandenen *Nitrites* mit Hilfe einer empfindlichen Farbreaktion, andererseits auf der Ermittlung der *Kobaltmenge* entweder mit Hilfe der Eigenfarbe des Kobaltsalzes unter bestimmten Bedingungen oder auf Grund einer für Kobalt-Ion charakteristischen Farbreaktion. Eine grundsätzlich von den genannten verschiedene colorimetrische Methode verwendet nur EMMERT, der einfach den Überschuß an Reagens colorimetriert.

In allen in Frage kommenden Arbeiten treten immer wieder die S. 172 erwähnten Schwierigkeiten, einen Niederschlag von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, zutage [vgl. z. B. ALTEN, WEILAND und KURMIES und die Gegenbemerkung von TISCHER (b)]. Die Ermittlung des für eine bestimmte Arbeitsweise erforderlichen *Umrechnungsfaktors* durch deren Anwendung auf Lösungen bekannter Zusammensetzung oder mindestens seine Kontrolle durch solche Bestimmungen ist daher offenbar in jedem Fall ratsam (vgl. z. B. die Zahlen von LEWIS und MARMOY). *Theoretisch* entsprechen sich bei einem Niederschlag der Zusammensetzung $K_2NaCo(NO_2)_6$, der bei der meist angewendeten Fällungsmethode von KRAMERTISDALL angenähert erhalten wird, 1 mg K — 0,7538 mg Co — 2,9165 mg N_2O_3 .

Die *Bestimmung des Kobalts* ist also *verhältnismäßig unempfindlich*, außerdem ist auch die Intensität der in Betracht kommenden Farbreaktionen bei sehr kleinen Kobaltmengen allzu gering. *Zur Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen* ist daher die *empfindlichere Nitritbestimmung entschieden vorzuziehen* (vgl. besonders v. WRANGELL und BEUTELSPACHER sowie REMY). Für Kaliummengen über 0,03 mg und besonders über 0,1 mg sind dagegen die Kobaltmethoden sehr gut brauchbar. Die Zurückführung der Bestimmung auf eine Kobaltbestimmung hat dabei den Vorzug der größeren Einfachheit und Sicherheit, da bei der Zersetzung des Komplexsalzes kein Verlust an Kobalt zu befürchten ist. Demgegenüber ist bei Verwendung von Nitritreaktionen zu beachten, daß sowohl beim Stehen einer wäßrigen Lösung des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites — insbesondere im Sonnenlicht — als auch beim längeren Erhitzen einer solchen eine merkliche Abnahme der Nitritmenge eintreten kann. Man verwendet daher im letzten Fall zum Lösen des Niederschlages sicherer verdünnte Natronlauge.

Von den einzelnen *Nitritfarbreaktionen* zeigt diejenige von GRIESS-ILOSVAY (s. unten) die haltbarste und innerhalb der größten Konzentrationsbereiche dem vorhandenen Nitrit proportionale Farbe, wenn man nach der Umsetzung des Nitrites

Tabelle 10. Übersicht über die Verfahren zur colorimetrischen Kaliumbestimmung nach Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit.

Reagens	Farbreaktion	Anwendungsbereich der Vorschrift in mg K	Maximaler Fehler der Einzelbestimmung	Nach Angabe von	Siehe auch
I. Methoden, die auf der Nitritbestimmung beruhen.					
Sulfanilsäure + α -Naphthylamin nach GRIESS-LOSVAJ	rot (saure Lösung) gelb (alkalische Lösung)	0,05—0,15 0,01—0,04 0,005—1	2,3% 3% 0,025—1 mg 1—4% 0,005—0,015 mg 7—9%	TAYLOR 1930 DREGUSS 1931 ALTEN, WEILAND und KURMIES 1933	BRIGGS, DOISY und BELL 1923 HERZNER 1931 LEWIS und MARMOY 1933
Indol + Schwefelsäure	rotviolett	0,01—0,10	\pm 4%	v. WRANGELL und BEUTELSPACHER 1933	HERZNER 1931 ALTEN, WEILAND und KURMIES 1933
Naphthionsaures Natrium + β -Naphthol nach RIEGLER	rot	0,001—1,000	\pm 3%	TISCHER 1931	ALTEN, WEILAND und KURMIES 1933
Sulfanilsäure + Phenol (Tropäolinbildung)	gelb (ammoniakalisch)	0,025—0,1	—	ROSANOW und KASARINOWA 1934	—
Novocain + α -Naphthylamin	rot	> 0,08	\pm 0,5% (mittlerer Fehler!)	JENDRASSIK und TAKÁCS	—
II. Methoden, die auf der Kobaltbestimmung beruhen.					
27%ige Salzsäure	blau	0,03—2	10%	RIEHM 1935	LEBERMANN 1924/25
Ammoniumrhodanid	blau	0,1—0,3	wenige Prozente	LEWIS und MARMOY 1933	BREH und GAEBLER 1930 REMY 1931 ZINZADZÉ 1932
Cholin + Ferrocyanid	grün	0,1 —0,24 0,01 0,15—0,70	3% 5—6% 1%	JACOBS und HOFFMAN 1933 LEWIS und MARMOY 1933	MORRIS und GERDEL 1933
Cystein	hellgelb	0,02—0,08	5%	SOBEL und KRAMER 1933	—
Nitroso-R-Salz	rot	etwa 0,1—100	mehrere Prozente (mittlerer Fehler)	SIDERIS 1937	—
Dimethylglyoxim + Natriumsulfid	violett	\sim 0,4 und weniger	\pm 3% gegen Methode von KRAMER und TISDALL	YOSHIMATSU 1926	YOSHIMATSU und UGA 1932
Kaliumhydrocarbonat + Wasserstoffperoxyd	grün	(0,06—0,44 mg Co/cm ³)	—	BLANCHETIÈRE und PIRLOT 1929	—
III. Bestimmung des Reagensüberschusses.					
—	Farbe des überschüssigen Fällungsreagenses	0,3—19	—	EMMERT 1931	—

mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin die erhaltene rote, saure Lösung mit Lauge alkalisch macht und den so entstehenden gelben Farbstoff colorimetriert. Das von TISCHER angewendete RIEGLERSche Reagens (s. S. 207) ergibt einen weniger beständigen Azofarbstoff. Am unbeständigsten ist offenbar die von v. WRANGELL und BEUTELSPACHER angewendete Nitrosoindolreaktion.

Tabelle 10, S. 199, gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen colorimetrischen Methoden.

Wir geben nunmehr einige Arbeitsvorschriften wieder und berichten im Anschluß daran über die weiteren Vorschriften kürzer.

1. Methode von ALTEN, WEILAND und KURMIES (nach HERZNER) für 0,005 bis 1 mg Kalium.

Benutzung der Färbung einer Nitritlösung durch Zusatz des *Sulfanilsäure- α -Naphthylamin-Reagens* nach GRIESS-LOSVAJ infolge der Entstehung von $\text{HSO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)$ (in saurer Lösung rot, in alkalischer Lösung gelb).

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Fällungsmittel nach KRAMER und TISDALL (s. S. 186); *Sulfanilsäurelösung*, enthaltend 10 g Sulfanilsäure in 1000 cm³ 30% iger Essigsäure; *Naphthylaminlösung*, bereitet durch Aufkochen von 3 g α -Naphthylamin mit 700 cm³ Wasser und Versetzen der farblosen Lösung nach dem Filtrieren mit 300 cm³ Eisessig.

Die *Nitritstandardlösung* wird hergestellt durch Lösen von 0,3936 g reinstem Silbernitrit in destilliertem Wasser, Fällen des Silber-Ions mit reinstem Natriumchlorid und Auffüllen der Lösung auf 1000 cm³; nachdem sich das Silberchlorid abgesetzt hat, wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 40 cm³ dieser Urstandardlösung werden auf 1000 cm³ verdünnt, so daß in 1 cm³ 3,889 γ N_2O_3 entsprechend 1 γ Kalium (unter Zugrundelegung der Formel $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$) enthalten sind.

Die **Fällung** wird unter geringen Abänderungen nach der Vorschrift von KRAMER und TISDALL (s. S. 186) ausgeführt: 1 cm³ der neutralen oder essigsäuren ammoniumsalfreien Lösung wird in ein Zentrifugenröhrchen aus Jenaer Glas pipettiert und mit reinstem Natriumchlorid gesättigt. Dazu fügt man 1 cm³ frisch filtriertes Fällungsmittel hinzu und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Der Niederschlag wird 10 Min. mit 3000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert, die Flüssigkeit mit einem Capillarheber abgesaugt und die Hauptmenge des noch vorhandenen Fällungsmittels durch je 1maliges Waschen mit 2 cm³ Wasser und 2 cm³ wäßrigem Alkohol (1:1) entfernt; danach wird mit 96%igem Alkohol bis zur Nitritfreiheit gewaschen, wozu ein 4- bis 5maliger Zusatz von je 2 cm³ ausreicht. An warmen Tagen sind unbedingt Eiswasser und eisgekühlter Alkohol zu verwenden.

Bestimmung. Der Niederschlag wird mit 5 cm³ 0,1 n Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Bei Kaliummengen bis zu 25 γ wird die Lösung in einen 50 cm³-Kolben übergeführt und dort mit dem Reagens versetzt. Bei größeren Mengen füllt man die Lösung zunächst in einem 100 cm³-Meßkolben bis zur Marke auf, filtriert vom KobaltIII-hydroxyd ab und bringt einen bestimmten Teil des Filtrates, der ungefähr 25 γ Kalium enthalten soll, in einen 50 cm³-Meßkolben. Dazu gibt man je 1 cm³ Sulfanilsäure- und α -Naphthylaminlösung, wartet 10 Min. bis zur vollständigen Entwicklung der Farbe, macht mit 10 cm³ 2 n Natronlauge *alkalisch*, füllt bis zur Marke auf und colorimetriert gegen Standardlösungen annähernd gleichen Nitritgehaltes, die auf gleiche Weise mit Sulfanilsäure und Naphthylamin versetzt worden sind.

Bemerkungen. I. Die Genauigkeit der angeführten Ergebnisse beträgt bei 25 bis 1000 γ Kalium etwa 1 bis 4%, bei 5 bis 15 γ Kalium etwa 7 bis 9%. Neben 50 γ Kalium sind 50 mg Calciumchlorid oder 50 mg Magnesiumacetat ohne Einfluß. Auch bei 0,25 mg P_2O_5 beträgt der Fehler nur — 3,6%, während er bei 20 mg P_2O_5 auf etwa — 6,6% ansteigt. Citronensäure in 1000fachem Überschuß bewirkt eine Differenz von 8,8%.

II. Beständigkeit der Farbreaktion. Bereits HERZNER hat darauf hingewiesen, daß die *alkalische* (gelbe) Farbstofflösung sehr beständig ist, wenn die essigsäure

Nitritlösung nach dem Zusatz von Sulfanilsäure und Naphthylamin mit 2 n Natronlauge alkalisch gemacht wird; unter diesen Bedingungen wird das Farbmaximum nach Zusatz der Lauge augenblicklich erreicht. Die gelbe Färbung der Lösung ändert sich auch nach wochenlangem Stehen selbst im Licht nicht. Dagegen flockt der (rote) Farbstoff in *schwach saurer* Lösung ziemlich rasch aus; in *stark* essig- oder schwefelsaurer Lösung ist er beständiger, aber das Farbmaximum tritt verzögert auf (vgl. die Arbeitsweisen von TAYLOR und von DREGUSS in der folgenden Bemerkung).

III. Ähnliche Arbeitsvorschriften geben TAYLOR sowie DREGUSS zur Bestimmung des Kaliums in kleinen Mengen *Blutserum* (s. auch TRUSZKOWSKI und ZWEMER, S. 215).

TAYLOR, der seine Versuche im Anschluß an die Angaben von BRIGGS, DOISY und BELL ausführt, versetzt 1 cm³ der nach Ausfällen des Eiweißes erhaltenen Kaliumlösung, entsprechend 50 bis 150 γ Kalium, mit 1 cm³ 95%igem Alkohol und 1 cm³ Reagens nach ADIE und WOOD (s. S. 197), zentrifugiert nach 2 Std. und wäscht mit 30%igem Alkohol. Er löst danach den Niederschlag sehr sorgfältig mit etwa 20 cm³ kalter 0,1 n NaOH, füllt die Lösung auf 100 cm³ auf, gibt nach 1 Std. 5 cm³ derselben in einen 50 cm³-Meßkolben und führt danach die Reaktion mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin¹ im Gegensatz zu ALTEN und Mitarbeitern in 10%ig essigsaurer Lösung aus, um ein Ausflocken während des Diazotierens zu vermeiden. Als Standard dient eine Kaliumlösung, die auf genau gleiche Weise wie das Serum behandelt worden ist. Mit Kaliumlösungen bekannten Gehaltes ergab sich so ein *größter Fehler* von 2,3%. — ROBINSON und PUTNAM haben mit der Arbeitsweise von TAYLOR noch 6 bis 30 γ Kalium mit einem *maximalen Fehler* von etwa 0,5 bis 1 γ bestimmt bei Ausführung der Fällung bei Zimmertemperatur; bei 4 bis 6° waren noch 3 γ Kalium auf etwa 1 γ genau bestimmbar. Für die Zusammensetzung des Niederschlages geben sie als angenäherte Formel $K_{1,35}Na_{1,65}Co(NO_2)_6$ an.

Die Fällungsmethode von DREGUSS unterscheidet sich von der von KRAMER und TISDALL angegebenen im wesentlichen nur dadurch, daß 0,1 cm³ Serum oder Kaliumstandardlösung mit 1 cm³ Reagens gefällt wird und die Fällung 2 Std. im Eisschrank stehen bleibt. Der Niederschlag wird danach unmittelbar mit dem fertigen Diazotierungsgemisch versetzt und durch kurzes Einstellen in ein siedendes Wasserbad darin gelöst; nach dem Abgießen der ersten Lösung ist die Behandlung des Rückstandes mit frischem Gemisch noch mehrmals zu wiederholen. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Reagens auf 100 cm³ aufgefüllt und colorimetriert. Es wird also auch hier in *essigsaurer* Lösung gearbeitet, d. h. die rote Farbe des Umsetzungsproduktes verwendet. Zur Bereitung des Diazotierungsgemisches werden zunächst 2,5 g Sulfanilsäure in 750 cm³ verdünnter Essigsäure gelöst; außerdem wird 1 g festes α -Naphthylamin mit 100 cm³ Wasser gekocht und das Filtrat mit 750 cm³ verdünnter Essigsäure versetzt. Beide Lösungen sind nach dem Abkühlen zu vereinigen; das Gemisch muß farblos sein. DREGUSS erhielt bei der Bestimmung von 10 bis 40 γ Kalium einen maximalen Fehler von 3%.

Bei Ausführung der Farbreaktion in essigsaurer Lösung ist zu beachten, daß bei Zusatz von Natriumacetat zu der zu untersuchenden Lösung eine gleiche Menge auch zur Vergleichslösung gegeben werden muß (ROBINSON und PUTNAM). Nach UZEL ist die Empfindlichkeit der Nitritreaktion nach GRIESS am größten bei $p_H = 2,6 - 2,8$. ROBINSON und PUTNAM haben außerdem eine geringe Abhängigkeit der Farbe von dem Zeitintervall, das zwischen dem Zusatz von Sulfanilsäure- und Naphthylaminlösung liegt, beobachtet; sie ziehen daher das Vermischen beider Lösungen vor der Verwendung vor (vgl. DREGUSS).

Über eine Abänderung des Reagens nach GRIESS-ILOSVAY vgl. S. 209, c).

¹ Dabei werden im allgemeinen 0,5%ige Lösungen von Sulfanilsäure und von α -Naphthylamin in 30%iger Essigsäure im Verhältnis 2 : 1 gemischt verwendet.

2. Methode von v. WRANGELL und BEUTELSPACHER für 10 bis 100 γ Kalium (günstigster Bereich 20 bis 70 γ K).

Als Farbreaktion dient die rotviolette Farbe von *Nitrosoindol* (C_8H_6N-NO).

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Fällungsmittel nach KRAMER und TISDALL (s. S. 186). Zur Bereitung der *Indollösung* werden 0,15 g Indol (Präparat von MERCK) in 10 cm³ Alkohol gelöst und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt (in brauner Flasche aufzubewahren); außerdem ist reine konzentrierte Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser zu verdünnen. Die *Nitritstandardlösung* wird in ähnlicher Weise wie bei ALTEN, WEILAND und KURMIES hergestellt: 0,4902 g AgNO₂ werden in Wasser gelöst, das Silber-Ion wird durch Zugabe von etwa 0,5 g reinem Natriumchlorid vollständig ausgefällt, die Lösung auf 1 l aufgefüllt und bis zum Absitzen des Niederschlages im Dunkeln stehen gelassen. Diese Stammlösung wird im Verhältnis 1 : 10 mit nitritfreiem Wasser verdünnt; 1 cm³ entspricht danach 4 γ K. Die Lösungen sind gut verschlossen im Dunkeln aufzubewahren. Sie werden nach der Herstellung zweckmäßig durch Titration mit 0,01 n Permanganatlösung und 0,01 n Oxalsäurelösung oder colorimetrisch durch Vergleich mit einer Kaliumlösung von genau bekanntem Gehalt geprüft. Die erforderliche *verdünnte Essigsäure* enthält 3 Raumteile Eisessig auf 97 Raumteile Wasser.

Abscheidung. Nach der Beseitigung etwa vorhandener Ammoniumsalze durch Erhitzen des Eindampfrückstandes der zu untersuchenden Lösung wird die Kaliumfällung in 1 cm³ schwach essigsaurer Lösung nach der Vorschrift von KRAMER und TISDALL (s. S. 186) ausgeführt. Hinsichtlich geringer von v. WRANGELL und BEUTELSPACHER empfohlener Abänderungen vgl. S. 187, Bem. II sowie S. 179, Bem. IX.

Bestimmung. Das Lösen des ausgewaschenen Niederschlages geschieht wie bei ALTEN und Mitarbeitern mittels 5 cm³ 0,1 n Natronlauge unter 10 bis 15 Min. langem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad. Die erkaltete Lösung wird dann in einen 100 cm³-Meßzylinder übergespült, auf 98 cm³ aufgefüllt und mit je genau 1 cm³ der Indollösung und der verdünnten Schwefelsäure (1 : 1) versetzt. Nach 5 Min. ist das Farbmaximum erreicht, das etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Std. konstant bleibt. v. WRANGELL und BEUTELSPACHER führen den Farbvergleich in einem Eintauchcolorimeter von DUBOSQ aus. Sie empfehlen, vor jeder Bestimmung aus der Nitritstandardlösung 4 Vergleichslösungen mit z. B. 12,5, 25, 40 und 60 γ Kalium herzustellen, um eine von der zu untersuchenden Lösung möglichst wenig abweichende aussuchen zu können; denn die zu vergleichenden Lösungen sollen um nicht mehr als 30 Teilstriche der Skala des Colorimeters voneinander abweichen, obwohl weitergehende Proportionalität zwischen Farbtintensität und Schichtdicke herrscht.

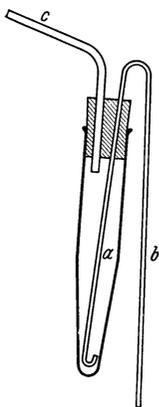


Abb. 1.

Bemerkungen. Mit dieser Methode lassen sich nach v. WRANGELL und BEUTELSPACHER 10 bis 100 γ Kalium mit einer Genauigkeit von $\pm 4\%$ bestimmen. Für Mengen unter 10 γ Kalium ist der Fehler größer. Sind mehr als 0,2 mg Kalium zugegen, so entsteht infolge Ausflockung anstatt der sonst mit Indol zu beobachtenden carminroten Farbe eine mehr braunrote. Zur Erreichung der angegebenen Genauigkeit ist *peinlich genaues Arbeiten erforderlich*; schon eine geringe Abweichung von der Fällungsvorschrift, z. B. eine Änderung des angegebenen Verhältnisses von Lösung zu Reagens (1 : 1), veranlaßt eine Veränderung der Zusammensetzung des abgeschiedenen Komplexsalzes. Es ist im übrigen möglichst mit Jenaer Glas zu arbeiten, jedenfalls mit Glas, das kein Kalium abgibt; zum Eindampfen sollen nur Quarz- oder Platinschalen benutzt werden. Die Gefäße, insbesondere die Zentrifugengläschen, müssen jedesmal mit Chromschwefelsäure gereinigt werden. Die zweckmäßigste Form des Capillarhebers ergibt sich aus obenstehender Abbildung [vgl. auch KRAMER und TISDALL (b)].

Die Methode ist auf die *Kaliumbestimmung in Bodensäften und Bodenauszügen* angewendet worden; Störungen durch gelöste organische Stoffe sowie Bodensuspensionsteilchen sind nicht beobachtet worden.

HERZNER prüfte das Verfahren und fand es *für Serienuntersuchungen ungeeignet* wegen der geringen, höchstens etwa 2stündigen Beständigkeit der *Farbreaktion*. In gleicher Weise äußern sich ALTEN, WEILAND und KURMIES, die im übrigen bestätigen, daß eine Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion der Farblösung nur in dem von v. WRANGELL und BEUTELSPACHER verwendeten Bereich zwischen 0,01 und 0,30 mg N_2O_3 in 100 cm³, entsprechend etwa 3 bis 100 γ Kalium, vorhanden ist; bei größeren Nitritmengen fällt die Farbintensität ziemlich rasch ab. Versuche, durch Abänderung der Arbeitsweise günstigere Verhältnisse zu bekommen, waren ohne Erfolg.

3. Methode von RIEHM (b) (nach LEBERMANN) für 0,03 bis 2 mg Kalium.

Verwendung der *Farbe des Kobaltsalzes* in stark salzsaurer Lösung.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Das *Fällungsmittel* ist das gleiche wie bei der sedimentrischen Kaliumbestimmung von RIEHM (s. S. 182). *27%ige Salzsäure* stellt man her, indem man 700 cm³ konzentrierte Salzsäure (D 1,19; 37%ig) mit 300 cm³ Wasser vermischt. Man erhält dabei eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,14; 11,8 cm³ derselben sollen 100 cm³ 1 n Natronlauge zur Neutralisation verbrauchen.

Die *Kobaltstandardlösung* erhält man durch Lösen von 0,350 g reinstem Kobaltchlorid ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) in 27%iger Salzsäure auf 100 cm³. 1 cm³ dieser Lösung entspricht 1 mg Kalium. Durch Verdünnen auf das 10fache Volumen mit 27%iger Salzsäure bereitet man außerdem eine Lösung, von der 10 cm³ 1 mg Kalium entsprechen.

Abscheidung. 5 cm³ der neutralen oder schwach essigsäuren Kaliumlösung werden in kleinen Gefäßen aus Jenaer Glas mit 2,5 cm³ Fällungsmittel versetzt und nach gutem Umschütteln bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Dann wird 3 Min. bei 3000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert, die Lösung soweit wie möglich abgesaugt und der Niederschlag mit Hilfe einer Pipette mit 10 cm³ Wasser versetzt; dabei sind besonders auch die oberen Wände der Röhren abzuspielen. Nun wird wieder 3 Min. zentrifugiert und soweit abgesaugt, daß höchstens 0,1 cm³ Lösung zurückbleibt (s. Bem. III).

Bestimmung. Man gibt zu dem Niederschlag 0,1 cm³ 27%ige Salzsäure und erhitzt über freier Flamme, bis die anfänglich grüne Lösung blau geworden und fast zur Trockne eingedampft ist. Das Zentrifugenröhrchen ist danach zur Beseitigung des Kondensates auch oben zu erhitzen. Es bleibt so etwa 0,1 cm³ Lösung zurück, die an Salzsäure 27%ig ist; dazu gibt man 1,9 cm³ 27%ige Salzsäure. (Es ist zweckmäßig, eine Marke für 2 cm³ am Zentrifugenröhrchen anzubringen.) Nach dem Umschütteln läßt man die Lösung Zimmertemperatur annehmen, bevor man colorimetriert.

Bemerkungen. I. RIEHM konnte *0,03 bis 2 mg Kalium* mit einer Genauigkeit von 10% bestimmen. Bei Mengen von weniger als 0,1 mg Kalium besteht allerdings nur dann Proportionalität zwischen Farbstärke und Kaliumgehalt, wenn die zu fällende Lösung wenigstens 5% Natriumchlorid enthält, anderenfalls ist das Ergebnis zu niedrig. Es ist daher zweckmäßig, den Kaliumlösungen eine bestimmte Menge Natriumchlorid zuzusetzen, und zwar z. B. 8 bis 12%. Wegen der Änderung der Zusammensetzung des Niederschlages mit der Konzentration an Natriumchlorid ist die Vergleichsskala bei verschiedenen Natriumchloridgehalten eine verschiedene. Tabelle 11 gibt die Herstellung der Vergleichsskala und die bei 8- bis 12%igem Natriumchloridgehalt den entsprechenden Farbtönen zugeordneten Kaliummengen; ist weniger als 2% Natriumchlorid zugegeben, so muß die Kobaltkonzentration in den Vergleichsröhrchen um 8% niedriger sein, bei 15 bis 20%

Tabelle 11. Herstellung der Vergleichsskala.
 $x \text{ cm}^3 \text{ CoCl}_2\text{-Lösung} + y \text{ cm}^3 \text{ 27\%ige Salzsäure}$ entsprechen $z \text{ mg Kalium}$.

Röhre	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CoCl_2^* (x)	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,70	1,00	1,50
HCl (y)	2,00	1,90	1,80	1,70	1,60	1,50	1,30	1,00	0,50
Kalium (z)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,10	0,15
Röhre	10	11	12	13	14	15	16	17	18
CoCl_2^* (x)	2,00	0,25	0,30	0,40	0,50	0,70	1,00	1,50	2,00
HCl (y)	0	1,75	1,70	1,60	1,50	1,30	1,00	0,50	0
Kalium (z)	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50	0,70	1,00	1,50	2,00

dagegen um 3% höher. Die Zahl der Vergleichslösungen kann je nach der gewünschten Genauigkeit erweitert werden. In zugeschmolzenen Röhren sind die Lösungen unbeschränkte Zeit haltbar. Es ist zweckmäßig, häufiger Kontrollbestimmungen mit bekannten Kaliummengen zu machen.

RIEHM verwendet die Methode zur Bestimmung von Kalium in Bodenauszügen; er benötigt dabei für 250 Kaliumbestimmungen 8 Std., wenn die Lösungen vorliegen.

II. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Niederschlages ergibt sich aus dem Vergleich der Kaliummenge mit der Kobaltmenge, daß in dem Bereich von 0,03 bis 2 mg Kalium aus einer 11,5%igen Natriumchloridlösung etwa zu gleichen Teilen die Verbindungen $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ und $1/2 \text{ K}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$ ausfallen.

III. Ein Auswaschen mit Wasser bis zur Farblosigkeit der Lösung ist wegen der Löslichkeit des Niederschlages fehlerhaft (vgl. S. 173 sowie S. 178). Läßt man beim Abhebern der über der Fällung stehenden Flüssigkeit jedesmal etwa $0,1 \text{ cm}^3$ Lösung zurück, so kann man dadurch den durch die ursprünglich nicht vollständige Ausfällung des Kaliums entstandenen Verlust ausgleichen. Es enthalten nämlich die zweiten $0,1 \text{ cm}^3$ soviel Kobalt wie 0,01 mg Kalium entspricht, das ist etwa die Menge, die in 5 cm^3 nicht ausgefällt wird. Durch diese Kompensation wird eine Korrektur erspart.

IV. Bei der Umsetzung des Niederschlages mit Salzsäure muß die salpetrige Säure weggekocht werden, da sie die Farbreaktion stört. Das KobaltIII-Ion geht dabei in KobaltII-Ion über, welches in der konzentrierten Salzsäure komplexe blaue Anionen, z. B. $[\text{CoCl}_4]''$ oder $[\text{CoCl}_3\text{H}_2\text{O}]'$, bildet.

V. Mit einer ähnlichen Methode, bei der als Vergleichslösung eine Lösung von Kobaltsulfat verwendet wird, von der 1 cm^3 1 mg Kobalt entspricht, hat REMY ausgezeichnete Ergebnisse für Kobaltmengen von über 0,3 mg in 1 cm^3 erhalten. Er löste dabei das Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit in wenig verdünnter Schwefelsäure. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmung betrug 0,5%, der maximale Fehler etwa 1%.

4. Methode von LEWIS und MARMOY (nach ZINZADZÉ) für 0,1 bis 0,3 mg Kalium.

Verwendung der blauen Farbe des komplexen Kobaltrhodanid-Ions der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{CNS})_4]''$ in acetonhaltiger Lösung.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Fällungsmittel nach KRAMER-TISDALL (s. S. 186). Die Rhodanidlösung wird täglich frisch bereitet durch Zufügen von 400 cm^3 reinem Aceton zu 100 cm^3 einer wäßrigen Lösung von Ammoniumrhodanid (D 1,1). Die Kobaltstandardlösung, für die man etwa $0,67 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ auf 1 l löst, muß eingestellt werden gegen eine Kaliumlösung bekannten Gehaltes, die nach

* Für Röhren 1 bis 10 verdünntere und für Röhren 11 bis 18 konzentrierte Kobaltchloridlösung; s. unter Reagenzien.

der Arbeitsvorschrift behandelt worden ist; man verwendet dazu z. B. 2 cm³ einer Kaliumsulfatlösung, welche 0,2 mg Kalium in 1 cm³ enthält.

Die **Fällung** erfolgt im wesentlichen nach der Vorschrift von KRAMER und TISDALL (s. S. 186), nur die Art des Auswaschens wird folgendermaßen abgeändert: Nach dem Zentrifugieren wird die Lösung bis auf etwa 0,5 cm³ abgehebert (über einen geeigneten Heber vgl. Abb. 1, S. 202) — wenn gut zentrifugiert worden ist, kann die Lösung auch ohne Verlust an Niederschlag abgegossen werden —; dann gibt man 1 cm³ 70%igen Alkohol zu dem Rückstand, wirbelt diesen mit einem Glasstäbchen auf, das mit einem weiteren Kubikzentimeter desselben Alkohols abgespült wird, mischt durch und zentrifugiert 5 Min. mit 2000 Umdrehungen/Min. Nach Abhebern des Alkohols wird das Auswaschen in gleicher Weise noch 3mal wiederholt.

Bestimmung. Nach Abhebern der letzten Waschflüssigkeit wird 1 cm³ Wasser zu dem Niederschlag gegeben, mit dem Glasstab umgerührt, der Stab mit einem weiteren Kubikzentimeter Wasser abgespült und der ganze Inhalt des Röhrchens durch Schütteln vermischt. Man stellt das Gefäß in siedendes Wasser, bis der Niederschlag gelöst ist, füllt danach mit Wasser auf 4 cm³ und mit dem Ammoniumrhodanidreagens auf 10 cm³ auf und mischt gut durch. Die Farbe entsteht augenblicklich und kann unmittelbar verglichen werden.

Bemerkungen. I. LEWIS und MARMOY bezeichnen die für 0,1 bis 0,4 mg Kalium erreichbaren *Ergebnisse* als sehr befriedigend; der *Fehler* beträgt *wenige Prozent*, besonders wenn man zur Einstellung der Kobaltvergleichslösung von einer Kaliumstandardlösung ausgeht und diese in vollständig gleicher Weise behandelt wie die zu untersuchende Lösung. Für mehr als 0,8 mg Kalium ist die mit Rhodanid erhaltene Farbe nicht mehr proportional der vorhandenen Kobaltmenge; bei weniger als 0,05 mg Kalium ist die Kobaltreaktion zu schwach. Geringe Änderungen in der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung haben keinen merklichen Einfluß auf die Farbe der Lösung, wenn das Farbverhältnis der zu vergleichenden Lösungen innerhalb 0,8 bis 1,2 liegt. Es ist zu beachten, daß Eisen wegen seiner Rhodanidreaktion stört.

Die Methode wurde von den Genannten geprüft hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die *Kaliumbestimmung in Pflanzenaschen und Bodenauszügen*. Von praktischem Vorteil ist dabei, daß alle Umsetzungen in dem gleichen Zentrifugentröhrchen auszuführen sind.

II. Bei Anwendung der der *Zusammensetzung* K₂NaCo(NO₂)₆ des Niederschlages entsprechenden Beziehung zwischen Kalium und Kobalt erhielten LEWIS und MARMOY stets etwa 6% zu hohe Ergebnisse; sie schließen daraus, daß das Komplexsalz weniger Kalium enthält, als diese Formel angibt (vgl. Arbeitsvorschrift von KRAMER und TISDALL, Bem. I und III, S. 187).

III. Die von ZINZADZÉ empfohlene Lösung des Niederschlages in konzentrierter Salpetersäure mit nachfolgender Neutralisation mittels Natriumcarbonates vermeiden LEWIS und MARMOY, da sich der Niederschlag in Wasser leicht auflöst. STEFFEN löst den Niederschlag bei im übrigen ähnlicher Arbeitsweise in verdünnter Schwefelsäure.

BREH und GAEBLER benutzen die Kobaltrhodanidmethode nach Abscheidung des Kaliums als Kalium-Silber-KobaltIII-nitrit; sie arbeiten dabei mit einer 2%igen Lösung von Ammoniumrhodanid in 95%igem Alkohol (s. S. 214). GERSCHMAN und MARENZI sowie DURUPF und SCHLESINGER führen die Rhodanidreaktion in Gegenwart von Amylalkohol und Äther aus.

5. Methode von JACOBS und HOFFMAN für 0,15 bis 0,70 mg Kalium.

Verwendung der smaragdgrünen Farbe, die auftritt bei Zusatz von *Natriumferrocyanid* zu einer *Cholinhydrochlorid* enthaltenden KobaltII-salzlösung.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. *Fällungsmittel* nach KRAMER und TISDALL (s. S. 186). Die erforderliche 1%ige Lösung von *Cholinhydrochlorid* erhält man durch Verdünnen einer 10%igen Vorratslösung, die durch Auflösen von Cholin-

hydrochloridkrystallen erhalten und im Eisschrank aufbewahrt worden ist. Zur Bereitung trockener Krystalle fällt man eine alkoholische Lösung des Cholinhydrochlorides mit Äther. Die *Ferrocyanidlösung* soll 2% $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ oder die entsprechende Menge Kaliumferrocyanid enthalten; sie ist vor Licht geschützt und kalt aufzubewahren und zu verwerfen, wenn sie gelb oder trübe geworden ist.

Die *Kobaltstandardlösung* wird durch Auflösen von 0,6701 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder 0,6469 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ auf 1 l Wasser bereitet; die Einstellung geschieht gegen eine Kaliumsulfatstandardlösung, die 0,4011 g Kaliumsulfat im Liter enthält (entsprechend 18 mg Kalium in 100 cm^3), und zwar auf genau gleiche Weise wie die Bestimmung der unbekanntes Kaliummenge. Die von JACOBS und HOFFMAN außerdem vorgeschlagene Einstellung durch eine Sulfatbestimmung ist weniger zuverlässig.

Die *Fällung* wird nach der Vorschrift von KRAMER und TISDALL ausgeführt (s. S. 186) mit dem Unterschied, daß der Niederschlag — nach Abhebern der überstehenden Lösung und Ablaufenlassen ihrer letzten Anteile durch Umkehren des Röhrchens während weniger Minuten — durch 2maliges vollständiges Vermischen mit je 2 cm^3 70%igem Alkohol ausgewaschen wird.

Bestimmung. Nachdem der Rest des letzten Waschalkohols unter Umkehren des Röhrchens beseitigt worden ist, löst man den Niederschlag auf dem siedenden Wasserbad in 2 cm^3 Wasser (10 Min.), gibt zu der klaren farblosen Lösung nach dem Erkalten 1 cm^3 Cholinhydrochloridlösung und 1 cm^3 Natriumferrocyanidlösung (in der angegebenen Reihenfolge!) und füllt die Lösung auf 6 cm^3 auf (Marke am Zentrifugenröhrchen). Die Farbe entwickelt sich augenblicklich und erreicht in wenigen Minuten ihr Maximum, das einige Stunden erhalten bleibt. Die Kobaltvergleichslösungen erhält man durch Zusatz von je 1 cm^3 Cholinhydrochloridlösung und Natriumferrocyanidlösung zu geeigneten Mengen der Kobaltstandardlösung und Auffüllen auf 6 cm^3 . Der Farbvergleich geschieht unmittelbar in dem Zentrifugenröhrchen.

Bemerkungen. JACOBS und HOFFMAN bestimmen auf die angegebene Weise 0,1 bis 0,24 mg Kalium mit einem maximalen Fehler von etwa 3%; nur für 0,01 mg Kalium betrug der Fehler 5 bis 6%. LEWIS und MARMOY bestätigen die Angaben von JACOBS und HOFFMAN; sie konnten sogar 0,15 bis 0,70 mg Kalium mit einem größten Fehler von etwa 1% bestimmen. Bei weniger als 0,1 mg Kalium war die Farbstärke zu schwach für einen Vergleich, während hingegen bei der Bestimmung von mehr als 0,7 mg Kalium die zu colorimetrierende Lösung trübe wurde. Das Verhältnis zwischen den Farbstärken der Vergleichslösung und der zu bestimmenden Lösung soll innerhalb 0,8 bis 1,2 liegen, in diesem Fall sind auch kleine Verschiedenheiten im pH -Wert der beiden Lösungen ohne Einfluß. Hinsichtlich der von LEWIS und MARMOY angewendeten Fällungsweise und der Zusammensetzung des Niederschlages vgl. S. 204f.

JACOBS und HOFFMAN haben die Methode auf ihre *Anwendbarkeit für physiologische Zwecke* geprüft und insbesondere gefunden, daß sie für die unmittelbare Kaliumbestimmung im Blutserum verwendbar ist (vgl. KRAMER-TISDALL, S. 188, Bem. V), da etwa mit dem Niederschlag ausgefallenes Eiweiß bei der colorimetrischen Bestimmung nicht stört, wenn nur vor dem Auswaschen mit Alkohol der Rest Lösung mit 1 cm^3 Wasser entfernt wird. LEWIS und MARMOY haben die Arbeitsweise auf die *Kaliumbestimmung in Pflanzenaschen und Bodenauszügen* übertragen. MORRIS und GERDEL verwenden die Methode ebenfalls für die Kaliumbestimmung in pflanzlichen Geweben, allerdings in abgeänderter Form.

6. Sonstige colorimetrische Bestimmungsverfahren.

a) **Methode von TISCHER.** TISCHER führt die *colorimetrische Bestimmung des Nitrites* im Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit mit Hilfe der Rotfärbung bei Zusatz

des RIEGLERSchen *Naphtholreagenses* aus. Er hat seine Methode eingehend für 1 bis 1000 γ Kalium in 1 cm³ Lösung geprüft, hat dabei jedoch nur mit *reinen* Kaliumchloridlösungen gearbeitet.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Als *Fällungsmittel* dient eine je nach der Kaliummenge 10-, 20- oder höherprozentige Lösung von reinstem Natrium-Kobalt-III-nitrit. Letzteres ist sehr sorgfältig nach der in Bem. III angegebenen Vorschrift herzustellen. Beim Arbeiten mit einer 10%igen Lösung braucht man von dem Reagens für 1 bis 20 γ Kalium in 1 cm³ 0,2 cm³, für 20 bis 50 γ Kalium in 1 cm³ 0,5 cm³, für stärkere Konzentrationen im allgemeinen für je 100 γ Kalium 1 cm³; für Kaliumlösungen von über 0,1 mg in 1 cm³ kann eine konzentriertere Reagenslösung verwendet werden.

RIEGLERS *Naphtholreagens* erhält man, indem man 5 g chemisch reines naphthionsaures (1,4-naphthylaminsulfosaures) Natrium und 2,5 g reinstes γ -Naphthol mit 500 cm³ destilliertem Wasser kräftig schüttelt und die Lösung filtriert; die fluoreszierende Lösung ist im Dunkeln unverändert haltbar, dagegen nimmt sie im Tageslicht allmählich eine rosa Farbe an. *Ausgangsmaterial für die Nitritstandardlösung* ist wie bei ALTEN und bei v. WRANGELL (s. S. 200 und 202) Silbernitrit: 0,405 g über Schwefelsäure im Vakuum getrocknetes Salz werden in heißem destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird zur Ausfällung des Silbers mit einer Lösung von reinem Natriumchlorid versetzt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur auf 1 l aufgefüllt; nach dem Absitzen des Niederschlages wird filtriert. Von dieser Urstandardlösung werden genau 29,16 cm³ im Litermeßkolben auf 1000 cm³ aufgefüllt, so daß 1 cm³ Lösung 0,002917 mg N₂O₃ enthält, entsprechend 1 γ Kalium [auf Grund der Formel K₂NaCo(NO₂)₆]; durch weiteres Verdünnen auf das 10fache Volumen stellt man eine für noch kleinere Kaliummengen geeignete Vergleichslösung her.

Fällung. 1 cm³ der zu untersuchenden neutralen oder ganz schwach sauren Kaliumlösung, enthaltend 1 bis 1000 γ Kalium, wird in einem Proberöhrchen durch tropfenweise Zugabe der angegebenen Reagensmenge gefällt und die Lösung danach mindestens 5 Std. in Eis oder über Nacht in fließendes Wasser gestellt. Dann wird der Niederschlag durch einen Mikroporzellanfiltertiegel (Berliner Porzellan Form A oder B, Porosität 2) filtriert, das Proberöhrchen zuerst mit möglichst wenig destilliertem Wasser (es soll dabei nur soviel Wasser verwendet werden, daß die Waschflüssigkeit immer noch gelb ist), danach mit 96%igem Alkohol ausgespült und schließlich der Niederschlag mit demselben Alkohol bis zur Nitritfreiheit — etwa 5- bis 10mal — ausgewaschen. Die Prüfung auf Nitrit erfolgt mit dem RIEGLERSchen Reagens. Allenfalls im Proberöhrchen zurückgebliebene Niederschlagsteilchen müssen mit wenig Wasser gelöst werden; die Lösung ist zu der nach folgender Angabe hergestellten Lösung des Hauptniederschlages hinzuzusetzen.

Bestimmung. Der Filtertiegel mit dem Niederschlag wird in ein geeignetes kleines Becherglas gelegt, so daß er mit möglichst wenig Wasser vollständig bedeckt werden kann. Die Lösung aus dem Proberöhrchen ist dabei — wie erwähnt — hinzuzusetzen. Man erwärmt dann das bedeckte Becherglas auf dem siedenden Wasserbad auf etwa 70° bis zur völligen Lösung des Niederschlages (etwa 20 Min.) und spült die Lösung sorgfältig je nach der Kaliummenge in einen Meßkolben von 25 bis 1000 cm³ Inhalt über. Der Tiegel wird nochmals auf gleiche Weise mit Wasser behandelt und die Lösung ebenfalls in den Kolben gespült; danach wird bis zur Marke aufgefüllt. Ein bestimmter Teil der Lösung wird in einem 100 cm³-Kölbchen mit Wasser auf etwa 80 cm³ verdünnt, mit 1 cm³ des Naphtholreagenses, 4 Tropfen konzentrierter Salzsäure und nach vollendeter Diazotierung mit 20 Tropfen konzentriertem Ammoniak versetzt, auf 100 cm³ aufgefüllt und die Farbe dieser Lösung mit der einer entsprechenden Menge einer ebenso behandelten Nitritstandardlösung verglichen, deren Konzentration derjenigen der zu bestimmenden Lösung naheliegen soll.

Bemerkungen. I. Für die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode ergibt sich aus TISCHERS zahlreichen Versuchen für 1 bis 1000 γ Kalium ein *maximaler Fehler von $\pm 3\%$* . Das Arbeiten mit 25 bis 250 γ Kalium wird als das zweckmäßigste empfohlen. Zum colorimetrischen Vergleich eignen sich am besten Lösungen, die 5 bis 100 γ N_2O_3 , also 2 bis 30 γ Kalium in 100 cm^3 enthalten bzw. entsprechen [entsprechend einer Zusammensetzung des Niederschlages von der Formel $K_2NaCo(NO_2)_6$]. In einer späteren Veröffentlichung (b) hält TISCHER seine Angaben gegenüber der Kritik von ALTEN, WEILAND und KURMIES aufrecht mit dem Hinweis, daß der Einfluß fremder Ionen noch der systematischen Prüfung bedürfe. Die abweichenden Ergebnisse von ALTEN, WEILAND und KURMIES scheinen darauf hinzuweisen, daß auch hier ein sehr genaues Einhalten der Arbeitsvorschrift unbedingt nötig ist; im übrigen konnten die Genannten die Angaben von TISCHER über die Brauchbarkeit des RIEGLERSchen Reagenses bestätigen.

II. Es wird besonders betont, daß das Erhitzen des Niederschlages mit Wasser bei mäßiger Temperatur und nicht länger als notwendig zu erfolgen hat; bei 10 Min. langem Kochen tritt ein Nitritverlust von 5% ein. Die wäßrige Lösung ist danach unmittelbar weiter zu behandeln, da sie sich — besonders im Sonnenlicht — zersetzt. Auch das Colorimetrieren der mit RIEGLERSchem Reagens versetzten Lösungen hat nach möglichst kurzer Zeit zu geschehen und die Lösungen sind inzwischen im Dunkeln aufzubewahren.

III. Herstellung des Fällungsmittels („BILMANNs Reagens“):

150 g reines Natriumnitrit werden in einer Porzellanschale in 150 cm^3 heißem Wasser gelöst und die Lösung wird auf 40° abgekühlt, wobei sich Krystalle wieder ausscheiden. Danach werden 50 g reinstes kristallisiertes KobaltII-nitrat in fester Form zugesetzt und unter beständigem Rühren in kleinen Anteilen 50 cm^3 50%ige Essigsäure zugegeben. Sobald das Entweichen von nitrosen Gasen nachgelassen hat, bringt man die Lösung in eine hohe Waschflasche und leitet unter Vorschalten einer mit Wasser gefüllten Waschflasche etwa 30 Min. lang einen kräftigen Luftstrom hindurch. Die ausgeschiedenen Krystalle löst man durch allmählichen Zusatz von wenig destilliertem Wasser und versetzt die klare oder filtrierte Flüssigkeit mit etwa 250 cm^3 96%igem Alkohol, wodurch ein ziemlich reines Natrium-KobaltIII-nitrit ausfällt. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man durch einen BÜCHNER-Trichter, saugt danach den Niederschlag möglichst weitgehend trocken und wäscht ihn 4mal mit je 25 cm^3 96%igem Alkohol und 2mal mit je 25 cm^3 völlig wasserfreiem Äther. Das Salz wird nochmals in Wasser gelöst, und zwar verwendet man für je 10 g Salz 15 cm^3 Wasser, so daß sich der Niederschlag bei Zimmertemperatur eben auflöst. Danach wird wieder mit 96%igem Alkohol gefällt (mit etwa 35 bis 40 cm^3 für 10 g Salz), abfiltriert, möglichst trocken gesaugt, wiederholt mit 96%igem, mindestens 2mal mit absolutem Alkohol und schließlich 2mal mit absolutem Äther gewaschen und abermals vollständig trocken gesaugt. Den auf einem Uhrglas ausgebreiteten Niederschlag bringt man in einen Exsiccator, der wiederholt evakuiert wird, bis der Geruch nach Alkohol und Äther vollständig verschwunden ist. Das so erhaltene Präparat ist, im Dunklen verschlossen aufbewahrt, sehr gut haltbar (mindestens 5 bis 6 Monate).

Die Lösung des Fällungsmittels stellt man unmittelbar vor Gebrauch aus 1 g Salz und 10 cm^3 Wasser her; nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen filtriert man sie durch ein gehärtetes Filter. Da die wäßrige Lösung sich leicht zersetzt, wird sie am besten täglich frisch bereitet. 1 g Natrium-KobaltIII-nitrit reicht für etwa 15 bis 20 Kaliumbestimmungen.

b) Methode von ROSANOW und KASARINOWA. Eine weitere colorimetrische Bestimmungsmethode für den Nitritgehalt des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites geben ROSANOW und KASARINOWA an. Sie verwenden die LOMBARDSche Nitritreaktion, welche auf der Überführung der salpetrigen Säure mit Sulfanilsäure und Phenol in Tropäolin Y ($HSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH$) beruht.

Das Reagens wird bereitet durch Lösen von 1 g Sulfanilsäure in 100 cm^3 gesättigter Ammoniumchloridlösung und Zusetzen von 15 g Phenol und 100 cm^3 Wasser (im Dunkeln aufbewahren).

Die Genannten lösen den 25 bis 100 γ Kalium entsprechenden Niederschlag in 5 cm^3 0,1 n Natronlauge, verdünnen mit etwa 50 cm^3 Wasser, setzen 2 cm^3 einer Mischung von gleichen Teilen 10%iger Salzsäure und Sulfanilsäure-Phenol-Reagens zu, lassen die Lösung 15 Min. stehen, machen sie mit 10%igem Ammoniak alkalisch und füllen mit Wasser genau auf 100 cm^3 auf. Als Vergleichslösung dient eine auf gleiche Weise behandelte Nitritstandardlösung. Die Farbreaktion erwies sich innerhalb der angegebenen Grenzen als proportional der vorhandenen Kaliummenge; sie war einige Tage beständig.

c) **Methode von JENDRASSIK und TAKÁCS.** JENDRASSIK und TAKÁCS empfehlen auf Grund der Versuche von JENDRASSIK und FALCSIK-SZABÓ, anstatt der Sulfanilsäure im Reagens von GRIESS-ILOSVAY *Novocain* zu verwenden, da der so erhaltene rote Azofarbstoff auch bei höheren Nitritkonzentrationen gut meßbar und die Farbstärke dem Nitritgehalt in weitem Bereich proportional ist.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. 3%ige *Novocainhydrochloridlösung* in Essigsäure von 15 Vol.-%; Lösung von 200 mg α -Naphthylaminhydrochlorid in 30 cm³ konzentrierter Essigsäure mit Wasser auf 150 cm³ verdünnt. Die Naphthylaminlösung ist wöchentlich frisch herzustellen. Für die Nitritbestimmung sind zu mischen 5 cm³ Novocainlösung, 5 cm³ Naphthylaminlösung und 4 cm³ Wasser.

Als *Nitritstandardlösung* dient eine 0,0005 mol Natriumnitritlösung (hergestellt aus einer schwach alkalischen gegen Kaliumpermanganat eingestellten 0,01 mol Vorratslösung), von welcher 1 cm³ 23,0 γ NO₂, d. h. 6,51 γ K entspricht.

Abscheidung und Bestimmung. Der unter Verwendung einer Zentrifuge nach der Arbeitsweise von JENDRASSIK und SZÉL (s. S. 194) erhaltene Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritniederschlag wird mit 0,5 cm³ eisgekühlter 95%iger Schwefelsäure unter Umschütteln gelöst und die Lösung mit halbgesättigter Natriumacetatlösung auf 10 cm³ aufgefüllt. 1 cm³ dieser Lösung wird nochmals mit 9 cm³ Wasser verdünnt. Danach fügt man 1 cm³ zu 14 cm³ des Reagenziengemisches. Nach 30 bis 45 Min. wird die Farbstärke entweder mittels des Stufenphotometers (Einzelheiten hierüber finden sich in den Originalarbeiten) oder auf colorimetrischem Wege mit Hilfe von Vergleichslösungen bekannten Nitritgehaltes festgestellt.

Bemerkungen. JENDRASSIK und TAKÁCS haben mit der photometrischen Arbeitsweise bei reinen Kaliumchloridlösungen einen *mittleren Fehler von $\pm 0,5\%$* aus 23 Bestimmungen erhalten; für physiologische Lösungen war der Fehler kleiner als $\pm 2\%$ und die Werte stimmten gut mit den auf maßanalytischem Wege (s. S. 194) erhaltenen überein. *Kaliummengen von 0,02 bis 0,08 mg* ließen sich *nicht* mit Sicherheit bestimmen, desgleichen wurden bedeutend zu niedrige Werte erhalten, wenn die Kaliumfällung ohne vorherige Abscheidung des Eiweißes ausgeführt und danach das Nitrit colorimetrisch bestimmt wurde. Durch einen blinden Versuch ist stets der Nitritgehalt der Reagenzien zu ermitteln.

Die photometrische Nitritbestimmung ist am genauesten, wenn in dem 1 cm³ der zu dem Reagenziengemisch zuzusetzenden Lösung 5 bis 75 γ NO₂ enthalten sind; sie ist jedoch auch noch verwendbar für 1 bis 175 γ NO₂ (JENDRASSIK und FALCSIK-SZABÓ). Über die Beständigkeit der Farbstärke werden keine Angaben gemacht.

d) **Methode von SOBEL und KRAMER.** SOBEL und KRAMER haben eine für die Bestimmung von 0,02 bis 0,08 mg Kalium brauchbare Methode ausgearbeitet, bei der sie den Kobaltgehalt des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites mittels der auf Zusatz von Kaliumpyrophosphat, Cysteinhydrochlorid und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Farbreaktion bestimmen: Kobalt bildet in alkalischer Lösung mit Cystein einen olivgrünen Komplex, der auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in einen intensiv hellgelben Komplex übergeht (SCHUBERT). Kaliumpyrophosphat wird anstatt Alkali verwendet, da es einen löslichen Komplex mit Kobalt bildet.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Fällungsmittel nach KRAMER und TISDALL. Das Cysteinhydrochloridpräparat ist zuvor in alkoholischer Lösung mit Jodlösung auf seinen Gehalt zu prüfen; die zu verwendende Lösung, enthaltend 3,5 mg in 1 cm³, ist stets frisch zu bereiten. 12,5%ige Kaliumpyrophosphatlösung; 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung. Als *Kobaltstandardlösung* wird eine Sulfat- oder Chloridlösung bekannten Gehaltes verwendet. Es ist ratsam, sie gegen eine Kaliumlösung bekannten Gehaltes einzustellen, da der Niederschlag, wie SOBEL und KRAMER beobachtet haben, stets etwas weniger Kalium enthält, als der Zusammensetzung K₂NaCo(NO₂)₆ entspricht (K : Co = 2 : 1,2 anstatt 2 : 1).

Die *Fällung* wird im wesentlichen nach der Vorschrift von KRAMER und TISDALL ausgeführt, nur daß entsprechend der kleineren zu bestimmenden Kaliummenge 0,2 cm³ Kaliumlösung mit 0,4 cm³ Reagens versetzt werden und das Auswaschen (3- bis 4mal) mit je 2 cm³ 30%igem Alkohol anstatt mit Wasser ausgeführt wird (s. S. 187 f., Bem. III).

Zur *Bestimmung* des Kobaltgehaltes wird der Niederschlag durch Erhitzen mit 0,1 bis 0,2 cm³ etwa 6 n Salzsäure zersetzt und die Lösung bei 105 bis 125° zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in 1 cm³ der Pyrophosphatlösung, gibt 1 cm³ Cysteinhydrochlorid zu, mischt gut durch und setzt 0,5 cm³ Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Die Lösung wird danach mit Wasser auf 5 cm³ aufgefüllt (Marke am Zentrifugenröhrchen) und nach 10 bis 15 Min., während der sie gegen direktes Sonnenlicht zu schützen ist, mit einer in gleicher Weise behandelten Kobaltlösung von bekanntem Gehalt verglichen.

Bemerkungen. Nach SOBEL und KRAMER beträgt der *maximale Fehler* bei reiner Kaliumchloridlösung für 0,02 bis 0,08 mg Kalium 5%, der mittlere Fehler $\pm 1,7\%$. Auch in Gegenwart der im Blutserum enthaltenen anorganischen Stoffe ist der maximale Fehler nur 4,2%, der mittlere Fehler $\pm 1,9\%$ und bei der direkten Fällung des Kaliums aus Serum ist der Unterschied im Ergebnis gegenüber dem nach der Veraschung erhaltenen $\pm 2,3\%$.

Innerhalb des angegebenen Bereiches ist die Farbe der Lösung direkt der Kaliummenge proportional. Die Farbe ist am intensivsten, wenn auf 2 Mol Cystein wenigstens 1 Mol H₂O₂ verwendet wird und auf 1 Mol Kobaltsalz wenigstens 12 Mole Cystein gerechnet werden.

e) *Methode von SIDERIS*. Auch die von SIDERIS angegebene colorimetrische Methode beruht auf einer Farbreaktion des *Kobalt-Ions*, und zwar auf der Bildung einer intensiv roten Verbindung in Gegenwart von „Nitroso-R-Salz“, d. i. das Natriumsalz der 1-Nitroso-2-hydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure. Die Farbe tritt in Anwesenheit von Natriumacetat unmittelbar auf und ist sehr beständig, so daß der Farbvergleich sowohl unmittelbar als auch nach 2 bis 3 Tagen vorgenommen werden kann, wenn zu 10 cm³ salzsaurer Lösung 2 cm³ Natriumacetatlösung (50 g in 100 cm³ Wasser) und 1 cm³ 0,5%ige wäßrige Reagenslösung gegeben werden. Für 0,025 bis 0,25 mg Co, entsprechend etwa 0,03 bis 0,35 mg K, in 10 cm³ Lösung ist die Farbintensität der vorhandenen Kobaltmenge proportional.

Zur *Fällung* von höchstens 1 mg Kalium werden höchstens 0,5 cm³ einer sehr schwach salzsäuren, gekühlten Lösung langsam mit 5 cm³ Natrium-KobaltIII-nitritlösung (eine Lösung von 12,5 g Salz auf 100 cm³ Wasser wird unmittelbar vor Gebrauch mit dem gleichen Volumen 95%igem Alkohol versetzt) gefällt. Nach mindestens 4stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abzentrifugiert, mit 10 cm³ Wasser und dann mit drei 5 cm³-Anteilen Aceton gewaschen und mit 5 cm³ 1 mol Schwefelsäure gelöst. Nach geeigneter Verdünnung der so erhaltenen Lösung wird der Kobaltgehalt in der angegebenen Weise durch Vergleich mit einer Kobaltstandardlösung bestimmt. (Für 1 bis 100 mg Kalium wendet man doppelt so große Raummengen an Ausgangslösung und Schwefelsäure bzw. die 4fache Menge Fällungsmittel an.) Die mit bekannten Kaliummengen gefundenen Ergebnisse haben einen *mittleren Fehler von mehreren Prozenten*. Der Berechnung wird eine Zusammensetzung des Niederschlages entsprechend der Formel K₂NaCo(NO₂)₆ zugrunde gelegt.

f) *Methoden von YOSHIMATSU und von BLANCHETIÈRE und PIRLOT*. Von weiteren Vorschlägen für die *colorimetrische Bestimmung des Kobalts* im Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit seien diejenigen von YOSHIMATSU und von BLANCHETIÈRE erwähnt. YOSHIMATSU versetzt die essigsäure Kaliumlösung mit einer alkoholischen Lösung von *Dimethylglyoxim* und einer Lösung von *Natriumsulfid*, erhitzt kurze Zeit und colorimetriert die violette Lösung. Er erhält bei der Kaliumbestimmung in einigen Kubikzentimetern Blut oder Serum im Vergleich zu den Ergebnissen der ursprünglichen Methode von KRAMER und TISDALL Abweichungen von $\pm 3\%$. YOSHIMATSU und UGA haben die Methode für kleinere Kaliummengen geprüft. Verwendet wird sie von SATO und MURATA.

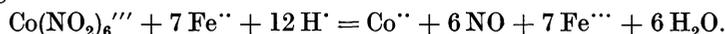
Das von BLANCHETIÈRE und PIRLOT mitgeteilte Verfahren beruht darauf, daß eine bicarbonat-alkalische Kobaltsalzlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln eine grüne Farbe annimmt, die auf die *Bildung von basischem KobaltIII-hydrocarbonat* von der Zusammensetzung Co₂(OH)₄(CO₃H)₂ zurückgeführt wird (vgl. JOB). Die für die colorimetrische Bestimmung

günstigste Kobaltkonzentration ist 0,06 bis 0,44 mg Kobalt in 1 cm³. Der Kaliumniederschlag wird zunächst mit Salzsäure eingedampft, die Lösung des Rückstandes mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt und dann mit gesättigter Kalium- oder Ammoniumhydrocarbonatlösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt; die so erhaltene Lösung soll etwa $\frac{3}{4}$ ihres Volumens an Hydrocarbonatlösung enthalten. Man vergleicht sie mit einer auf entsprechende Weise behandelten Kobaltlösung bekannten Gehaltes.

g) Methode von EMMERT. EMMERT führt die colorimetrische Kaliumbestimmung in der Weise aus, daß er die durch die Abscheidung von Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit hervorgerufene *Konzentrationsabnahme des zugesetzten Reagenses* colorimetrisch ermittelt. Das Fällungsmittel bereitet er durch Vermischen einer Lösung von 5,1666 g Natrium-KobaltIII-nitrit¹ in 40 cm³ Wasser mit einer Lösung von 27 g Natriumnitrit in 40 cm³ Wasser, Zusetzen von 6 cm³ Eisessig und Auffüllen auf 100 cm³; 1 cm³ dieser Lösung wird gleich 10 mg Kalium in Form von K₂NaCo(NO₂)₆ gesetzt. EMMERT bestimmt nach seiner Methode 0,3 bis 19 mg Kalium.

E. Gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit.

Beim Zersetzen des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites mit Schwefelsäure in Gegenwart von EisenII-sulfat wird Stickoxyd entwickelt, entsprechend folgender Gleichung:



JANDER und FABER haben einen **Apparat** konstruiert, in dem man das entwickelte Stickoxyd leicht messen kann. Er besteht für die Bestimmung von etwa 30 bis 80 mg Kaliumchlorid aus einem Rundkolben mit weitem kurzem Hals von 150 cm³ Inhalt und einem passenden Gasvolumeter mit einem Meßbereich von 120 cm³. Der 3fach durchbohrte Stopfen des Kolbens trägt ein Gasleitungsrohr für das Einleiten von Kohlendioxyd (luftfrei!), einen Tropftrichter und ein im aufsteigenden Teil gekühltes weites Gasableitungsrohr, das zum Gasvolumeter führt. Letzteres wird mit 50%iger Kalilauge beschickt. Um einen rascheren Temperaturausgleich zu erreichen, umgibt man das Gasvolumeter mit einem Wassermantel, dessen Temperatur an einem eingehängten Thermometer abzulesen ist. Für die Bestimmung von 1,5 bis 17 mg Kaliumchlorid ist ein Zersetzungskolben von etwa 70 cm³ Inhalt und ein Meßrohr von 25 cm³ Fassungsvermögen zu verwenden.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Als *Fällungsmittel* dient eine frisch hergestellte Lösung von 1,5 g Natrium-KobaltIII-nitrit (verwendet wurde sowohl ein Präparat „KAHLBAUM“ als auch ein selbst hergestelltes) in 30 cm³ kaltgesättigter Natriumchloridlösung; sie wird vor dem Gebrauch filtriert (JANDER und FABER verwenden dazu ein Membranfilter). Die Lösung zersetzt sich schon nach wenigen Stunden und wird dann unbrauchbar; wird sie gegen Luft geschützt aufbewahrt, so kann sie etwa $\frac{1}{2}$ Tag verwendet werden. Die Zersetzung des Niederschlages geschieht mit einer konzentrierten Lösung von *EisenII-sulfat* in etwa 2 n Schwefelsäure.

Fällung. Zur Erzielung eines Niederschlages von möglichst konstanter Zusammensetzung führen JANDER und FABER die Fällung in der Weise aus, daß sie bei Zimmertemperatur in 30 cm³ der Reagenslösung 1 bis 3 cm³ Kaliumlösung, entsprechend etwa 30 bis 80 mg Kaliumchlorid, eintropfen lassen unter beständiger gleichmäßiger Durchmischung der Lösung mittels eines durch einen elektrischen Motor angetriebenen Glasrührers. Nach beendeter Fällung wird noch 3 Min. gerührt. Die Fällung wird zweckmäßig im Zersetzungskolben ausgeführt, dadurch erübrigt sich das anderenfalls erforderliche Herausspülen der letzten Niederschlags-portionen aus dem Fällungsgefäß. Die Genannten filtrieren den Niederschlag danach durch ein Membranfilter oder einen Glasfiltertiegel und verwenden zum Auswaschen von Fällungsgefäß und Niederschlag gesättigte Natriumchloridlösung (etwa 30 cm³).

Bestimmung. Der Niederschlag wird wieder in den Kolben gespült und der Apparat in der oben beschriebenen Weise zusammengestellt, wobei der Rührer im Kolben bleibt (das Führungsrohr reicht in das weite Gasableitungsrohr hinein),

¹ Im Referat des Chemischen Zentralblattes steht „Kobaltnitrit“; aus der Angabe, daß 1 cm³ Lösung 10 mg K entsprechen soll, sowie auch aus der Arbeit von MORRIS und GERDEL ist jedoch zu schließen, daß es „Natrium-KobaltIII-nitrit“ heißen muß.

damit an ihm haftende Niederschlagsteilchen nicht verlorengehen. Das Tropftrichterrohr ist zuvor mit Wasser zu füllen, um toten Raum zu vermeiden. Es wird nun durch Einleiten eines raschen sauerstofffreien Kohlendioxydstromes die Luft aus dem Kolben vertrieben, dann das Gasvolumeter angeschlossen und durch den Tropftrichter die konzentriert schwefelsaure EisenII-sulfatlösung zugesetzt. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird die Umsetzung beschleunigt. Die Reaktion ist beendet, wenn die tiefbraune Farbe des als Zwischenprodukt gebildeten Stickoxyd-EisenII-sulfates verschwunden ist. Das Einleiten von Kohlendioxyd wird danach noch einige Zeit fortgesetzt. Dann kann unmittelbar das Gasvolumen zugleich mit der Temperatur des Wassermantels abgelesen werden. Nach mehrstündigem Stehen verringert sich das Volumen, vermutlich infolge Oxydation des Stickoxydes durch kleine hinzu diffundierende Mengen Sauerstoff.

Zur *Ermittlung des Umrechnungsfaktors* wird eine bekannte Kaliummenge genau nach der gegebenen Vorschrift behandelt. JANDER und FABER haben gefunden, daß 1 cm³ NO nach der Reduktion auf normale Bedingungen 0,8493 mg KCl oder 0,4454 mg K entspricht.

Bemerkungen. I. Die von JANDER und FABER gegebenen *Beleganalysen* für 42 bis 84 mg Kaliumchlorid zeigen unter sich einen *maximalen Fehler* von 0,6%. Selbst reichliche Mengen von Magnesiumsulfat haben keinen Einfluß auf das Ergebnis; ist die Lösung jedoch an Calciumsulfat gesättigt, so soll man zuvor das Calcium mit etwas Natriumcarbonat ausfällen, da anderenfalls die Werte zu hoch werden. Die Genannten verwenden das Verfahren zur Kaliumbestimmung in Düngesalzen. Bei der *Bestimmung von 1,4 bis 17 mg Kaliumchlorid* hat sich als *maximale Abweichung* zwischen gefundener und gegebener Menge etwa + 4% ergeben. — GORTIKOV und ZNAMENSKAYA haben bei der Kaliumbestimmung in Bodenauszügen festgestellt, daß die angegebene Methode rasch ausführbar und genügend genau ist, wenn die Fällungsbedingungen für die unbekannte Kaliumlösung und die Kaliumstandardlösung die gleichen sind. Die Methode wird auch von WLADIMROW empfohlen.

II. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Niederschlages ergibt sich aus den Werten von JANDER und FABER, daß aus der mit Natriumchlorid gesättigten Lösung angenähert die Verbindung $K_3Na_3[Co(NO_2)_6]_2 \cdot n H_2O$ ausfällt. Die Kaliumlösung braucht nicht besonders mit Natriumchlorid gesättigt zu werden, so lange ihr Volumen nicht mehr als $\frac{1}{10}$ des Volumens der Reagenslösung beträgt.

III. Die im Gasvolumeter verwendete 50%ige *Kalilauge* muß vor der ersten Benutzung kurze Zeit mit Stickoxyd behandelt werden, damit der gelöste Luftsauerstoff unter Bildung von NO₂ beseitigt und die Lauge mit Stickoxyd gesättigt wird. Es ist weiterhin durch einen *blinden Versuch* ohne Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit das Gasvolumen zu ermitteln, das sich mit der angewendeten Apparatur aus den Lösungen und dem Kohlendioxyd während der Dauer eines Versuches bildet. JANDER und FABER haben dafür 0,15 cm³ gefunden. Diese Korrektur ist von dem gemessenen Gasvolumen in Abzug zu bringen.

IV. Während JANDER und FABER, wie bereits erwähnt, den Niederschlag bei der Bestimmung großer Mengen von Kalium auf ein Membranfilter absaugen, benutzen sie für die *Bestimmung von 1,4 bis 17 mg Kaliumchlorid* einen kleinen dichten Porzellanfiltertiegel von etwa 3 cm³ Inhalt. Sie lassen beim Auswaschen mit gesättigter Natriumchloridlösung eine geringe Menge von dieser im Tiegel, damit die Poren der Filterplatte mit Flüssigkeit gefüllt bleiben, und bringen dann das Tiegelchen samt Inhalt zwecks Zersetzung des Niederschlages in das Rundkölbchen.

V. Man kann die Bestimmung auch auf eine *Messung von elementarem Stickstoff* zurückführen, wenn man das entwickelte Stickoxyd vor dem Auffangen im Gasvolumeter durch Überleiten über erhitztes Kupfer reduziert. Das Stickstoffvolumen entspricht innerhalb der Analysenfehlergrenzen dem zu erwartenden, d. h. es ist gleich der Hälfte des Stickoxydvolumens.

Das gasvolumetrische Bestimmungsverfahren ist auch angewendet worden von VASILIEV sowie von KRAMER und GITTLEMAN. Letztere messen jedoch den durch Umsetzung mit Harnstoff entwickelten Stickstoff, nachdem sie den Niederschlag in Natronlauge gelöst und das abgeschiedene Kobalhydroxyd abfiltriert haben.

F. Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-Schwermetall-KobaltIII-nitrit.

1. Abscheidung als Kalium-Silber-KobaltIII-nitrit.

Untersuchungen über komplexe KobaltIII-nitrite haben BURGESS und KAMM zu dem Ergebnis geführt, daß das Kalium-Silber-KobaltIII-nitrit, entsprechend etwa der Zusammensetzung $(KAg)_3Co(NO_2)_6$, noch bedeutend schwerer löslich ist als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit: noch weniger als 1 Teil Kalium in 1000000 Teilen Lösung kann damit erkannt werden. Nach der Prüfung der Anwendbarkeit dieser Fällungsreaktion für den qualitativen Nachweis von Kalium (a) haben sie auf derselben Grundlage auch eine quantitative Kaliumbestimmungsmethode (b) ausgearbeitet. Später haben BREEH und GAEBLER, ferner ISMANAJEW, ebenso ROBINSON und PUTNAM sowie TRUSZKOWSKI und ZWEMER und auch ISMAIL und HARWOOD die gleiche Reaktion zur Kaliumbestimmung verwendet (s. Bem. IV).

Eigenschaften des Kalium-Silber-KobaltIII-nitrites. Das Silberkomplexsalz bildet einen je nach den Fällungsbedingungen gelben bis orange-farbenen, mehr oder weniger fein verteilten Niederschlag, dessen Zusammensetzung mit den Fällungsbedingungen, insbesondere mit der vorhandenen Konzentration an Kalium- und Silber-Ionen, veränderlich ist (s. Bem. II). Er hat eine ausgesprochene Neigung, beim Auswaschen mit Wasser kolloidal zu werden. Die Löslichkeit steigt beträchtlich mit der Temperatur [TRUSZKOWSKI und ZWEMER (b)]. Ebenso wie das Kalium-Natrium-Komplexsalz ist auch das silberhaltige Salz in der Lösung unbeständig infolge der Zersetzlichkeit des $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ -Komplexes. Angaben über ähnliche Verbindungen anderer Kationen s. Bem. III.

Die *Arbeitsweise* von BURGESS und KAMM (b) ist die folgende:

Als **Fällungsmittel** dient eine 25%ige $Na_3Co(NO_2)_6$ -Lösung und außerdem eine höchstens 0,02 n Silbernitratlösung.

Zur **Abscheidung** des Kaliums wird die verdünnte neutrale Kaliumlösung zunächst mit einer *bekannt* überschüssigen Menge der 0,02 n Silbernitratlösung versetzt; danach wird langsam aus einer Pipette unter beständigem Umrühren Natrium-KobaltIII-nitritlösung in verhältnismäßig großem Überschuß zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird der Niederschlag in einen GOOCH-Tiegel abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen, das nicht mehr als 1 cm³ Eisessig in 500 cm³ enthält, und zwar zunächst so lange, bis das Filtrat farblos abläuft, und hierauf noch mit weiteren 100 cm³.

Titration. Der Niederschlag wird danach mit dem Tiegel zusammen in das Fällungsgefäß gebracht und durch Erhitzen mittels 0,1 n Permanganatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure wie üblich zersetzt. Nach wenigen Minuten wird der Permanganatüberschuß durch Zusatz von Oxalsäure und Titration mit Permanganatlösung bestimmt. Im Filtrat des Kalium-Silber-KobaltIII-nitrites kann nach BURGESS und KAMM auch der Überschuß an Silbersalz durch Titration mit etwa 0,02 n Natriumrhodanidlösung in Gegenwart von Eisenalaun als Indicator bestimmt werden.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. BURGESS und KAMM haben Kontrollversuche mit 0,5 bis 40 mg Kalium ausgeführt und haben dabei Fehler von — 0,5 bis + 1,2 mg Kalium erhalten (beide Grenzwerte wurden mit 40 mg K gefunden). Sie verwenden die Methode zur Kaliumbestimmung in Mineralwässern nach Ausfällen der Halogene mit Silbersalz.

II. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Niederschlages haben sie (b) für das Verhältnis $(Ag + K) : NO_2$ den Wert 1 : 1,90 anstatt des theoretischen Wertes 1 : 2 ermittelt. Bereits in der früheren Arbeit erwähnen sie, daß der Gehalt des

Niederschlag an Silber mit steigender Silber-Ionen-Konzentration der Lösung wächst und daß auch etwas Natrium mit ausgefällt wird. Entsprechend fand TANANAJEW, daß der Niederschlag offenbar neben $K_2AgCo(NO_2)_6$ und $KAg_2Co(NO_2)_6$ noch Natrium und außerdem auch Krystallwasser enthält und daß das Gewicht des Niederschlages bei kleinen Kaliumkonzentrationen zu hoch ist. Bei höheren Silberkonzentrationen besteht auch die Möglichkeit, daß Silbernitrit ausfällt (TRUSZKOWSKI und ZWEMER). Es ist daher auch bei dieser Abänderung der KobaltIII-nitritmethode unbedingt erforderlich, den Umrechnungsfaktor jeweils nach der gewählten Arbeitsweise mit bekannten Kaliummengen zu ermitteln.

III. Einfluß fremder Stoffe. Bei der Kalium-Silber-KobaltIII-nitritfällung stören wie bei der Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritfällung infolge ähnlicher Niederschlagsbildung Ammonium-, Rubidium-, Caesium-, Thallium-, Blei- und Quecksilber-Ionen; Barium-Ionen geben in größeren Konzentrationen ebenfalls eine Abscheidung mit dem Reagens, die anderen Erdalkalimetalle dagegen nicht. Die entsprechenden Lithium- und Natriumsalze sind sehr leicht löslich. Etwa vorhandene Halogen-Ionen müssen natürlich vor der Kaliumfällung durch Fällen mit Silbersalzlösung beseitigt werden. Über den Einfluß organischer Stoffe vgl. die Arbeitsweise von BREH und GAEBLER in Bem. IV b und Bem. III, S. 216.

IV. Abänderungen der Arbeitsweise.

a) TANANAJEW bestimmt das Gewicht des ausgefällten Komplexsalzes und empfiehlt diese Methode zur raschen serienweisen Bestimmung des Kaliums in Pflanzenaschen mit einer Genauigkeit von 2% (Analysendauer 2 Std.).

b) BREH und GAEBLER haben die Methode für die Bestimmung des Kaliums im Blutserum abgeändert. Die Schwerlöslichkeit des Niederschlages ermöglicht es dabei, sowohl das Veraschen des Materials (s. auch KRAMER und TISDALL, S. 188) als auch besonders das Eindampfen der Lösung nach Abscheidung des Eiweißes mittels Natriumwolframat zu sparen. Die endgültige Bestimmung des Kaliums wird mit Hilfe der colorimetrischen Kobaltrhodanidbestimmung ausgeführt.

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Als *Fällungsmittel* dient das Reagens von KRAMER und TISDALL (s. S. 186), von dem je 20 cm³ noch mit 2 cm³ 40%iger Silbernitratlösung versetzt werden; nach kräftigem Umschütteln wird filtriert. Die *Ammoniumrhodanidlösung* enthält 2% Salz in 95%igem Alkohol; sie soll stets frisch hergestellt werden. Für die *Kaliumstandardlösung* löst man 2,2276 g Kaliumsulfat auf 1 l (d. i. 1,0 mg K in 100 cm³); 5 cm³ dieser Lösung sind auf 100 cm³ zu verdünnen. Außerdem ist eine 5%ige wäßrige Silbernitratlösung erforderlich.

Zwecks *Abtrennung des Eiweißes* werden 2 cm³ Serum mit 5 cm³ Wasser und 1 cm³ 10%iger Natriumwolframatlösung und nach dem Mischen mit 1 cm³ 0,67 n Schwefelsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach Zugabe von 1 cm³ 5%iger Silbernitratlösung wird nochmals durchgeschüttelt und nach 15 Min. langem Stehen kräftig zentrifugiert. Durch Filtration durch ein sehr kleines aschefreies Filter oder mittels einer Pipette werden Lösung und Niederschlag getrennt.

Abscheidung. Zu 5 cm³ des Filtrates bzw. der Kaliumvergleichslösung (entsprechend etwa 0,25 mg Kalium) werden 2 cm³ Fällungsmittel gegeben. Nach 2stündigem Stehen wird 15 Min. mit 1200 Umdrehungen/Min. zentrifugiert und der Niederschlag in gleicher Weise mit Wasser von dem überschüssigen Reagens befreit wie in der ursprünglichen Methode von KRAMER und TISDALL (s. S. 186). Bei der Bestimmung reiner Kaliumlösungen ist es zweckmäßig, die Lösung vor der Fällung ein wenig zu erwärmen, da der Niederschlag anderenfalls bei der Fällung von mehr als 0,15 mg Kalium infolge zu rascher Abscheidung sehr fein verteilt ist. Wegen der Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur darf jedoch erst nach vollständigem Abkühlen zentrifugiert werden (TRUSZKOWSKI und ZWEMER; s. auch Bem. II).

Bestimmung. Der von dem letzten Washwasser befreite Niederschlag wird mit 1 cm³ verdünnter Salpetersäure [20 cm³ konzentrierte Säure (D 1,42) auf

100 cm³] vorsichtig zum Sieden erhitzt; sobald das Sieden beginnt, wird die Flamme beseitigt und die Auflösung durch gelindes Umschütteln vervollständigt (20 bis 30 Sek.). Nach dem Abkühlen füllt man die Lösung mit der alkoholischen Ammoniumrhodanidlösung bis zu einer am Zentrifugenröhrchen befindlichen 8 cm³-Marke auf und colorimetriert je 3 cm³ der Lösung. Aus der gefundenen Farbstärke erhält man die Kaliummenge an Hand einer empirisch mit bekannten Kaliummengen ermittelten Kurve, da sich die Färbung nicht ganz genau proportional der Kaliummenge ändert.

Bemerkungen. I. BREH und GAEBLER haben nach dieser Methode 0,15 bis 0,4 mg Kalium bestimmt. Sie haben dabei zu Serum zugesetzte bekannte Kaliummengen bis auf einen maximalen Fehler von etwa 4% (in einem Fall auch 7,5%) genau wieder erhalten. Gegenüber der ursprünglichen KRAMER-TISDALLSchen Methode, angewendet auf den Veraschungsrückstand, ergaben sich bei der Bestimmung von etwa 0,2 mg Kalium Überwerte von 0,5 bis 10%.

II. Zur *Bestimmung noch kleinerer Kaliummengen* ist anstatt der Rhodanidmethode besser die empfindlichere colorimetrische Bestimmung des Nitrites mit dem Reagens von GRIESS-ILOSVAY anzuwenden [s. S. 200; vgl. auch ROBINSON und PUTNAM unter c)]. In diesem Sinne haben TRUSZKOWSKI und ZWEMER die Methode von BREH und GAEBLER nach eingehender Prüfung der einzelnen Arbeitsbedingungen etwas abgeändert. Sie fällen 5 cm³ einer 0,01 bis 0,1 mg Kalium enthaltenden Lösung mit 2 cm³ eines frisch bereiteten Reagenses, das nur 1 cm³ der Silberlösung auf 20 cm³ Kobaltreagens enthält. Nach 1stündigem Stehen der bei 20° erhaltenen Fällung wird diese zur Vervollständigung der Abscheidung über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Die weitere Behandlung des Niederschlages geschieht im wesentlichen wie bei BREH und GAEBLER bzw. hinsichtlich der colorimetrischen Bestimmung wie bei TAYLOR (s. S. 201).

c) ROBINSON und PUTNAM haben die Kalium-Silber-KobaltIII-nitritmethode in Verbindung mit der colorimetrischen Nitritbestimmung nach GRIESS-ILOSVAY zur *Bestimmung von Kaliummengen bis zu 2 γ in einem Kubikzentimeter Lösung* verwendet. Sie bestimmten auf diese Weise unmittelbar den Kaliumgehalt in natürlichen Wässern.

Arbeitsvorschrift. Zur Herstellung des *Fällungsmittels* werden 25 g Natrium-KobaltIII-nitrit in 150 cm³ Natriumnitritlösung, die 50 g Natriumnitrit enthält, gelöst; danach fügt man unter Umrühren 5 cm³ Silbernitratlösung, enthaltend 2,0 g Silbernitrat, hinzu. Die Lösung wird dann auf 200 cm³ verdünnt und mit 2 cm³ Eisessig versetzt. Nach 5 Min. langem Durchleiten von Luft bleibt sie 12 Std. bei 4 bis 6° stehen und wird dann filtriert. Das Reagens soll bei 4 bis 6° aufbewahrt und mindestens alle 2 Wochen frisch hergestellt werden. Vor Gebrauch wird der erforderliche Anteil durch Zentrifugieren von etwa abgeschiedenen Niederschlags-
teilen getrennt.

Abscheidung und Bestimmung. 1 cm³ chloridfreie Kaliumlösung wird mit 1 cm³ Fällungsmittel versetzt und der Niederschlag nach 3stündigem Stehen mit 3000 Umdrehungen/Min. 15 Min. lang zentrifugiert. Nach sorgfältigem Abhebern der Lösung wird der Niederschlag 1mal mit 5 cm³ Wasser, 1mal mit 5 cm³ 60%igem Aceton und mehrmals mit je 5 cm³ 99,5%igem Aceton ausgewaschen; dabei wird jeweils 5 bis 10 Min. lang zentrifugiert. Man löst den Niederschlag in 1 cm³ 0,1 n Natronlauge unter Eintauchen des Röhrchens in heißes Wasser (10 bis 15 Min.) und bestimmt die vorhandene Menge Nitrit mit Hilfe des Reagenses von GRIESS-ILOSVAY (s. S. 200). Der Farbvergleich ist auszuführen gegen Kaliumsulfatlösungen bekannten Gehaltes, die auf gleiche Weise behandelt worden sind.

Bemerkungen. I. *Genauigkeit.* ROBINSON und PUTNAM haben mit dieser Arbeitsweise bei Zimmertemperatur und 5,0 γ Kalium/cm³ keine Fällung mehr erhalten; bei 10 γ Kalium hat sich der maximale Fehler zu etwa ± 10% und bei

50 und 100 γ zu etwa $\pm 3\%$ ergeben. Bei einer Fällungstemperatur von 0° kommt 1 γ Kalium/cm³ nicht mehr zur Abscheidung; die Genauigkeit für 2,0 und 5,0 γ Kalium beträgt ± 5 bis 6%. Entsprechend sind auch für größere Mengen die Fehler um einige Prozente geringer als bei Zimmertemperatur. Bei 0° ist die Fällung innerhalb 2 Std. vollständig. Ein Zusatz von Alkohol oder Aceton vergrößert die Empfindlichkeit des Reagenses nicht.

II. Die *Zusammensetzung des Niederschlages* wird am besten wiedergegeben durch die Formel $K_{1,35}Ag_{1,65}Co(NO_2)_6$. Wegen der Abhängigkeit dieser Zusammensetzung von der bei der Fällung vorhandenen Silbersalzkonzentration (s. S. 213, Bem. II) ist beim Arbeiten mit Chlor-Ionen enthaltender Kaliumlösung darauf zu achten, daß die nach der Chlor-Ionen-Fällung noch vorhandene Silber-Ionen-Konzentration auch in der Kaliumvergleichslösung vorhanden sein muß.

III. Die *Waschflüssigkeit* — Aceton oder Alkohol — muß vor der Verwendung mit Silbernitrat geprüft werden. Sie soll außerdem in der Waschflasche nicht mit Gummi in Berührung kommen, da die dadurch veranlaßte Verunreinigung mit organischen Stoffen zur Reduktion des im Niederschlag vorhandenen Silber-Ions führen kann.

IV. Bei der *Kaliumbestimmung in natürlich vorkommendem Wasser* kann eine reine Kaliumlösung als Vergleichslösung verwendet werden, wenn das Wasser sehr weich ist; ist es jedoch hart, dann ist bei genauen Bestimmungen mit einem synthetischen Wasser etwa gleicher Härte zu arbeiten. Bei einem Kaliumgehalt von weniger als 2 γ Kalium/cm³ muß das Wasser nach Zugabe von Essigsäure eingengt werden; im übrigen ist nur auf Abwesenheit von Chlor- und Ammonium-Ionen zu achten. Die zur Fällung des Kaliums dienende Lösung kann etwa 0,55% Silbernitrat und 0,6% Essigsäure (entsprechend einer Konzentration von 0,1 n) enthalten.

d) Eine besondere *maßanalytische* Ausführungsform haben ISMAIL und HARWOOD für die *Bestimmung von 0,15 bis 2,0 mg Kalium* ausgearbeitet. Zur Erzeugung eines hinreichend groben, leicht abtrennbaren Niederschlages fällen sie in acetonhaltiger Lösung. Danach bestimmen sie entweder den Silbergehalt des Niederschlages durch Titration mit Rhodanidlösung oder den Nitritgehalt durch Titration mit CerIV-sulfatlösung.

Arbeitsvorschrift. Abscheidung. 2 cm³ einer — von Halogen-Ionen freien — Lösung, die 0,15 bis 2,0 mg Kalium enthalten sollen, werden im Zentrifugenrohr mit 1 Tropfen Eisessig angesäuert und mittels eines dünnen Glasstabes mit 1 cm³ 0,7%iger Silbernitratlösung vermischt. Nachdem noch 1 cm³ 80%iges Aceton allmählich unter dauerndem Umrühren zugefügt worden ist, wird das Kalium aus der 5 Min. in Eis gekühlten Lösung durch tropfenweise Zugabe von 1 cm³ einer frisch bereiteten und ebenfalls 5 Min. in Eis gekühlten 25%igen Natrium-KobaltIII-nitritlösung ausgefällt. Nach jedem Zusatz von Fällungsmittel soll die Lösung umgerührt werden. Mit dem letzten Anteil von 0,1 cm³ Fällungsmittel wird der Glasstab abgespült. Das Fällungsgefäß bleibt dann 2 Std. bei 0° stehen. Durch 3 Min. langes Zentrifugieren mit 3000 Umdrehungen/Min., Dekantieren der Lösung und Auslaufenlassen der letzten Anteile unter Umkehren des Röhrchens wird der Niederschlag abgetrennt. Der obere Teil des Röhrchens wird mit etwas Filtrierpapier ausgewischt. Das erste Auswaschen geschieht mit 3 cm³ 50%igem Aceton, und zwar so, daß der Niederschlag möglichst wenig aufgewirbelt wird. Nachdem die Lösung in gleicher Weise wie oben abgetrennt worden ist, soll der Niederschlag noch 3mal mit je 5 cm³ 80%igem Aceton in der Weise gewaschen werden, daß er jedesmal mit 3 cm³ mittels des Glasstabes gut verrührt und dieser danach mit 2 cm³ Aceton abgespült wird.

Bestimmung. Für die *Silbertitration* löst man den Niederschlag in 4 cm³ verdünnter Salpetersäure (1 : 4), indem man so lange im Wasserbad erhitzt, bis alle Stickoxyde entwichen sind. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 0,5 cm³ Eisen-

alaunlösung und titriert mit 0,01 n Ammoniumrhodanidlösung aus (5 cm³-Mikrobürette mit Teilstrichen für 0,01 cm³). 1 cm³ 0,01 n Rhodanidlösung = 0,4878 mg K.

Die *Nitrittitration* führen ISMAIL und HARWOOD nach den Angaben von BENNETT und HARWOOD mit CerIV-sulfatlösung unter Verwendung von Erioglaucin als Indicator aus. Zur vollständigen Beseitigung der Acetonreste muß der Niederschlag dabei zusätzlich mit 5 cm³ reinem Aceton (in der oben angegebenen Weise) und mit 3 cm³ reinem Äther gewaschen werden. Auch im letzten Fall wird der Niederschlag vollständig aufgewirbelt; man zentrifugiert danach 1 Min., dekantiert und läßt den restlichen Äther verdunsten. Dann gibt man einen Überschuß von 0,02 n CerIV-sulfatlösung sowie 2 cm³ 2 n Schwefelsäure hinzu und setzt das Röhrchen bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages in ein siedendes Wasserbad. Die so erhaltene Lösung wird in einen kleinen ERLÉNMEYER-Kolben gegeben — unter Nachspülen mit wenig 2 n Schwefelsäure —, nochmals aufgekocht, abgekühlt, mit einem Überschuß von 0,02 n EisenII-ammoniumsulfatlösung und etwas 0,1%iger wäßriger Erioglaucinlösung versetzt und mit 0,02 n CerIV-sulfatlösung titriert. 1 cm³ 0,02 n CerIV-sulfatlösung = 0,1087 mg K.

Bemerkungen. I. *Genauigkeit und Anwendungsbereich.* Für 0,15 bis 2,00 mg Kalium haben ISMAIL und HARWOOD für reine Kaliumnitratlösungen bekannten Gehaltes eine recht beachtliche Genauigkeit erreicht. Die Fehler liegen bei der Silbertitration im allgemeinen unter 1% und steigen nur selten darüber hinaus; sie sind meist positiv. Der angegebene empirisch ermittelte Faktor ist dabei unabhängig von der Kaliummenge. Für 0,1 mg und weniger Kalium ist die Nitrittitration zweckmäßiger, mit deren Hilfe für 0,900 bis 0,100 mg K bei Verwendung von 0,02 n CerIV-salzlösung größte Abweichungen von 1 γ K gefunden worden sind, während mit 0,01 n Lösung auch noch 50 und 30 γ K mit einem Fehler $< 1 \gamma$ und 20 bzw. 10 γ mit höchstens +4 γ Abweichung bestimmt werden konnten. Für diese kleinsten Mengen ist die colorimetrische Nitritbestimmung vorzuziehen (vgl. ROBINSON und PUTNAM). Nach ISMAIL und HARWOOD hat sich die angegebene Methode bereits in der Hand anderer Benutzer als sehr befriedigend erwiesen.

II. Die *Zusammensetzung des Niederschlages* liegt auch hier zwischen $KAg_2Co(NO_2)_6$ und $K_2AgCo(NO_2)_6$.

III. *Einfluß fremder Ionen.* ISMAIL und HARWOOD haben den Einfluß der bei der Kaliumbestimmung in Bodenlösungen in Frage kommenden Fremdstoffe geprüft und dabei gefunden, daß 0,050 bis 0,200 mg K auf -2 bis $+4 \gamma$ genau bestimmt werden können, wenn zugleich nebeneinander je das Fünffache der Kaliummenge an Calcium, Magnesium, Mangan, Eisen (2wertig), Aluminium und Phosphorpentoxyd zugegen ist.

2. Abscheidung als Kalium-Blei-KobaltIII-nitrit.

SSERGEJENKO und TANANAJEW haben versucht, Kalium als Kalium-Blei-KobaltIII-nitrit abzuscheiden, das in Form eines citronengelben Niederschlages ausfällt, wenn die Kaliumlösung bei der Fällung mit Natrium-KobaltIII-nitrit Blei-Ionen enthält. TANANAJEW hat dabei beobachtet, daß der Niederschlag nicht der einfachen Formel $KPbCo(NO_2)_6$ entspricht, sondern daß er offenbar auch Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit enthält. Die Zusammensetzung ist auch in diesem Falle abhängig von der vorhandenen Kaliumkonzentration, so daß ein empirischer Umrechnungsfaktor erforderlich ist. Bei längerem Erhitzen auf 120° tritt Zersetzung des Salzes ein (SSERGEJENKO). Das Kalium-Blei-KobaltIII-nitrit ist nach BURGESS und KAMM schwerer löslich als das Kalium-Natriumsalz, jedoch leichter löslich als das unter 1. besprochene Kalium-Silbersalz (vgl. auch ISMAIL und HARWOOD). Entsprechend zeigen auch die Ammonium-, Rubidium-, Caesium- und Thallium-Bleisalze eine größere Löslichkeit als die Silbersalze, jedoch eine kleinere als die entsprechenden Alkali-KobaltIII-nitrite.

Das *Fällungsmittel* für die quantitative Abscheidung des Kaliums wird hergestellt durch Zusatz von Essigsäure zu einem Gemisch von Natriumnitrit, Bleinitrat und Kobaltnitrat. Die Bestimmung des Niederschlages kann in gleicher Weise wie die des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrites durch Titration des Nitrites mit Kaliumpermanganat erfolgen (s. auch TOVARNITZKI und SSERGEJENKO), wobei zu beachten ist, daß auch hier die 1 cm³ 0,1 n Permanganatlösung entsprechende Kaliummenge abhängig ist von der Art der Auflösung des

Niederschlag (vgl. S. 184f.), d. h. davon, ob er mit Wasser, Natronlauge oder direkt mit Permanganat zersetzt worden ist [SSERGEJENKO (a)].

Wird bei der Bereitung des Fällungsmittels *keine Essigsäure* zugesetzt und damit das Kobalt-Ion nicht oxydiert, so fällt aus der Kaliumlösung ein dunkelgrüner Niederschlag von Kalium-Blei-KobaltIII-nitrit aus. Näheres s. S. 244.

Literatur.

ADIE, R. H. u. T. B. WOOD: (a) Pr. chem. Soc. **16**, 17 (1900); durch C. **71 I**, 572 (1900); (b) Soc. **77**, 1076 (1900). — AHO, V.: Suomen Kemistilehti **9 A**, 135 (1936); durch C. **108 I**, 2437 (1937). — ALTEN, F. u. H. WEILAND: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **A 34**, 108 (1934). — ALTEN, F., H. WEILAND u. B. KURMIES: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **A 32**, 171 (1933). — ANTIPOW-KARATAJEW, I. N. u. A. M. MIASNIKOWA: Pr. Leningrad Dept. Inst. Fert. **17**, 69 (1933); durch Brit. chem. Abstr. **1933 A**, 922. — ARRHENIUS, O. u. H. RIEHM: Medd. Nobelinst. **6**, Nr 14, 1 (1926); durch C. **97 II**, 469 (1926). — AUSTERWEIL u. LEMAY: Bl. [4] **49**, 1541 (1931). — AUTHENRIETH, W. u. R. BERNHEIM: H. **37**, 29 (1902); durch C. **74 I**, 61 (1903).

BEHRENS, W. U.: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **A 24**, 289 (1932). — BENEDETTI-PIGHLER, A. A.: Fr. **64**, 409 (1924). — BENNETT, A. H.: Analyst **41**, 165 (1916). — BENNETT, H. u. H. F. HARWOOD: Analyst **60**, 677 (1935). — BILMANN, E.: Fr. **39**, 284 (1900). — BLANCHETIÈRE, A. u. J. M. PIRLOT: C. r. Soc. Biol. **101**, 853 (1929); durch C. **101 I**, 2597 (1930) und Ann. Chim. anal. [3] **11**, 333 (1929). — BONNEAU, L.: Bl. [4] **45**, 798 (1929). — BOUCHER, L. LE: An. Españ. **23**, 540 (1925); durch C. **97 I**, 2608 (1926). — BOWSER, L. T.: (a) Ind. eng. Chem. **1**, 791 (1909); durch C. **81 I**, 1990 (1910); (b) Am. Soc. **33**, 1566 (1911); (c) Am. Soc. **33**, 1752 (1911); (d) U. S. Dept. Agric., Bur. of Chem., Bl. **152**, 45 (1912); durch KRAMER a. a. O. — BREH, F. u. O. H. GAEBLER: J. biol. Chem. **87**, 81 (1930). — BRIGGS, A. P.: J. biol. Chem. **57**, 351 (1923). — BURGESS, L. L. u. O. KAMM: (a) Am. Soc. **34**, 652 (1912); (b) Univ. Illinois Bl. **10**, Nr 36 (1913); durch C. **86 I**, 398 (1915).

CHRISTENSEN, H. R. u. N. FEILBERG: L. V. St. **97**, 27 (1921). — CLAUSEN, S. W.: J. biol. Chem. **36**, 479 (1918); durch C. **90 II**, 651 (1919). — CLERFEY, E.: Bl. Soc. chim. Belg. **31**, 417 (1922); durch C. **94 IV**, 314 (1923). — CRASU, V. u. V. MANOLE: Bl. Soc. România **15**, 129 (1933); durch C. **105 II**, 476 (1934) u. Brit. chem. Abstr. **1934 A**, 745. — CULLEN, G. E. u. W. E. WILKINS: J. biol. Chem. **102**, 403 (1933). — CUMBERS, C. F. u. J. B. M. COPPOCK: J. Soc. chem. Ind. **56**, 405 T (1937); durch C. **109 I**, 4085 (1938). — CUNNINGHAM, M. u. F. M. PERKIN: Soc. **95**, 1562 (1909); durch C. **80 II**, 1967 (1909). — CUNY, L.: J. Pharm. Chim. [8] **16** (124), 55 (1932); durch C. **104 I**, 269 (1933).

DELAVILLE, M.: C. r. Soc. Biol. **101**, 1082 (1929); durch C. **101 I**, 2927 (1930). — DELAVILLE, M. u. P. CARLIER: C. r. **182**, 701 (1926). — DENNET, J. H.: Malayan agric. J. **17**, 341 (1929); durch C. **101 I**, 887 (1930) u. Chem. Abstr. **24**, 1314 (1930). — DIRKS, B. u. F. SCHEFFER: s. SELKE a. a. O. — DISSANOW, G. K.: Chem. J. Ser. A **7**, (69), 681 (1937); durch C. **108 II**, 110 (1937). — DODD, A. H.: J. agric. Sci. **14**, 138 (1924); durch C. **95 II**, 231 (1924). — DOISY u. BELL: s. BRIGGS. — DONNAN, F. G.: Analyst **51**, 453 (1926). — DREGUSS, M.: Bio. Z. **233**, 375 (1931). — DRUSHEL, W. A.: (a) Am. J. Sci. [4] **24**, 433 (1907); übersetzt in Z. anorg. Ch. **56**, 223 (1907); (b) Am. J. Sci. [4] **26**, 329 (1908); übersetzt in Z. anorg. Ch. **59**, 97 (1908); (c) Am. J. Sci. [4] **26**, 555 (1908); übersetzt in Z. anorg. Ch. **61**, 137 (1909). — DURUPT, A. u. A. SCHLESINGER: Bl. Soc. Chim. biol. **13**, 700 (1931); durch C. **102 II**, 2764 (1931).

EHRENBERG, R.: (a) Bio. Z. **197**, 467 (1928); (b) Mikrochemie, PREGL-Festschr., S. 61. 1929. — EMMERT, E. M.: J. Assoc. offic. agric. Chem. **14**, 573 (1931); durch C. **103 II**, 1206 (1932). — ERNST, E. u. I. BARASITS: Bio. Z. **209**, 438 (1929).

FISCHER, H.: L. V. St. **85**, 139 (1914). — FISKE, C. H. u. G. LITARCEK: J. biol. Chem. **67**, XVI (1926). — FRESINIUS, L. u. M. FROMMES: Fr. **86**, 182 (1931).

GALIMBERTI, L.: Atti II. Congr. naz. Chim. pura applic. Palermo **1926**, 1396; durch C. **99 II**, 589 (1928). — GAROLA, C. V. u. V. BRAUN: Ann. Falsific. **10**, 572 (1917); durch C. **89 I**, 1188 (1918). — GERSCHMAN, R. u. A. D. MARENZI: An. Farm. Biochim. **2**, 194 (1931); durch C. **103 I**, 2211 (1932). — GIESEKING, J. E. u. H. J. SNIDER: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 232 (1937). — GILBERT, K.: Diss. Tübingen 1898; durch Fr. **38**, 184 (1899). — GISIGER, L.: L. V. St. **123**, 209 (1935). — GORTIKOV, V. M. u. L. A. ZNAMENSKAYA: Pr. Leningrad Dept. Inst. Fert. **17**, 57 (1933); durch Brit. chem. Abstr. **1933 B**, 758. — GRIFFON, M. H. u. A. BERNARD: J. Pharm. Chim. [8] **12**, 118 (1930); durch Brit. chem. Abstr. **1930 A**, 1132. — GRIGORJEW, P. N.: Sprechsaal **66**, 162 (1933); durch C. **104 I**, 3766 (1933). — GRIGORJEW, P. N. u. S. S. KOROL: J. chem. Ind. **8**, 68 (1931); durch C. **102 II**, 279 (1931).

HALLIK, O.: Keem. Teated **2**, 7 (1934); durch C. **106 II**, 2724 (1935). — HAMBURGER, H. J.: (a) Bio. Z. **71**, 415 (1915); (b) R. **35**, 225 (1916); durch C. **87 I**, 1269 (1916); (c) Bio. Z. **74**, 414 (1916); (d) Fr. **56**, 95 (1917). — HAMID, M. A.: Analyst **51**, 450 (1926). — HARRIS, H. C.: Soil Sci. **40**, 301 (1935); durch C. **107 II**, 1051 (1936) u. Brit. chem. Abstr. **1935 A**, 1157. — HERZNER, R. H.: Bio. Z. **237**, 129 (1931). — HIBBARD, P. L.: Ind. eng. Chem. **9**, 504 (1917). — HIBBARD, P. L. u. P. R. STOUT: J. Assoc. offic. agric. Chem. **16**, 137 (1933). — HOFFMAN, W. S.

u. H. R. D. JACOBS: J. Labor. clin. Med. **19**, 633 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 3127 (1934). — HOLZAPFEL, C. R.: Onderstepoort J. Vet. Sci. **2**, 115 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 4444 (1934). — HORN VAN DEN BOS, J. L. M. VAN DER: Chem. Weekbl. **10**, 182 (1913). — HUBBARD, R. S.: J. biol. Chem. **100**, 557 (1933). — HUBERT, P.: Bl. Soc. Mulhouse **88**, 500 (1922); durch C. **94 II**, 663 (1923).

LOS VAY, L.: Bl. Soc. chim. Paris [3] **2**, 347 (1889). — IN, KINEI: J. chos. med. Assoc. **23**, 1844 (1933); durch Chem. Abstr. **28**, 2743 (1934). — ISMAIL, A. M. u. H. F. HARWOOD: Analyst **62**, 443 (1937).

JACOBS, H. R. D. u. W. S. HOFFMAN: J. biol. Chem. **93**, 685 (1931). — JANDER, G.: Angew. Ch. **41**, 608 (1928). — JANDER, G. u. H. FABER: (a) Z. anorg. Ch. **173**, 225 (1928); (b) **181**, 189 (1929). — JENDRASSIK, L. u. E. FALCSIK-SZABÓ: Bio. Z. **261**, 110 (1933). — JENDRASSIK, L. u. T. PETRÁS: Bio. Z. **226**, 381 (1930). — JENDRASSIK, L. u. A. POLGÁR: Fr. **107**, 417 (1936). — JENDRASSIK, L. u. J. SZÉL: Bio. Z. **267**, 124 (1933). — JENDRASSIK, L. u. F. TAKÁCS: Bio. Z. **274**, 194 (1934); durch C. **106 I**, 936 (1935). — JOB, A.: C. r. **127**, 100 (1898).

KATAKOUSINOS, S. u. A. PAPADIMITRIOU: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A **26**, 166 (1932). — KAUFFMAN, H. L.: Chemist-Analyst **19**, 11 (1930); durch C. **101 II**, 1887 (1930). — KAWÉ, A.: (a) Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **43**, 69 (1936); (b) Fr. **115**, 385 (1938/39). — KENNY, W. R. u. J. B. HESTER: J. Am. Soc. Agron. **28**, 682 (1936); durch C. **107 II**, 4030 (1936). — KERR, S. E.: J. biol. Chem. **67**, 689 (1926). — KHOR, T. T.: (a) Ann. Falsific. **26**, 217 (1933) u. Ann. Chim. anal. **15**, 385 (1933); (b) Ann. Chim. anal. **15**, 340 (1933). — KIMURA, J. u. H. CHIBA: J. Sci. Soil Manure **10**, 429 (1936); durch C. **108 I**, 2415 (1937). — KONINCK, L. L. DE: Fr. **20**, 390 (1881). — KOSMAN, O. M.: Chem. J. Ser. B **6**, 362 (1933); durch Brit. chem. Abstr. **1933**, A 798. — KRAMER, B.: J. biol. Chem. **41**, 263 (1920). — KRAMER, B. u. I. GITTLEMAN: Pr. Soc. exp. Biol. Med. **24**, 241 (1926); durch Fr. **74**, 160 (1928). — KRAMER, B. u. F. F. TISDALL: (a) J. biol. Chem. **46**, 339 (1921); (b) **48**, 223 (1921). — KRÜGEL, C. u. A. RETTER: Fr. **96**, 314 (1934). — KUISEL, H. F.: Helv. **18**, 896 (1935).

LEBERMANN, F.: (a) Klin. Wchschr. **3**, 1632 (1924); durch C. **95 II**, 1966 (1924); (b) Bio. Z. **150**, 548 (1924). — LEENT, F. H. VAN: Fr. **40**, 569 (1901). — LEIMBACH, G.: Kali **18**, 18 (1924); durch C. **95 I**, 1695 (1924). — LEPPER, W.: Fr. **108**, 1 (1937). — LEULIER, A.: Bl. Soc. Chim. biol. **15**, 158 (1933); durch C. **104 II**, 1901. — LEULIER, A., L. VELLUZ u. H. GRIFFON: Bl. Soc. Chim. biol. **10**, 891 (1928); durch C. **101 I**, 3580 (1930). — LEWIS, A. H. u. F. B. MARMON: J. Soc. chem. Ind. **52**, 177 T (1933). — LEWITZKI, A. J. u. A. A. LESSJUKOWA: Chem. social. Agric. **1934**, 57; durch C. **105 II**, 3993 (1934). — LOHSE, H. W.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 272 (1935). — LOMBARD, M.: Bl. [4] **13**, 304 (1913). — LÜNING, O. u. H. HAUTOG: Z. Lebensm. **49**, 1 (1925).

MACALLUM, A. B.: Arch. Néerland. Physiol. **7**, 304 (1922); durch C. **94 IV**, 281 (1923). — MCBAIN, J. W. u. P. J. VAN RYSELBERGE: Am. Soc. **52**, 2336 (1930). — MCDUGALL, F. H.: Am. Soc. **34**, 1684 (1912). — MALAN, A. I. u. G. W. B. VAN DER LINGEN: Union S. Africa Dept. Agric. Rep. **17**, Pt. 2, 443 (1931); durch Chem. Abstr. **27**, 5358 (1933). — MALJAROW, K. L. u. V. B. MATZKEWITSCH: Betriebslab. **3**, 705 (1934); durch Fr. **103**, 42 (1935). — MARENZI, A. D. u. R. GERSCHMAN: (a) Bl. biol. pharm. **18**, 315 (1932); durch Brit. chem. Abstr. **1933 A**, 81; (b) An. Farm. Biochim. **3**, 107 (1932); durch C. **104 I**, 1660 (1933). — MAW, C. B. u. K. R. MILLER: Pr. Utah Acad. Sci. **8**, 61 (1921); durch Chem. Abstr. **26**, 4007 (1932). — MAZZA, F. P. u. A. ROSSI: Arch. Sci. biol. **13**, 466 (1929); durch C. **102 I**, 653 (1931). — MIETHKE, M. u. H. FINZENHAGEN: Milchw. Forsch. **16**, 426 (1934). — MILLER, C. C. u. F. TRAVES: Soc. **1936**, 1390. — MILNE, G. G.: J. agric. Sci. **19**, 541 (1929); durch C. **100 II**, 2094 (1929). — MITSCHERLICH, E. A., K. CELICHOWSKI u. H. FISCHER: L. V. St. **76**, 139 (1912). — MITSCHERLICH, E. A. u. H. FISCHER: L. V. St. **78**, 75 (1912). — MORGULIS, S. u. A. PERLEY: J. biol. Chem. **77**, 647 (1928); durch C. **99 II**, 1130 (1928). — MORRIS, R. L.: Analyst **48**, 250 (1923). — MORRIS, V. H. u. R. W. GERDEL: Plant Physiol. **8**, 315 (1933); durch C. **104 II**, 915 (1933).

NÉMEC, A. u. J. LANÍK: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A **37**, 257 (1935). — NOWAK, H.: Przemysl Chem. **18**, 509 (1934); durch Brit. chem. Abstr. **1935 A**, 185.

OLIVIER, V.: Internat. Sugar J. **37**, 75 (1934); durch Brit. chem. Abstr. **1935 B**, 328.

PENG, CHIEN: (a) Science (China) **17**, 542 (1933); durch Chem. Abstr. **27**, 3419 (1933); (b) Trans. Sci. Soc. China **8**, Nr 2 (1934); Pr. internat. Soc. Soil Sci. **10**, 105 (1935); durch Brit. chem. Abstr. **1935 B**, 966. — PINCUSSSEN, L.: Mikromethodik. Leipzig 1930. — PIPER, C. S.: (a) J. Soc. chem. Ind. **53**, 392 T (1934); (b) **54**, 157 T (1935). — PRICHODKO, G. W.: Chem. J. Ser. B **5**, 99 (1932); durch C. **104 I**, 464 (1933).

RAPPAPORT, F.: Klin. Wchschr. **12**, 1774 (1933). — RAUCH, A.: Fr. **98**, 385 (1934). — REMY, E.: Ar. **269**, 678 (1931). — RIEHM, H.: (a) Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A **39**, 28 (1935); (b) **39**, 309 (1935). — ROBINSON, R. J. u. G. L. PUTNAM: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 211 (1936). — RODGERS, D. P.: Chemist-Analyst **1922**, 5; durch C. **94 II**, 74 (1923). — RONA, P., F. HAUROWITZ u. H. PETOW: Bio. Z. **149**, 392 (1924). — ROSANOW, S. N. u. W. A. KASARINOWA: Fr. **96**, 26 (1934). — ROTTER, G.: Diss. Königsberg i. Pr. 1916; durch Fr. **63**, 163 (1923). — RUYTER DE WILDT, J. C. DE u. P. DEKKER: C. r. XI. Congr. internat.

Pharm. 2, 685 (1913); durch VÜRTHEIM a. a. O. — RYSSELBERGE, P. J. VAN: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 3 (1931).

SALGADO, M. L. M.: Soil Sci. 37, 39 (1934); durch Fr. 110, 145 (1937). — SATO, M. u. K. MURATA: Bl. agric. chem. Soc. Japan 13, 34 (1937); durch C. 108 II, 886 (1937). — SCHARRER, K. u. H. SCHORSTEIN: L. V. St. 123, 227 (1935). — SCHUBERT, M. P.: Am. Soc. 53, 3851 (1931). — SCHUELER, J. E. u. R. P. THOMAS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 5, 163 (1933). — SELKE, W.: L. V. St. 114, 321 (1933). — SHEDD, O. M.: (a) Ind. eng. Chem. 1, 302 (1909); durch C. 80 II, 1774 (1909); (b) Ind. eng. Chem. 2, 379 (1910); durch C. 81 II, 1779 (1910). — SHERRILL, E.: Ind. eng. Chem. 13, 227 (1921). — SIDERIS, C. P.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 9, 145 (1937). — SOBEL, A. E. u. B. KRAMER: J. biol. Chem. 100, 561 (1933). — SSERGEJENKO, P. S.: (a) Ukrain. chem. J. 5, 113 (1930); durch C. 101 II, 1579 (1930) u. Chem. Abstr. 24, 5663 (1930); (b) Ukrain. chem. J. 7, wissenschaft. Teil 36 (1932); durch C. 104 I, 3983 (1933) u. Brit. chem. Abstr. 1933 A, 42. — STEENKAMP, J. L.: J. S. African chem. Inst. 13, 64 (1930); durch C. 101 II, 3838 (1930). — STEFFEN, F.: Schweiz. med. Wchschr. 62, 13 (1932); durch Chem. Abstr. 26, 4368 (1932). — STRECKER, W. u. A. JUNGCK: Fr. 63, 161 (1923). — SUCHTELEN, F. H. H. VAN u. A. ITANO: Am. Soc. 36, 1793 (1914). — SUNAWALA, S. D. u. K. R. KRISHNASWAMI: J. Indian Inst. Sci. 17 A, 105 (1934); durch C. 106 I, 1276 (1935).

TANANAJEW, I.: Wissensch. Nachr. Zucker-Ind. 11, 69 (1931); durch C. 102 II, 1885 (1931). — TAYLOR, F. H. L.: J. biol. Chem. 87, 27 (1930). — TERLIKOWSKI, F. u. S. SOZAŃSKI: Roczniki Nauk rolniczych i lesnych 37, 1 (1936); durch C. 107 II, 2431 (1936). — THRUN, W. E.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 5, 79 (1933). — THÜRMER, A.: Ch. Z. 100, 974 (1928). — TISCHER, J.: (a) Bio. Z. 238, 148 (1931); (b) Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A 33, 335 (1934). — TISDALL, F. F. u. B. KRAMER: J. biol. Chem. 48, 1 (1921). — TÓMASSON, H.: Bio. Z. 195, 475 (1928). — TOVARNITZKI, V. I. u. P. L. SSERGEJENKO: J. Zucker-Ind. 2, 228 (1928); durch Brit. chem. Abstr. 1930 A, 52. — TRUSZKOWSKI, R. u. R. L. ZWEMER: (a) Biochem. J. 30, 1345 (1936); (b) 31, 229 (1937).

UZEL, R.: Coll. Trav. chim. Tchecosl. 5, 139 (1933); durch C. 104 II, 758 (1933).

VAUBEL, W.: Z. öffentl. Ch. 21, 1 (1915). — VASILIEV (im Deutschen WASSILJEW), A. M.: Uchen. Zapiski Kazan. Gosud. Univ. 90, 977 (1930); durch Brit. chem. Abstr. 1933 A, 244 u. Chem. Abstr. 27, 42 (1933). — VOLK, J. u. E. TRUOG: J. Am. Soc. Agron. 26, 537 (1934); durch C. 105 II, 3302 (1934). — VÜRTHEIM, A.: R. 40, 593 (1921).

WASSILJEW (im Englischen VASILIEV), A. u. N. MATWEJEW: Fr. 81, 106 (1930). — WENGER, P. u. C. HÉMEN: Ann. Chim. anal. [2] 2, 198 (1920). — WIESSMANN, H., A. BOLLMANN u. F. W. MÜLLER: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde B 11, 441 (1932). — WIKUL, MYKOLA: Z. anorg. Ch. 151, 338 (1926). — WILCOX, L. V.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 9, 136 (1937). — WLADIMIROW, I. S.: J. chem. Ind. 8, 972 (1931); durch C. 102 II, 3364 (1931). — WRANGELL, M. v.: Fr. 82, 224 (1930). — WRANGELL, M. v. u. H. BEUTELSPACHER: Fr. 90, 401 (1932).

YOSHIMATSU, S.: Tôhoku J. exp. Med. 8, 174 (1926); durch Fr. 74, 159 (1928) und C. 100 II, 1051 (1929). — YOSHIMATSU, S. u. Y. UGA: Tôhoku J. exp. Med. 19, 156 (1932); durch C. 105 I, 1845 (1934).

ZALESKI, L.: L. V. St. 83, 221 (1914). — ZINZADZÉ, CH.: (a) Chim. Ind. 27, Sonder-Nr., 841 S (1932); durch C. 103 I, 3089 (1932); (b) Trans. sci. Inst. Fert. 109, 91 (1932); durch Chem. Abstr. 23, 4679 (1934).

§ 6. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumhydrotartrat.

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Molekulargewicht 188,14.

Allgemeines.

Die Abscheidung des Kaliums als Kaliumhydrotartrat hat *nur Bedeutung für technische Analysen, insbesondere für Massenanalysen*, bei denen mehr Wert auf Geschwindigkeit, als auf große Genauigkeit gelegt wird. Die verhältnismäßig große Löslichkeit des Kaliumsalzes auch in Anwesenheit von Alkohol und die ziemlich kleinen Löslichkeiten anderer Hydrotartrate, insbesondere des Natriumsalzes, geben Anlaß zu einer gewissen Unsicherheit der Bestimmung und beschränken ihre Anwendbarkeit. Die *erreichbare Genauigkeit* ist daher *wesentlich geringer als die der vorher angeführten Verfahren*. Demgegenüber ist die abgeschiedene Menge Niederschlag auf sehr einfache Weise durch *Titration mit Lauge* zu ermitteln.

CASAMAJOR hat die Methode bereits sehr eingehend geprüft und auf die verschiedenen Fehlerquellen derselben ausdrücklich hingewiesen. Sie hat dann lange Zeit in der Kaliindustrie eine Rolle gespielt. MARSHALL verwendet sie für die gewichtsanalytische Kaliumbestimmung.

für die sie übrigens bereits von PFAFF (1822) angegeben worden ist¹. BOLLIGER sowie FISKE und LITARCZEK vermeiden den Nachteil der leichten Mitfällbarkeit anderer Kationen durch Hydrotartrat oder Weinsäure dadurch, daß sie das Kalium zuvor mit einem spezifischeren Reagens (Perchlorsäure oder NatriumkobaltIII-nitrit) weitgehend von den übrigen Bestandteilen der Lösung abtrennen; sie verwenden die Hydrotartratmethode nur, um das Kalium auf einfache Weise maßanalytisch bestimmen zu können. Hinsichtlich weiterer Bearbeiter sei auf die Veröffentlichung von STRECKER und JUNGCK sowie auf das Literaturverzeichnis verwiesen.

Eigenschaften des (d-)Kaliumhydrotartrates. Farblose, wasserfreie Krystalle, die nur langsam aus einer Lösung ausfallen, da sie ziemlich beständige übersättigte Lösungen bilden; anhaftendes Wasser kann bei 80 bis 100° beseitigt werden; rhombisch-bisphenoidisch; Dichte 1,956. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kaliumcarbonat.

Löslichkeit. 100 cm³ Wasser lösen bei 0° 0,2310 g, bei 20° 0,5352 g, bei 25° 0,6453 g und bei 100° etwa 6,7 g; bei 18° hat PAUL 0,4903 g gefunden². Das *Löslichkeitsprodukt* [K'] [HC₄H₄O₆'] beträgt in der wäßrigen Lösung bei 18° etwa $3,8 \cdot 10^{-4}$ (PAUL). Sowohl Mineralsäuren als auch Laugen erhöhen die Löslichkeit des Salzes, während überschüssige Weinsäure erniedrigend wirkt: in Gegenwart von 0,2 g Weinsäure beträgt die Löslichkeit bei 25° nur 0,5589 g auf 100 cm³.

In *Wasser-Alkohol-Gemischen* lösen sich bei 18° und einem Alkoholgehalt von 5 Gew.-% 0,358 g, von 8 Gew.-% 0,294 g und von 10 Gew.-% 0,257 g in 100 cm³ Lösungsmittel (PAUL). Die Löslichkeit in 100 cm³ 96%igem Alkohol beträgt bei Zimmertemperatur 0,0032 g und in der Hitze ebenfalls nur 0,0030 g (MARSHALL). Bei geringeren Alkoholgehalten steigt die Löslichkeit mehr oder weniger mit der *Temperatur* an (BEILSTEIN; s. auch CASAMAJOR), sie nimmt z. B. für 50%igen Alkohol von 0,070 g bei 20° auf 0,128 g bei 50° zu. Ein 2%iger Gehalt der Lösung an Weinsäure erniedrigt die Löslichkeit in 96%igem Alkohol auf 0,002 g (MARSHALL). PAUL hat das *Löslichkeitsprodukt* bei 18° für ein Wasser-Alkohol-Gemisch von 8 Gew.-% zu etwa $1,3 \cdot 10^{-4}$ ermittelt.

Von den *nächst verwandten Kationen* bildet das Lithium ein leichtlösliches Hydrotartrat. Die Löslichkeit in Wasser beträgt für das Rubidiumsals etwa das Zweifache, für das Ammoniumsals etwa das Vierfache, für das Caesiumsals mehr als das Zehnfache und für das Natriumsals etwa das Zwölfwache derjenigen des Kaliumsalses. Calcium- und Barium-Ionen bilden mit Weinsäure neutrale Tartrate, die schwerer löslich sind als das Kaliumhydrotartrat; dagegen löst sich Magnesiumhydrotartrat Mg(HC₄H₄O₆)₂ · 4 H₂O verhältnismäßig leicht auf.

Bestimmungsverfahren.

Von den verschiedenen in Einzelheiten voneinander abweichenden Arbeitsweisen sollen nur wenige herausgegriffen werden, um das Wesentliche, insbesondere die Fehlerquellen der Methode, wiederzugeben.

1. Methode von CLARKE und DAVIDSON: Fällung mit Hydrotartrat-Weinsäure-Lösung.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. 104 g MgC₄H₄O₆ · 4 H₂O, 95 g NaHC₄H₄O₆ · 1 H₂O und 264 g Weinsäure werden mit Wasser auf 1 l gelöst.

¹ Da das abgeschiedene Kaliumhydrotartrat so einfach maßanalytisch zu bestimmen ist, hat die von DE SAPORTA angegebene gasvolumetrische Bestimmung, die auf der Umsetzung des Hydrotartrates mit Borsäure und der Entwicklung von Kohlendioxyd aus Natriumhydrocarbonat durch die entstandene Borweinsäure beruht, keine praktische Bedeutung.

² Die Löslichkeit bei den Zwischentemperaturen kann nach CARPENTER und MACK auf ± 1% berechnet werden mit Hilfe des Ausdruckes

$$C_t = k + at + bt^2.$$

Hier bedeutet C die Konzentration der Lösung in g/100 g gesättigte Lösung; t gibt die Temperatur; weiterhin gilt k = 0,2305, a = 0,010018, b = 0,0002564.

Abscheidung und Bestimmung. Zu 25 cm³ Lösung enthaltend 0,08 bis 0,22 g Kalium werden 25 cm³ Fällungsmittel gegeben; danach wird die Lösung mechanisch gerührt, wodurch der krystalline Niederschlag von Kaliumhydrotartrat nach 2 bis 3 Min. auftritt. Das Rühren soll noch wenigstens 2 Min. fortgesetzt werden. Erst dann sind 65 ± 2 cm³ 95%iger Alkohol zuzusetzen, und zwar tropfenweise (aus Bürette oder Tropftrichter) so langsam, daß 6 bis 8 Min. dazu erforderlich sind. Die Lösung ist währenddessen und noch 2 bis 3 Min. danach fortgesetzt umzurühren. Unmittelbar darauf wird filtriert und der Niederschlag ausgewaschen mit nicht mehr als 6 kleinen Anteilen Waschflüssigkeit, die durch Mischen von 2 Teilen 95%igen Alkohols mit einem Teil Wasser herzustellen ist. Die Filtration erfolgt rasch mit Hilfe eines großporigen 9 cm-Papierfilters und eines Trichters mit langem, engem Rohr; das zunächst mit Wasser befeuchtete Papier muß vor dem Filtrieren 2mal mit Alkohol ausgespült werden. Der Niederschlag braucht nicht vollständig auf das Filter gebracht zu werden, denn nach dem Auswaschen wird er mit nahezu siedendem Wasser gelöst und die Lösung wieder in das Fällungsgefäß gegeben. Danach wird mit etwa 0,1 n Natronlauge titriert unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Für reine Kaliumchlorid- und Kaliumnitratlösungen, die mit der Kaliumplatinchloridmethode nach HICKS (s. § 4, S. 156) und mittels der maßanalytischen Chloridbestimmung nach MOHR eingestellt wurden, haben CLARKE und DAVIDSON für 0,1 und 0,2 g Kaliumchlorid durchschnittlich um 1,6% zu niedrige Ergebnisse erhalten; sie verwenden daher zur Umrechnung auf Kalium einen empirischen Faktor, der 1,016mal so groß ist wie der theoretische, d. i. für die Umrechnung von Kaliumhydrotartrat auf Kalium 0,2111 anstatt 0,2078. Die Abweichungen der Ergebnisse betragen dann in den meisten Fällen nur wenige Promille und maximal — 0,8%. Sind neben Kaliumchlorid noch 0,40 g Natriumchlorid vorhanden, dann ist das Verfahren in gleicher Weise brauchbar. Es ist dagegen unsicher, wenn noch größere Mengen Natriumchlorid oder Natriumnitrat zugegen sind. Für den Fall, daß die Lösung neben Kalium-Ionen im wesentlichen Magnesium- und Sulfat-Ionen enthält, verwenden CLARKE und DAVIDSON die in Bem. V angegebene etwas abweichende Arbeitsvorschrift. Die Dauer einer Kaliumbestimmung beträgt weniger als 30 Min.

II. Fällungsmittel. Die Anwendung einer Hydrotartratlösung als Fällungsmittel hat vor der Fällung mit Weinsäurelösung (s. S. 224) den Vorzug, daß bei der Bildung des Kaliumhydrotartrates keine freie Mineralsäure entsteht. Man darf jedoch wegen der nicht sehr großen Löslichkeit des Natriumhydrotartrates nur mit einem mäßigen Überschuß desselben arbeiten, da anderenfalls Natriumhydrotartrat das ausfallende Kaliumsalz verunreinigen kann. Um dennoch eine zur vollständigen Kaliumfällung ausreichende Tartratkonzentration in der Lösung zu haben, benutzen CLARKE und DAVIDSON ein Fällungsmittel, das außer Natriumhydrotartrat noch Magnesiumtartrat und einen Überschuß von Weinsäure enthält; letzterer beträgt 5 g für 25 cm³ Reagens. WINKLER empfiehlt aus dem gleichen Grunde das leichter lösliche Lithiumhydrotartrat zur Herstellung des Fällungsmittels (vgl. S. 223).

III. Art der Fällung. Da das Kaliumhydrotartrat leicht übersättigte Lösungen bildet, ist gutes Umrühren der Lösung während der Abscheidung sehr wichtig, insbesondere wenn der Niederschlag bald nach der Fällung abfiltriert werden soll; anderenfalls erfordert die Abscheidung 12 bis 24 Std. (MEURICE; MARSHALL; AJON). Das Arbeiten in mehr oder weniger hochprozentiger alkoholischer Lösung wird von den meisten Bearbeitern der Tartratmethode empfohlen (s. dagegen STRECKER und JUNGCK sowie PRZIBYLLA). MEURICE ersetzt dabei den Äthylalkohol durch den billigeren Methylalkohol (s. S. 223; s. auch DAUBNER, S. 225). Hinsichtlich der Geschwindigkeit des Alkoholzusatzes beobachtete bereits CASAMAJOR, daß es im allgemeinen von Vorteil ist, den Alkohol zunächst in geringer Menge unter

gutem Umrühren zuzufügen, damit nicht in dem Alkohol-Wasser-Gemisch schwer lösliche andere Kaliumsalze mit dem Hydrotartrat zusammen ausfallen. Dies ist besonders bei Anwesenheit von Sulfat-Ionen zu beachten.

IV. Zum Auswaschen des nach der Arbeitsvorschrift erhaltenen Niederschlages genügen nach CLARKE und DAVIDSON vier kleine Anteile Waschflüssigkeit vollständig; mit zwei Anteilen läßt sich die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter bringen.

V. Sonstige Arbeitsvorschriften. a) Arbeitsvorschrift von CLARKE und DAVIDSON für magnesiumsulfathaltige Kaliumsulfatlösung (Untersuchung von Polyhalit). 25 cm³ Lösung, enthaltend 0,08 bis 0,22 g Kalium als Kaliumsulfat, werden, wenn 0,03 g oder mehr Magnesium als Sulfat zugegen ist, mit 20 cm³ einer gesättigten Natriumhydrotartratlösung und 5 cm³ einer 20%igen Weinsäurelösung versetzt; danach wird die Lösung mechanisch gerührt und in gleicher Weise weiter behandelt wie in der angegebenen Arbeitsvorschrift. Sind weniger als 0,03 g Magnesium vorhanden, so sollen nur 15 cm³ der gesättigten Natriumhydrotartratlösung und weiterhin nur 60 cm³ Alkohol angewendet werden.

Die angegebenen *Beleganalysen* für die Kaliumbestimmung in wäßrigen Auszügen von Polyhalit zeigen gegenüber der Kaliumplatinchloridmethode von HICKS Abweichungen von $-1,0$ bis $+0,5\%$ bei Anwendung des *theoretischen Umrechnungsfaktors*. Die Methode ist auch anwendbar auf *reine* Kaliumchloridlösungen, sie liefert jedoch in Gegenwart beträchtlicher Mengen Natriumchlorid (besonders bei Natriumchloridmengen $> 0,2$ g) zu hohe Werte. Bezüglich der anzuwendenden Menge Fällungsmittel haben CLARKE und DAVIDSON beobachtet, daß bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat ein größerer Überschuß von saurem Tartrat zur vollständigen Fällung des Kaliums erforderlich ist als bei reiner Kaliumsalzlösung.

b) Arbeitsvorschrift von MEURICE (b). Die Kaliumsalzlösung, die 1 g Kaliumchlorid (mindestens jedoch 0,8 g) in 20 cm³ enthalten soll (damit der Verlust durch die Löslichkeit des Kaliumhydrotartrates keinen zu großen Einfluß auf das Ergebnis hat), ist mit so viel gesättigter wäßriger Natriumhydrotartratlösung zu versetzen, daß die schließlich über dem Kaliumhydrotartrat stehende Lösung 0,045 bis 0,05 n an saurem Tartrat ist (d. h. etwa 0,9 g Natriumhydrotartrat in 100 cm³ enthält); bei größeren Mengen Natriumhydrotartrat wird das Ergebnis zu hoch. Nach Zusatz eines dem vorhandenen Lösungsvolumen gleichen Volumens von reinem Methylalkohol wird die Lösung 1 Std. lang in fließendes Wasser von etwa 12° gestellt, wieder auf Zimmertemperatur gebracht und filtriert. Das Auswaschen geschieht mit im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser verdünntem Methylalkohol, und zwar möglichst unter Dekantieren, bis die ablaufende Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Methylalkohol von 50 Vol.-% keine Abscheidung von Kaliumhydrotartrat mehr gibt. Der Niederschlag wird schließlich mit einem bekannten Überschuß von 0,5 n Natronlauge gelöst und die Lösung mit Säure austitriert. Die Filtration soll genügend rasch geschehen; dauert das Auswaschen zu lange, so ist ein neuer Versuch anzusetzen. Für die genannten Bedingungen wird der Fehler der Bestimmung zu $< 1\%$ angeben.

2. Lithiumhydrotartrat bzw. Anilinhydrotartrat als Fällungsmittel.

a) Methode von WINKLER. Fällung mit einer Lösung von Lithiumhydrotartrat in 32%igem Alkohol.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Zur Bereitung des *Fällungsmittels* werden 0,5 g Lithiumcarbonat zusammen mit 2,0 g Weinsäure in Wasser auf 100 cm³ gelöst und zu der Lösung 50 cm³ 95%iger Alkohol hinzugegeben; danach streut man noch etwa 1 g reinen pulverisierten Weinstein in die Lösung. Als *Waschflüssigkeit* dient eine Mischung von 100 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol, zu der ebenfalls 1 g pulverisierter Weinstein gegeben wird. Beide Lösungen können in

Vorrat gehalten werden; bei Bedarf wird die erforderliche Menge von dem Bodensatz abgessen oder abfiltriert.

Abscheidung und Bestimmung. Das aus Natrium- und Kaliumchlorid bestehende Salzgemisch löst man, wenn sein Gewicht *nicht mehr als 0,1 g* beträgt, in 10 cm³ des Fällungsmittels; sollte das Salzgemisch *mehr als 0,1 g* wiegen, so wird entsprechend mehr Fällungsmittel verwendet. Die Abscheidung des Kaliumhydrotartrates beginnt schon in einigen Minuten, doch muß man bis zur vollständigen Ausscheidung etwa 2 Std. warten. Während dieser Zeit ist die Glasschale (bzw. das Bechergläschen) bei möglichst konstanter Temperatur zu halten; ferner muß die Schale gut bedeckt gehalten werden. Zweckmäßig rührt man den Niederschlag gelegentlich auf. Nach 2 Std. wird filtriert und Schale und Niederschlag werden mit 10 bis 20 cm³ Waschflüssigkeit gewaschen; dann wird der Niederschlag in 10 cm³ heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 0,1 n Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein titriert. Die *Lauge wird auf reines Kaliumhydrotartrat eingestellt.*

Bemerkungen. WINKLER verwendet diese Arbeitsweise für die *Bestimmung von Kalium in Trink- und Nutzwasser.* Die von ihm angegebenen Analysen zeigen nach Abtrennung der Alkalien von Calcium und Magnesium *bei 25 mg Kalium und 50 mg Natrium Fehler bis zu — 3%.* Wir erhielten mit diesem Verfahren bei der Analyse reiner Alkalichloridlösungen für Kaliummengen von 25 mg neben 20 bzw. 40 mg Natrium gleiche Ergebnisse (Differenz — 1,6 bzw. — 2,7%), bei größeren Kaliummengen waren die Verluste jedoch bedeutend größer. Über die Wahl des Fällungsmittels vgl. S. 222, Bem. II.

b) Methode von KUNZ. Fällung mit Anilinhydrotartrat in alkoholischer Lösung.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. 9,3 g reines Anilin und 15 g Weinsäure werden in 1 l 77%igem Alkohol (96%iger 4 : 1 mit Wasser verdünnt) gelöst. Die Lösung ist danach 0,1 n an Anilinhydrotartrat.

Abscheidung und Bestimmung. Zu 0,15 bis 0,40 g eines Gemisches von Kaliumchlorid und Natriumchlorid (das Mischungsverhältnis kann weitgehend verschieden sein) fügt man die 12,5fache Menge des Gewichtes in Kubikzentimetern an Wasser und die 50fache Menge an 95- bis 96%igem Alkohol. Dann fällt man das Kalium mit einem 20- bis 100%igen Überschuß der Anilinhydrotartratlösung, läßt mehrere Stunden oder über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit 77%igem Alkohol aus. Der Niederschlag wird mit dem Filter getrocknet, das Filter mit den darauf hängenden Kaliumhydrotartratresten zunächst allein verascht und die Asche zusammen mit der Hauptmenge des Niederschlages im Platintiegel mit etwa 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure benetzt. Nach dem Eintrocknen derselben auf dem Wasserbad wird der Tiegel (anfangs bedeckt) leicht geglüht und der so erhaltene kohlige Rückstand durch nochmaliges Glühen nach Zugabe von etwas Ammoniumnitratlösung in reines Kaliumchlorid übergeführt.

Bemerkungen. Die *Beleganalysen* von KUNZ zeigen bei *0,02 bis 0,15 g Kaliumchlorid* einen Fehler von *— 0,5 bis + 1%.* Ist der Kaliumgehalt des Salzgemenges unbekannt, so soll das Reagens in Anteilen mit größeren Unterbrechungen so lange zugesetzt werden, bis keine Abscheidung mehr beobachtet wird oder bis Nadelchen des Reagens auszufallen beginnen. Letzteres tritt besonders in Anwesenheit von viel Natriumchlorid ein. Nadelchen, die sich vereinzelt erst nach Stunden auf dem Kaliumhydrotartrat bilden, haben keinen Einfluß auf die Bestimmung; erfolgt die Reagensausscheidung jedoch sofort, so wird leicht Natriumchlorid eingeschlossen und schließlich mitgewogen.

3. Fällung mit Weinsäurelösung.

Als Beispiel sei die alte sorgfältig ausgearbeitete Methode von CASAMAJOR (1876) angegeben.

Arbeitsvorschrift. Zu der Lösung von etwa 1 g Kaliumchlorid in 10 cm³ werden 2 g Natriumacetat und eine wäßrige Lösung von 2 g Weinsäure gegeben. Danach muß die Lösung genügend lange gerührt werden. Nimmt die Menge des Niederschlages nicht mehr sichtbar zu und ist die Lösung klar geworden (nach etwa 5 bis 6 Min.), so wird etwa $\frac{1}{10}$ des vorhandenen Lösungsvolumens an Alkohol von 93,5 Gew.-% zugesetzt und nochmals gut gerührt. Nach 5 bis 6 Min. langem Stehen hat sich der Niederschlag wieder abgesetzt, und es wird nun soviel 93,5%iger Alkohol zugegeben, daß die Lösung insgesamt 2 Teile Alkohol auf 1 Teil Wasser enthält. (Das Gesamtvolumen der Lösung kann bis zu 150 cm³ betragen, man wird jedoch besser diese starke Verdünnung vermeiden.) Nach dem Durchrühren und nach kurzem Stehenlassen der Lösung wird filtriert und der Niederschlag mit 60%igem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat gegen Lackmus nicht mehr sauer reagiert. Dann wird der Niederschlag in das Fällungsgefäß gegeben, mit warmem Wasser gelöst und seine Menge durch Titration mittels Kalilauge in Gegenwart von Lackmus ermittelt.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die von CASAMAJOR wiedergegebenen Beleganalysen für diese Arbeitsweise zeigen auch für den Fall, daß Kalium als Kaliumsulfat oder Kaliumnitrat vorliegt, Fehler zwischen + 0,5 und - 1,5%. Er betont, daß seine zahlreichen Bestimmungen stets befriedigende Ergebnisse lieferten. Wir haben mit Kaliumchlorid — auch in Gegenwart von 1 g Natriumchlorid — Fehler von - 0,3 bis + 0,7% bei einem Gesamtvolumen von 60 bis 150 cm³ erhalten.

II. Hinsichtlich der Ausführung weist CASAMAJOR darauf hin, daß an Weinsäure die 4- bis 6fache Gewichtsmenge des vorhandenen Kaliums angewendet werden soll; mit der 10- bis 12fachen Menge hat er Überwerte von 2 bis 3% erhalten. Bei unbekanntem Material ist nötigenfalls ein Vorversuch zu machen. Die zulässige Mindestkonzentration an Alkohol ermittelte er durch zahlreiche Versuche zu 60%. Über die Geschwindigkeit des Zusatzes ist S. 222, Bem. III das Wesentliche gesagt. Es wird weiterhin darauf hingewiesen, daß es in Gegenwart von Natriumsalz sehr wichtig ist, nicht zu lange mit dem Filtrieren zu warten; anderenfalls werden die Ergebnisse ungenau.

III. Sonstige Vorschriften. a) Mit einer ähnlichen Methode bestimmt DAUBNER kleinere Kaliummengen mit großer Genauigkeit. Wesentlich ist bei seiner Arbeitsweise, daß er anstatt Äthylalkohol Methylalkohol verwendet, die erforderliche Menge Fällungsmittel mit Hilfe eines Indicators ermittelt und die zur Titration zu verwendende Natronlauge nicht — wie es sonst üblich ist — gegen Kaliumhydrotartrat einstellt sondern gegen reines Kaliumchlorid, das genau nach der Vorschrift zu behandeln ist; er schaltet so die Fehler der Methode weitgehend aus.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Man löst 20 g Weinsäure und 5 g Natriumacetat in 500 cm³ Wasser und füllt mit 100%igem Methylalkohol auf 1 l auf. Die Lösung ist bei einer über 10° liegenden Temperatur aufzubewahren, damit sich kein Natriumhydrotartrat abscheidet; unter dieser Bedingung ist sie monatelang haltbar.

Abscheidung und Bestimmung. Die Substanz wird in wenig Wasser gelöst; im allgemeinen genügen für 1 mg Kalium 0,2 cm³, sind jedoch größere Mengen Natrium zugegen, so ist eine größere Menge Wasser, und zwar für 1 mg Natrium 1 cm³, anzuwenden. Nach Zugabe von soviel 100%igem Methylalkohol, daß die Lösung 50%ig an diesem wird, und Zusatz von etwas Methylorange bis zur eben auftretenden Gelbfärbung fällt man das Kaliumhydrotartrat unter beständigem Umrühren allmählich mit dem angegebenen Reagens aus. Zeigt der Indicator nach vorübergehendem Umschlag nach Rot wieder gelbe Farbe und bleibt diese bei weiterem Zusatz von Fällungsmittel bestehen, so ist eine genügende Menge des letzteren angewendet worden. 2 bis 3 Std. nach der Fällung wird durch ein

Papierfilter filtriert und 3- bis 4mal mit 90- bis 100%igem Methylalkohol ausgewaschen. Man löst dann den Niederschlag mit etwa 50 cm³ auf 70 bis 80° erhitztem Wasser und titriert in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,05 n Natronlauge. (Das Filter kann dabei zugegen sein.) Zur Verringerung des Titrierfehlers ist es zweckmäßig, das zum Lösen benötigte Wasser zuvor mit dem Indicator und so viel Natronlauge zu versetzen, daß der Umschlagsfarbton, auf den man bei der Bestimmung titrieren will, auftritt. 1 cm³ 1 n Natronlauge entspricht theoretisch einer Kaliummenge von 0,0391 g. Die Lauge ist jedoch gegen chemisch reines Kaliumchlorid oder ein anderes reines Kaliumsalz unter genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift einzustellen.

DAUBNER hat auf diese Weise bei der Bestimmung von etwa 14 bis 30 mg Kalium eine Übereinstimmung zwischen gefundenen und gegebenen Werten von - 0,5 bis + 0,25% erreicht unabhängig davon, ob das Kalium als Chlorid, Sulfat oder Nitrat vorlag.

b) BAYER, der die Mengenverhältnisse von Kalium, Weinsäure und Natriumacetat ähnlich wählt wie CASAMAJOR, erhitzt die wäßrige Lösung zunächst zur Beschleunigung der Abscheidung, gibt nach dem Erkalten etwa die Hälfte des vorliegenden Lösungsvolumens an Äthylalkohol hinzu und filtriert nach 2stündigem Stehen. Zum Dekantieren und Auswaschen verwendet er 25- und 50%igen Äthylalkohol; er berücksichtigt dabei die größere Löslichkeit des Kaliumhydrotartrates in diesen Wasser-Alkohol-Gemischen, indem er dafür Korrekturen anbringt, die er zuvor durch wiederholte Titration der erhaltenen Waschflüssigkeiten mit Natronlauge ermittelt hat. Hat sich nadelförmig krystallisiertes Natriumhydrotartrat neben dem körnigen Kaliumhydrotartrat abgeschieden, so läßt er die ersten Anteile des Waschalkohols so lange mit dem Niederschlag in Berührung, daß nahezu Sättigung an Natriumhydrotartrat eintritt, da in diesem Falle die Löslichkeit des Kaliumsalzes am niedrigsten ist. Erst für den Alkohol, der nach Beseitigung der sichtbaren Mengen Natriumsalz noch verbraucht wird, soll die Korrektur für die Löslichkeit des Kaliumsalzes berechnet werden. Im Vergleich mit der Kaliumplatinchloridmethode erhielt BAYER mit dieser Arbeitsweise einen maximalen Fehler von 5%. STRECKER und JUNGCK haben die Methode abgeändert. Sie gehen von 0,2 g Kaliumchlorid gelöst in 5 cm³ aus, fällen mit der 10fachen Menge Natriumhydrotartrat und lassen die Lösung nach 10 Min. langem Kochen 24 Std. stehen. Danach waschen sie mit 25%igem und 50%igem Alkohol, ohne jedoch die Löslichkeit des Kaliumhydrotartrates zu berücksichtigen. Der maximale Fehler ihrer Beleganalysen ist bedeutend größer, nämlich $\pm 2\%$; wir konnten selbst diese Genauigkeit nicht erreichen.

Zuverlässiger ist offenbar die ähnliche Methode von MINOVICI und KOLLO, bei der man eine Lösung von 0,25 bis 0,3 g Kaliumsalz in 5 cm³ Wasser nach Zusatz von 0,5 bis 0,6 g krystallisiertem Natriumhydrotartrat 1 Std. stehen läßt, dann 5 cm³ 5%ige mit Kaliumhydrotartrat gesättigte Weinsäurelösung zusetzt, filtriert, zunächst 3mal mit je 5 cm³ der Weinsäurelösung und danach mit 50 cm³ eines Gemisches gleicher Raumteile von Alkohol und Äther auswäscht und den Niederschlag schließlich auswägt oder mit Lauge titriert. Der Fehler wird zu $\leq 0,6\%$ angegeben. (Soll auch Natrium bestimmt werden, so ist die Natriumhydrotartratmenge genau abzuwägen.)

Weiterhin ist hier noch auf die Angaben von AJON hinzuweisen. Aus der alten Arbeitsvorschrift von FLEISCHER, die derjenigen von CASAMAJOR sehr ähnlich ist, sei nur erwähnt, daß darin anstatt Natriumacetat Ammoniumacetat verwendet wird, so daß eine aus Kaliumhydrotartrat und Ammoniumhydrotartrat zusammengesetzte Fällung entsteht. In dieser wird zunächst der Gesamtsäuregehalt durch direkte Titration mit Lauge ermittelt, dann wird die Lösung nach Zugabe eines Überschusses von Lauge aufgekocht zwecks Zersetzung der Ammoniumsalze und mit Salzsäure autitriert. Durch die Abscheidung der überschüssigen Weinsäure als Ammoniumsalz ist jedoch bei dieser Arbeitsweise die Vollständigkeit der Kaliumfällung nicht gewährleistet.

c) Arbeitsvorschrift von BOLLIGER für die Mikrobestimmung des Kaliums in biologischem Material. Nach dem von BOLLIGER angewendeten Verfahren der Zersetzung organischer Stoffe mittels Perchlorsäure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd¹ liegt schließlich für die Untersuchung ein Gemisch von Perchloraten vor. Durch dessen Behandlung mit einer Mischung gleicher Teile von n-Butylalkohol und Äthylacetat (etwa 2 cm³ für je 1 mg lösliches Perchlorat) können daher das Kalium- und das Ammoniumsalz auf einfache Weise von den übrigen Perchloraten getrennt werden (s. § 3, S. 135f.). Nach der Zersetzung des Ammoniumperchlorates durch Erhitzen wird das zurückbleibende Kaliumsalz in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit mindestens dem 10fachen Volumen einer kalt gesättigten alkoholischen Weinsäurelösung versetzt und das abgeschiedene Kaliumhydrotartrat durch Zentrifugieren und Auswaschen mit Alkohol von der Lösung getrennt. Schließlich wird

¹ Austr. J. exp. Biol. med. Sci. 10, 57 (1932); durch C. 105 I, 1530 (1934).

mit 0,01 n Natronlauge austitriert, bis der zugesetzte *Mischindicator* (hergestellt durch Lösen von 1,25 g Methylrot und 0,05 g Methyleneblau in 100 cm³ Alkohol) nach einem deutlichen Grün umschlägt. BOLLIGER geht bei dieser Arbeitsweise von 0,4 g feuchtem Gewebe oder 1 bis 2 cm³ Flüssigkeit aus. 1 Teil Natriumperchlorat neben 5 Teilen Kaliumperchlorat sowie mäßige Mengen von Sulfaten und Phosphaten stören nicht.

d) FISKE und LITARCEK verwenden, wie bereits erwähnt (S. 221), die Hydrotartratmethode in Verbindung mit der KobaltIII-nitritmethode. Sie fällen das Kalium aus *biologischen Flüssigkeiten* oder Lösungen von biologischem Material unmittelbar als Kalium-Natrium-KobaltIII-nitrit aus (s. § 5, S. 174 und S. 175, Bem. I), trennen den Niederschlag durch Zentrifugieren ab und erhitzen ihn direkt in dem Röhrchen bis zur Zersetzung. Der aus Kaliumnitrit, Natriumnitrit und KobaltII-oxyd bestehende Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und das Kalium aus der so erhaltenen Lösung, aus der das KobaltII-oxyd nicht beseitigt zu werden braucht, mit alkoholischer Weinsäurelösung ausgefällt. Nach wenigen Minuten kann das Kaliumhydrotartrat bereits abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und mit 0,02 n Natronlauge titriert werden. Die *Genauigkeit* geben FISKE und LITARCEK zu *etwa 0,01 mg für 0,4 bis 4 mg Kalium* an. Bei dieser Arbeitsweise ist offenbar die vollständige Abscheidung des Kaliumhydrotartrates in stärkerem Maße gewährleistet als bei der Arbeitsweise von BOLLIGER, da bei letzterer Perchlorsäure frei wird, hier jedoch nur die schwache salpetrige Säure. Die Zersetzung des Kalium-Natrium-KobaltIII-nitritniederschlags mit heißer Säure anstatt durch Erhitzen ist nicht zweckmäßig, da das gelöste Kobaltsalz sowie auch etwa mit abgeschiedene organische Stoffe bei der Hydrotartratfällung stören würden.

e) Bei der von MARSHALL angewendeten Methode wird das zu untersuchende Salz (entsprechend etwa 0,1 g Kaliumchlorid und 0,1 g Natriumchlorid) in einigen Tropfen Wasser gelöst; danach wird langsam eine 2%ige Lösung von Weinsäure in 96%igem Alkohol, die an Kaliumhydrotartrat gesättigt ist, zugesetzt (etwa 20 cm³) und schließlich 10 bis 20 cm³ gleichfalls mit Kaliumhydrotartrat gesättigter 96%iger Alkohol. Die Lösung wird 10 Min. auf dem Wasserbad gekocht (dabei kann leicht, infolge des Verdampfens von Alkohol, zugesetztes Kaliumhydrotartrat ausfallen!) und unter mehrfachem Umschütteln 24 Std. bedeckt stehen gelassen. Das Filtrieren geschieht durch einen tarierten Gooch-Tiegel. Der Niederschlag wird dann zunächst mit an Kaliumhydrotartrat gesättigtem 96%igen Alkohol und dann noch mit reinem 96%igen Alkohol ausgewaschen und bei 80° getrocknet. Die von MARSHALL angegebenen zahlreichen Beleganalysen zeigen zum Teil sehr beträchtliche Differenzen gegenüber der Kaliumplatinchlorid- und Kaliumperchloratmethode, und zwar zeigt die Weinsäuremethode im allgemeinen die niedrigsten Werte. Es sei noch erwähnt, daß MARSHALL auch eine Methode angibt, bei der eine alkoholische Kaliumjodidlösung mit alkoholischer Weinsäurelösung gefällt wird.

4. Empirische, für die Kaliindustrie ausgearbeitete maßanalytische Methode von PRZIBYLLA.

Die Kalisalzlösung wird mit einem Überschuß *genau eingestellter Natriumhydrotartratlösung* versetzt und der Überschuß mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein oder Rosolsäure als Indicator zurücktitriert. Der Umrechnungsfaktor ist empirisch zu ermitteln. Die Arbeitsweise erfordert für jede zu untersuchende Gruppe von Kalisalzen wesentliche Änderungen und eine große Zahl von Tabellen, bezüglich deren auf die angegebenen Veröffentlichungen hingewiesen sei. Bei geeigneter Ausführung liefert die Methode für die Zwecke, für die sie bestimmt ist, hinreichend genaue Ergebnisse (BOKEMÜLLER; BORSCHÉ; MACHELEIDT; HUBERT; s. auch TSCHERNJAJEWA und KRASSNOWSKAJA). Über eine früher angewendete technische Methode vgl. FRANK.

Literatur.

- AJON, G.: Giorn. Chim. ind. ed applic. **2**, 422 (1920); durch C. **91 IV**, 645 (1920).
 BAYER, A.: Ch. Z. **17**, 686 (1893). — BOKEMÜLLER, H.: Kali **12**, 233 (1918); durch C. **89 II**, 764 (1918). — BOLLIGER, A.: Austr. J. exp. Biol. med. Sci. **12**, 75 (1934); durch C. **105 II**, 2561 (1934) u. Brit. chem. Abstr. **1934 A**, 1050. — BORSCHÉ, E. (Kaliforschungsinstitut): Kali **14**, 275, 303, 358, 374 (1920); durch C. **92 II**, 476 (1921).
 CARPENTER, D. C. u. G. L. MACK: Am. Soc. **56**, 311 (1934). — CASAMAJOR, P.: Chem. N. **34**, 231, 242 (1876). — CLARKE, L. u. J. M. DAVIDSON: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 324 (1931).
 DAUBNER, W.: Angew. Ch. **49**, 830 (1936).
 ESSELENS, P. u. STAS: Vgl. Fr. **4**, 215 (1865).
 FISKE, C. H. u. G. LITARCEK: J. biol. Chem. **67**, XVI (1926). — FLEISCHER, E.: Fr. **9**, 331 (1870). — FRANK, A.: Fr. **6**, 257 (1867).
 HUBERT, P.: Bl. Soc. Mulhouse **88**, 500 (1922); durch C. **94 II**, 663 (1923).
 KUNZ, J.: Helv. **16**, 259 (1933).
 MACHELEIDT, K.: Wchschr. Brauerei **39**, 23 (1922); durch C. **93 II**, 672 (1922). — MARSHALL, F.: Ch. Z. **38**, 585, 615 (1914). — MEURICE, R.: (a) Ann. Chim. anal. [2] **7**, 161 (1925); (b) [2] **8**, 129 (1926). — MINOVICI, ST. u. C. KOLLO: Bl. Soc. România **3**, 17 (1921); durch C. **92 IV**,

734 (1921). — MOHR: A. 119, 123 (1861). — MURMANN, E.: Öst. Ch. Z. 25, 96 (1922); durch C. 93 IV, 737 (1922).

PAUL, TH.: Z. El. Ch. 23, 65 (1916). — PRZIBYLLA, C.: Kali 2, 401 (1908) u. 6, 473 (1912); ferner Kaliforschungsanstalt 1920, S. XVI; durch LUNGE-BERL, 7. Aufl., Bd. 1, S. 1030. Berlin 1921 u. L. TIETJENS u. H. ROEMER: Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie, S. 72. Halle 1910.

SALKOWSKI, E.: Arch. Physiol. 6, 209; durch Fr. 11, 474 (1872). — SAPORTA, DE: J. Pharm. Chim. [6] 18, 63 (1903); durch C. 74 II, 461 (1903). — STRECKER, W. u. A. JUNGCK: Fr. 63, 161 (1923).

TORVANITZKI, V. E. u. K. I. SLEZAK: J. Zucker-Ind. 2, 462 (1928); durch Brit. chem. Abstr. 1930 A, 311. — TSCHERNJAJEWA, J. I. u. R. W. KRASSNOWSKAJA: J. chem. Ind. 10, 57 (1933); durch C. 105 II, 287 (1934) u. Brit. chem. Abstr. 1934 A, 269.

WINKLER, L. W.: Angew. Ch. 29 I, 44 (1916); s. auch LUNGE-BERL, 7. Aufl., Bd. 1, S. 541. Berlin 1921 u. „Die Chemische Analyse“, Bd. 35: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, Neue Folge. Stuttgart 1936.

§ 7. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumcalciumferrocyanid.

$K_2CaFe(CN)_6$, Molekulargewicht 330,16.

Allgemeines.

Die Ausfällung des Kaliums als schwer lösliches Kaliumcalciumferrocyanid kann zur *direkten potentiometrischen und konduktometrischen Bestimmung* des Kaliums angewendet werden.

Eigenschaften des Kaliumcalciumferrocyanides. Feiner, farbloser, krystallinischer Niederschlag. Die Löslichkeit beträgt bei 20° 0,501 g in 100 g Wasser; die entsprechenden Werte für Ammoniumcalciumferrocyanid und Rubidiumcalciumferrocyanid sind für 22° 0,298 und 0,0588 g; Caesiumcalciumferrocyanid ist noch schwerer löslich als das Rubidiumsals, das Lithiumsals ist dagegen leicht löslich. In 30%igem Alkohol lösen sich bei 20° nur 0,035 g und in 45%igem nur 0,0095 g. Weitere Angaben über die Löslichkeiten der Alkalicalciumferrocyanide in Alkohol-Wasser-Gemischen finden sich bei DE RADA; die Löslichkeiten nehmen auch hier vom Lithium zum Caesium ab, und zwar ist das Lithiumsals leicht löslich, während das Caesiumsals schon bei Abwesenheit von Alkohol vollständig ausfällt. (Hinsichtlich des Verhaltens weiterer verwandter Doppelferrocyanide vgl. GM., System-Nummer 59: Eisen, Teil B, S. 592f.)

Bestimmungsverfahren.

Potentiometrische Methode von RAUCH.

Fällung mit Calciumferrocyanidlösung in etwa 30% Alkohol enthaltender Lösung und potentiometrische Titration des überschüssig zugesetzten Ferrocyanides mit Zinksulfatlösung.

Arbeitsvorschrift. Das Fällungsmittel enthält 200 g Calciumferrocyanid in einem Liter. Es ist potentiometrisch gegen die Zinksulfatlösung einzustellen (vgl. Bem. II). Zur Herstellung der erforderlichen Calciumchloridlösung löst man 100 g $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ auf 1 l und verdünnt mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols. Die etwa 0,1 mol Zinksulfatlösung muß *empirisch* gegen reines Kaliumchlorid eingestellt werden.

Abscheidung und Bestimmung. 10 cm³ Lösung, enthaltend 0,1 bis 0,5 g Kalium, werden in einem 100 cm³-Meßkolben nach Zusatz von etwa 60 cm³ der alkoholisch-wäßrigen Calciumchloridlösung auf dem Wasserbad auf 60 bis 70° erhitzt und unter vorsichtigem Umschwenken des Kölbchens wird das Kalium mit 25 cm³ Calciumferrocyanidlösung gefällt. Dabei scheidet sich sofort krystallines Kaliumcalciumferrocyanid ab. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 10 bis 15 Min. unter öfterem Aufwirbeln des Niederschlages erhitzt. Dann läßt man die Lösung abkühlen, füllt sie mit der alkoholisch-wäßrigen Calciumchloridlösung auf 100 cm³

auf und schüttelt um. Zur Rücktitration werden 20 cm³ Lösung verwendet. Wird diese durch ein Papierfilter filtriert, so sind die ersten Anteile des Filtrates zu verwerfen. Man kann die Lösung auch unmittelbar durch ein Glasfiltrerröhrchen in die Pipette saugen (s. Bem. III). Vor der Titration mit Zinksulfatlösung ist sie auf etwa 150 cm³ zu verdünnen, mit 30 cm³ einer Lösung zu vermischen, die 9 bis 10% Kaliumchlorid, 3% Kaliumsulfat und etwa 5 cm³ 0,1 n Kaliumferri-cyanidlösung im Liter enthält, und mit 2 cm³ 2 n Schwefelsäure anzusäuern. Dann wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Platindraht als Indicator-elektrode mäßig schnell titriert, während die Lösung mechanisch gerührt wird. Hat das Potential der Platinelektrode dabei gegen die als Vergleichselektrode verwendete, mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllte Kalomelektrode einen Wert von etwa + 300 Millivolt erreicht, so muß konstante Potentialeinstellung abgewartet werden (etwa 5 Min.); danach kann die Bestimmung ohne längeres Warten zu Ende geführt werden, indem von 320 bis 330 Millivolt ab nach jedem zugesetzten Tropfen Maßlösung das Potential gemessen wird. Das Endpunktpotential liegt bei etwa 400 Millivolt; der Wendepunkt der Titrationskurve ist sehr deutlich.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Beleganalysen RAUCHS zeigen für 0,1 bis 0,4 g Kalium sowohl bei reinen Kaliumchloridlösungen als auch bei Anwesenheit von 0,4 bis 0,6 g Natriumchlorid einen *maximalen Fehler von — 0,4%*. Von einer verdünnteren Kaliumlösung ist ein größeres Volumen vor der Fällung bis zu der angegebenen Konzentration einzuengen. Die *Natriumchloridmenge* soll 1 g nicht wesentlich überschreiten, da sich sonst unter den angewendeten Bedingungen Natriumferrocyanid mit abscheidet. Angaben über die Abänderung der Arbeitsweise bei Anwesenheit von Magnesium- und Sulfat-Ionen finden sich in Bem. IV. — Nach LAUR sind bei dieser Bestimmungsmethode Fehler bis zu $\pm 1,9\%$ möglich.

II. Bei der Einstellung der Calciumferrocyanidlösung sind die Bedingungen weitgehend so zu wählen, wie sie bei der Kaliumbestimmung vorliegen, damit der durch die Löslichkeit des Kaliumcalciumferrocyanides bedingte Fehler ausgeschaltet wird.

Man stellt daher durch Fällen einer nicht zu verdünnten Calciumferrocyanidlösung mit einem geringen Überschuß konzentrierter Kaliumchloridlösung, Filtrieren und gutes Auswaschen einen Kaliumcalciumferrocyanidniederschlag her und gibt zu 25 cm³ Calciumferrocyanidlösung zunächst etwa 10 cm³ einer Suspension dieses Niederschlages in Wasser. Nach wiederholtem Umschütteln ist die Lösung in etwa 1 Std. an dem Kaliumcalciumsalz gesättigt. Sie wird danach mit 60 cm³ der alkoholischen Calciumchloridlösung versetzt, etwa 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und zur sicheren Einstellung des Lösungsgleichgewichtes unter öfterem Aufwirbeln der Fällung langsam erkalten gelassen. Nach 1 bis 2 Std. wird sie — wie in der Arbeitsvorschrift angegeben — mit der alkoholischen Calciumchloridlösung auf 100 cm³ aufgefüllt und 20 cm³ werden durch ein Filtrerröhrchen abgesaugt und mit Zinklösung titriert. Es ist wesentlich, daß soviel Kaliumcalciumferrocyanid angewendet wird, daß vor Zugabe der alkoholischen Calciumchloridlösung noch Bodenkörper vorhanden ist, da dadurch die Abscheidung des gelösten Salzes beschleunigt wird. Die Lösung soll außerdem vor der Titration nicht mehr als einige Stunden stehen bleiben, damit sich kein Calciumferrocyanid mit abscheidet. Unter diesen Bedingungen beträgt die Übereinstimmung der Parallelversuche 0,1 bis 0,2%.

Da bei der angegebenen Art der Einstellung auch ein etwa vorhandener *Kaliumgehalt des Calciumferrocyanidpräparates* mitberücksichtigt wird, erübrigt es sich, ein besonders reines Ausgangsmaterial zu verwenden; es wird jedoch empfohlen, die Lösung erst nach 8tägigem Stehen von dem meist vorhandenen unlöslichen Rückstand abzufiltrieren. Sie ist danach wegen der Lichtempfindlichkeit von Ferrocyanidlösungen in brauner Flasche aufzubewahren. Die Titeränderung ist dann innerhalb mehrerer Wochen nicht größer als die Versuchsfehler.

Die *Zinklösung* ist unter genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift gegen reines Kaliumchlorid (0,7 bis 1 g) einzustellen, da der bei der Titration auftretende Kaliumzinkferrocyanidniederschlag keine stöchiometrisch genaue Zusammensetzung hat.

III. Fällung, Filtration und Potentialmessung. Die angegebene *Alkoholkonzentration*, die um 50% nach beiden Seiten geändert werden kann, hat sich als

die günstigste erwiesen. Bei noch höheren Konzentrationen ist die Kaliumabscheidung zwar vollständiger, zugleich können aber auch Calciumferrocyanid und gegebenenfalls Natrium- und Magnesiumferrocyanide mit ausfallen. BOULAD erhielt bereits bei 50%iger Alkoholkonzentration zu hohe Werte. Der Ersatz des Äthylalkohols durch Methylalkohol, Aceton oder Gemische dieser Lösungsmittel bietet keine Vorteile. — Zum *Filtrieren* sind die Glasfilterröhrchen für Mikrobestimmungen Nr. 5 und 7 von SCHOTT & GENOSSEN, Jena mit etwa 15 mm Siebplattendurchmesser geeignet. Sie werden mit Gummistücken an der Pipettenspitze befestigt. Die Lösung kann dann durch schwaches Saugen mit der Wasserstrahlpumpe filtriert werden. — Es ist nicht zulässig, zur Beschleunigung der *Potential-einstellung* bei der Zinkferrocyanidtitration die Lösung während der ganzen Titration zu erhitzen; bereits bei 30° ist eine Zersetzung des Niederschlages durch die vorhandene Säure beobachtet worden. Dagegen läßt sich die zum Konstantwerden des Potentials erforderliche Zeit wesentlich abkürzen, wenn nach Erreichen von etwa 300 Millivolt 50 bis 100 cm³ heißes Wasser zur Lösung gegeben werden.

IV. Einfluß fremder Stoffe und Abänderungen der Arbeitsweise für besondere Fälle. Die angegebene Menge Calcium kann um 50% nach aufwärts und abwärts geändert werden. Kleine Mengen an *Sulfat-Ionen* haben keinen Einfluß. Enthält die Lösung jedoch größere Mengen derselben, so läßt sich die Kaliumbestimmung mit einem maximalen Fehler von + 0,6% für 0,3 bis 0,6 g SO₄'' ausführen, wenn man von der wäßrigen Calciumchloridlösung und dem Alkohol je 30 cm³ *nacheinander* zu der Lösung gibt, so daß vor Zusatz des Alkohols die Hauptmenge der Sulfat-Ionen als Calciumsulfat ausgefällt wird; anderenfalls erhält man etwa 1% zu hohe Ergebnisse.

Magnesium-Ionen stören nicht, wenn sie nur als Verunreinigung vorhanden sind; mit steigender Menge werden jedoch die Kaliummengen zu hoch, und zwar um 1 bis 2% bei Vorhandensein einer etwa dem Kalium äquivalenten Menge Magnesium. Der Fehler kann weitgehend beseitigt werden, wenn 10 cm³ Kaliumlösung sehr langsam und unter beständigem Umschwenken des Kölbchens zu einem Gemisch von 25 cm³ Calciumferrocyanidlösung und 60 cm³ der alkoholisch-wäßrigen Calciumchloridlösung gegeben werden, das zuvor auf dem Wasserbad auf etwa 70° erwärmt worden ist. Größere Magnesiummengen neben verhältnismäßig wenig Kalium können die Fällung stark verzögern; daher soll in diesen Fällen 4 bis 5 Std. vor der Titration gewartet und der Niederschlag in der Zwischenzeit öfter aufgewirbelt werden.

Sind *gleichzeitig größere Mengen an Sulfat- und Magnesium-Ionen* zugegen, so sind die 10 cm³ Kaliumlösung zunächst im Bechergläschen mit 15 cm³ einer 20%igen wäßrigen Calciumchloridlösung (20 g CaCl₂ · 6 H₂O auf 100 cm³ Lösung) zu versetzen. Dann werden zu der heißen Lösung 15 cm³ 96%iger Alkohol zugefügt und nach dem Absitzenlassen des Calciumsulfates wird die heiße Lösung durch ein kleines Glaswollefilter sehr langsam unter beständigem Umschwenken zu 25 cm³ im Meßkölbchen vorhandener Calciumferrocyanidlösung gegeben. Ein geringes Durchlaufen des Calciumsulfates ist ohne Nachteil. Zum Ausspülen des Bechergläschens und des Niederschlages dienen 30 cm³ der alkoholisch-wäßrigen Calciumchloridlösung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird nach der angegebenen Arbeitsvorschrift gearbeitet. Zur Prüfung auf etwa mitgerissenes Kaliumsalz ist der Calciumsulfatniederschlag auf dem Wasserbad einige Zeit mit Wasser zu behandeln und die erhaltene Lösung mit Natrium-KobaltIII-nitrit zu prüfen. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse zeigen für 0,1 bis 0,4 g Kalium neben 0,03 bis 0,2 g Magnesium und 0,5 g SO₄'' Fehler von - 0,9 bis + 0,7%.

Ammoniumsalze, Bariumsalze, Nitrate und sonstige Ionen, die unter den Bedingungen des Verfahrens schwer lösliche Ferrocyanide bilden oder auf Ferrocyanid oxydierend wirken können, dürfen nicht zugegen sein.

V. Sonstige Verfahren. a) Ein dem angegebenen ganz ähnliches Verfahren verwenden NIKOLSKI und LAWROW. Sie haben damit bei 40 bis 130 mg Kalium unter 0,5 mg liegende Fehler erhalten und keine Störungen durch Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Sulfat-, Carbonat- und Silicat-Ionen beobachtet.

b) BOULAD vermeidet die bei der Methode von RAUCH erforderliche Rücktitration des Calciumferrocyanides dadurch, daß er die *Fällung mit Calciumferrocyanid unter gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeitsänderungen der Lösung* ausführt. Da während der Fällung nur die Kalium-Ionen durch Calcium-Ionen ersetzt werden, ändert sich die Leitfähigkeit der Lösung zunächst nur wenig; sie steigt jedoch beträchtlich an, sobald ein Überschuß an Calciumferrocyanid zugegen ist.

Arbeitsvorschrift. Als *Fällungsmittel* dient eine 0,5 oder 0,1 mol Calciumferrocyanidlösung, deren Gehalt entweder durch Titration mit Kaliumpermanganat oder durch konduktometrische Bestimmung einer bekannten Menge Kalium zu ermitteln ist; das Reagens muß mindestens 20- bis 30mal so konzentriert sein wie die zu fällende Lösung.

Titration. Die etwa 40 bis 150 mg Kaliumchlorid enthaltende Lösung ist mit Wasser soweit zu verdünnen, daß sie 0,015 bis 0,06 n ist. Die Lösung soll neutral oder gegen Phenolphthalein gerade alkalisch sein. Sie ist dann mit soviel Alkohol zu vermischen, daß sie etwa 36%ig daran ist (vgl. S. 229 f., Bem. III). Zur Beschleunigung der Ausfällung (Keimwirkung) ist weiterhin für 100 cm³ Lösung etwa 1 g sehr fein verteiltes Kaliumcalciumferrocyanid zuzufügen. Das Reagens wird in Anteilen von 0,1 bis 0,5 cm³ aus einer Mikrobürette mit 0,01 cm³ Einteilung zugesetzt. Unter diesen Bedingungen ist die Umsetzung 1 bis 3 Min. nach jeder Zugabe von Reagens vollständig; nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes erhält man sofort eine konstante Leitfähigkeit.

Bemerkungen. I. Die Genauigkeit der Methode beträgt nach BOULAD $\pm 2\%$. In Fällen, in denen diese Fehlergrenze hinreichend ist, ist damit eine einfache unmittelbare Kaliumtitration möglich, unter der für alle konduktometrischen Bestimmungen erforderlichen Voraussetzung, daß die Lösung neben dem zu bestimmenden Bestandteil nicht größere Mengen andere Salze enthält. Die Genauigkeit wird nicht beeinträchtigt, wenn die wäßrige Lösung 0,06 n an Natriumchlorid oder Magnesiumchlorid ist (vgl. jedoch Bem. II); auch ein größerer Gehalt an Calciumsalz stört nicht. — Bei Kaliumkonzentrationen von 0,004 bis 0,01 n (bei etwa 15 mg KCl) ist die Alkoholkonzentration zur Beschleunigung der Abscheidung auf 50% zu erhöhen; außerdem ist es von Vorteil, der Lösung das Zweifache der vorhandenen Kaliummenge äquivalenten Menge an (wenig leitendem) Calciumacetat zuzusetzen. Zur Titration verwendet man in diesem Falle eine 0,1 mol Calciumferrocyanidlösung. Auf diese Weise beträgt der Fehler $\pm 1\%$.

II. *Einfluß fremder Ionen.* Bei Anwesenheit von Sulfat-Ionen zeigt die Titrationskurve infolge der Ausfällung von Calciumsulfat zwei Richtungsänderungen, die Kaliumbestimmung wird daher ungenau. Da die Fällung der Sulfat-Ionen mit Bariumsalz wegen der Bildung wenig löslicher Bariumferrocyanide nicht brauchbar ist, beseitigt man sie am besten durch Fällung mittels Calciumacetat; zur Beschleunigung der Abscheidung setzt BOULAD dabei etwas fein verteiltes Calciumsulfat hinzu. Die Titration kann danach ohne Filtration ausgeführt werden und zeigt dann die in Bem. I angegebene Genauigkeit.

Phosphat-Ionen, die die Titrationskurve in ähnlicher Weise ändern und die außerdem die Kaliumfällung stark verzögern, können ebenfalls durch Fällen mittels Calciumacetates beseitigt werden; die Lösung ist danach durch Zugabe von Calciumhydroxyd gegen Phenolphthalein alkalisch zu machen.

Sind Magnesium-Ionen in einer Konzentration vorhanden, die etwa einem Fünftel der Kaliumkonzentration entspricht, so ist die Leitfähigkeit der Lösung erst 10 bis 15 Min. nach Zugabe des Reagens konstant. Bei höherer Magnesiumkonzentration ist die Verzögerung noch stärker (vgl. Bem. IV). Die Ausfällung erfolgt jedoch in normaler Zeit, wenn der Lösung etwa das Fünffache der dem Magnesium äquivalenten Menge an Calciumacetat zugesetzt wird.

c) Eine direkte Titration auf Grund der Kaliumcalciumferrocyanidabscheidung ist nach DERADA auch in der Weise möglich, daß man die an Alkohol 50%ige Kaliumsalzlösung mit einer ausreichenden Menge (ein Überschuß stört nicht) eines Calciumsalzes versetzt und mit Lithiumferrocyanidlösung titriert. Zur Bestimmung des Endpunktes tüpfelt DE RADA auf mit Kobaltnitratlösung getränktem Papier, bis dieses eine blaugrüne Farbe zeigt. Ein 4- bis 5facher Überschuß an Natriumsalz stört nicht, wenn man mit verdünnten Lösungen geeigneter Zusammensetzung arbeitet. In 85%iger alkoholischer Lösung kann das Kalium auch unmittelbar konduktometrisch oder durch Tüpfeln mit Lithiumferrocyanid titriert werden, es fällt dabei $K_3Li_2Fe(CN)_6$ aus; unter diesen Bedingungen wird jedoch etwa anwesendes Natrium durch Abscheidung als $Na_4Fe(CN)_6$ quantitativ mitbestimmt.

d) Wie GASPAS Y ARNAL festgestellt hat, läßt sich die Menge des abgeschiedenen Kaliumcalciumferrocyanides auch durch Auswägen oder nach dem Lösen in Schwefelsäure durch Titration des Ferrocyanid-Ions mit Kaliumpermanganat ermitteln. Er verwendete zur Fällung eine gleiche Raumteile Wasser und Alkohol enthaltende Lösung von Calciumferrocyanid. Mit Magnesium- und Bariumferrocyanid anstatt des Calciumferrocyanides fällt Kalium nach GASPAS Y ARNAL nicht aus.

e) Das Prinzip der von TANANAJEW und DJAFARIDZE angegebenen direkten potentiometrischen Bestimmungsmethode ist das folgende: Die Kaliumlösung wird zu einem bestimmten Volumen einer bekannten Lithiumferrocyanidlösung gegeben und das Gemisch mit einer Cadmium-, Nickel- oder Mangansalzlösung titriert. Die Bestimmung beruht darauf, daß mit Lithiumferrocyanid allein einfache Ferrocyanide der Schwermetalle ausfallen, während die Gegenwart von Kalium Anlaß zur Abscheidung von Doppelferrocyaniden gibt. Die Ermittlung der Kaliummenge geschieht mittels einer Kurve, die man durch Titration der angewendeten Menge Lithiumferrocyanid in Gegenwart verschiedener bekannter Mengen Kaliumsalz erhalten hat. Eine bestimmte Menge Lithiumferrocyanidlösung ist nur bis zu einer bestimmten höchsten Kaliummenge brauchbar.

Literatur.

BOULAD, J. H.: J. Soc. chem. Ind. 52, 270 T (1933).

GASPAS Y ARNAL, T.: An. Españ. 30, 398 (1932); durch C. 103 II, 1207 (1932).

LAUR, A.: Acta Comment. Univ. Tartu. Ser. A 16 [2], 5 (1930); durch C. 102 I, 3264 (1931).

NIKOLSKI, B. T. u. I. N. LAWROW: Pr. Leningrad Dept. Inst. Fert. 17, 45 (1933); durch Brit. chem. Abstr. 1933 A, 922.

RADA, F. DIAZ DE: An. Españ. 27, 390 (1929); durch C. 100 II, 1435 (1929). — RADA, F. DIAZ DE u. A. GIL BERMEJO: An. Españ. 27, 701 (1929); durch C. 101 I, 631 (1930). — RADA, F. DIAZ DE u. T. GASPAR Y ARNAL: An. Españ. 24, 150 (1926); durch C. 97 II, 618 (1926). — RAUCH, A.: Z. anorg. Ch. 160, 77 (1927).

TANANAJEW, I. u. E. DJAPARIDZE: Fr. 107, 347 (1936).

§ 8. Bestimmung als Kaliumpikrat.

$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OK}$, Molekulargewicht 267,14.

Allgemeines.

Eine neutrale Kaliumlösung gibt mit einer geeigneten Lösung von Pikrat oder von Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, den man gewichtsanalytisch, maßanalytisch oder colorimetrisch bestimmen kann.

Die ersten Versuche in dieser Hinsicht hat HAGER gemacht; danach hat sich REICHARD eingehender mit der Frage der Anwendbarkeit der Pikratbestimmung befaßt, die später von MINOVICI und IONESCU und in neuerer Zeit besonders von CALEY und von BOLLIGER geprüft worden ist.

Eigenschaften des Kaliumpikrates. Schwach rötlich gelbe, glitzernde, wasserfrei krystallisierende Nadeln oder Prismen; rhombisch bipyramidal; $D_{20} = 1,852$.

Das Salz kann durch Erhitzen auf 105° getrocknet werden (FISCHER); bei etwa 310° explodiert es.

Die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Löslichkeiten in Gemischen verschiedener organischer Lösungsmittel mit Wasser sind den zahlreichen von FISCHER ermittelten Werten entnommen worden; sie gelten für 25° .

Tabelle 12. Löslichkeit von Kaliumpikrat sowie von Natrium- und Bariumpikrat in Gemischen verschiedener organischer Lösungsmittel mit Wasser.

Zusammensetzung des Lösungsmittels, Vol.-% der organischen Komponente	g Kaliumpikrat in 100 cm ³ Lösung			g Natriumpikrat ¹ in 100 cm ³ Lösung; Äthylalkohol	g Bariumpikrat ¹ in 100 cm ³ Lösung; Äthylalkohol
	Äthylalkohol	Methylalkohol	Aceton		
0	0,645 *	0,645	0,645	4,280	1,260
10	0,559	0,542	0,726	3,326	1,037
50	0,582	0,411	2,106	3,409	3,187
80	0,326	0,332	3,340	1,948	3,187
95 (90)	0,100	0,254 **	3,084 **	0,873	2,964
100	0,184	0,274	1,080	4,438	5,336

Nach STRECKER und JUNGCK lösen sich beim Schütteln von Kaliumpikrat mit gesättigter Natriumpikratlösung 0,16 g in 100 cm³. Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit des Kaliumpikrates beobachtete FRISCH eine Zunahme der Löslichkeit in Wasser von 0,2269 g bei 0° auf 0,3659 g bei 20° ; in 90%igem Alkohol waren die entsprechenden Werte 0,0879 bzw. 0,1359 g. In 100 g siedendem Wasser lösen sich nach LIEBIG 7,143 g (s. FRISCH). Weitere Angaben für die Löslichkeit der Natrium- und Kaliumsalze finden sich bei HAGER und REICHARD.

Von den übrigen in Betracht kommenden Pikraten sind das Magnesium- und besonders das Calciumsalz leicht löslich in Wasser und Alkohol; desgleichen sind das Zink-, Aluminium-, EisenII- und EisenIII-salz in Alkohol leicht löslich (s. BEILSTEIN), während Bariumpikrat sowohl in Wasser als auch in Alkohol schwerer löslich ist (s. Tabelle 12). Die Salze von Ammonium, Rubidium und Caesium sind auch hier in ihrem Verhalten dem Kaliumsalz ähnlich.

¹ Die Angaben beziehen sich auf wasserfreies Salz.

* Schon MARCHAND, J. pr. [1] 44, 92 (1848), fand bei 24° 0,59/0,60 g für 100 g Wasser.

** Diese Werte gelten für 90%iges Lösungsmittel.

BOLLIGER (b) gibt folgende Vergleichswerte für die annähernden Löslichkeiten von Pikraten und Pikrinsäure bei 24°. Die Zahlen bedeuten g Salz in 100 g Lösung.

Tabelle 13. Löslichkeit von Pikrinsäure und verschiedenen Pikraten in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Methylalkohol acetonefrei	Äthylalkohol ¹ absolut	Äther	Aceton	Wasser
Kaliumpikrat	0,22	0,029	unter 0,00001	1,02	0,4
Ammoniumpikrat	1,67	0,62	0,004	—	—
Natriumpikrat	12,0	2,2	0,001	—	10,0
Calciumpikrat	etwa 70	etwa 60	0,23	—	etwa 45,0
Pikrinsäure	—	6,2	2,0	—	1,2

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums als Kaliumpikrat.

REICHARD empfiehlt auf Grund seiner Versuche über die quantitative Abscheidung und Bestimmung des Kaliums durch Fällung als Kaliumpikrat, die weitgehend konzentrierte Kaliumlösung mit einer bei Zimmertemperatur *gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumpikrat* zu fällen, den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser auszuwaschen und bei 70 bis 80° bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen; letztere war bei etwa 1 g Niederschlag nach 1stündigem Erhitzen erreicht. Ein Vorteil der unmittelbaren Auswägung des Kaliumpikrates ist das hohe Molekulargewicht desselben. Andererseits führte jedoch die Arbeitsweise von REICHARD zu bedeutend zu niedrigen Ergebnissen infolge der großen Löslichkeit des Niederschlages unter den gewählten Bedingungen.

Die Ergebnisse von MINOVICI und IONESCU, die durch *Fällen mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in 95%igem Alkohol*, Auswaschen mit 5 cm³ Fällungsmittel und 20 cm³ Äther und Wägen des 24 Std. im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Niederschlages erhalten worden sind, zeigen, daß auch unter diesen Bedingungen (10 cm³ wäßrige 1%ige Kalisalzlösung + 20 cm³ alkoholische Pikrinsäurelösung) der Niederschlag noch ziemlich leicht löslich ist (Fehler — 1,5%). (Vgl. die ähnliche Arbeitsweise von CALEY unter C.)

FISCHER trocknet durch Eindampfen einer Lösung erhaltenes Kaliumpikrat bei 105°.

B. Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kaliumpikrat.

Bei der von BOLLIGER (b) zur Bestimmung kleiner Kaliummengen angegebenen maßanalytischen Bestimmung wird das aus konzentrierter neutraler Lösung *mit alkoholischer Calciumpikratlösung* abgeschiedene *Kaliumpikrat mit Methylenblau umgesetzt zu Methylenblaupikrat* und Kaliumchlorid. Das erstere kann leicht mit Chloroform ausgeschüttelt werden, während überschüssiges Methylenblau ebenso wie bei der Titration des Methylenblaus etwa im Überschuß zugesetzte Pikrinsäure in der wäßrigen Lösung bleiben und daher gegeneinander titriert werden können (vgl. § 3, S. 139f.).

Arbeitsvorschrift. Reagenzien. Zur Herstellung der etwa 25%igen alkoholischen Calciumpikratlösung werden 23 g Pikrinsäure mit 10 g Calciumcarbonat einige Minuten in 100 cm³ Wasser gekocht, bis die Kohlendioxidentwicklung aufhört. Die heiße dunkelorange Lösung wird filtriert und zur Trockne gedampft. Der Eindampfungsrückstand wird mit absolutem Alkohol auf 100 cm³ gelöst und die Lösung filtriert.

Eine 0,01 n *Methylenblaulösung* enthält man durch Lösen von 3,74 g chemisch reinem Methylenblau (MERCK) auf 1 l. (Formel für Methylenblau: C₁₆H₁₈N₃SCl · 3 H₂O). Die Gehaltsbestimmung geschieht am besten durch Titration gegen eine bekannte Pikrinsäurelösung (vgl. § 3, S. 140). Die 0,001 n *Methylenblaulösung* wird durch Verdünnen hergestellt.

Abscheidung und Bestimmung. Das zur Untersuchung gelangende kaliumhaltige Material soll an Anionen nur Chlor-Ionen oder Perchlorat-Ionen enthalten. An Natriumsalz soll nicht mehr als das Zweifache der Kaliumsalzmenge zugegen sein. Ammoniumsalze müssen entfernt werden; Calcium- und Magnesiumverbindungen stören auch in größeren Mengen nicht. Die 0,04 bis 10 mg oder auch mehr *Kalium* enthaltende Probe wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und, *wenn hauptsächlich Kalium zugegen ist*, mit etwa dem Zehnfachen des Lösungsvolumens an Calciumpikratlösung versetzt. Nach gutem Durchmischen läßt man 2 Std. bedeckt bei Zimmertemperatur stehen. Ist dagegen etwa *ebensoviel Natrium wie Kalium* zugegen, so wird

¹ Aus dem Text ergibt sich, daß es sich hier um Äthylalkohol handelt und nicht um Methylalkohol, wie in der Tabelle der Originalarbeit angegeben ist.

zu der warmen Lösung das Zwanzig- bis Dreißigfache ihres Volumens an Calciumpikratlösung zugegeben, einige Minuten gut durchgerührt und über Nacht in verschlossener Flasche stehen gelassen.

Das *Auswaschen* des Kaliumpikratniederschlags geschieht, wenn *wenig oder kein Natrium* zugegen ist, mit Äther, der 4% Alkohol enthält, und zwar solange, bis reiner Äther, der wenigstens 10 Min. über dem Niederschlag gestanden hat, völlig farblos bleibt.

Sind *größere Mengen von Natriumpikrat* mit dem Kaliumpikrat ausgefallen, so behält der Washäther dauernd eine gelbe Farbe. Man muß dann das Natriumpikrat mit bei Zimmertemperatur mit Kaliumpikrat gesättigtem Alkohol ausziehen. Am besten geschieht das in der Weise, daß man den Niederschlag mit diesem Washalkohol aufschüttelt und ihn dann wenigstens $\frac{1}{2}$ Std. in Berührung mit dem letzteren stehen läßt. Weiß man im voraus, daß verhältnismäßig viel Natrium vorhanden ist, so zieht man unmittelbar mit dem an Kaliumpikrat gesättigten Alkohol aus, indem man für jedes Milligramm Natrium etwa 2 cm³ des Alkohols verwendet. Das Ausziehen wird solange wiederholt, bis bei nachfolgendem Auswaschen mit Äther dieser farblos bleibt.

Am besten nimmt man die Fällung in einem Zentrifugenröhrchen vor; nach dem Zentrifugieren wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen. Das Calciumpikrat, das am Rand des Gefäßes auskristallisiert ist, wäscht man — ohne den Niederschlag aufzurühren — mit etwas Wasser oder Alkohol fort. Man kann auch mit einem Glasfiltertiegel arbeiten. Dabei ist es von Vorteil, die Washflüssigkeit zunächst nach Durchmischen mit dem Niederschlag einige Zeit auf diesen einwirken zu lassen, ehe man sie absaugt (Tiegel bedeckt halten!).

Nach Beendigung des Auswaschens löst man den Niederschlag in heißem Wasser. Bei kleinen Kaliummengen bis zu etwa 3 mg bringt man die ganze Lösung unmittelbar in einen bereits das mehrfache Volumen Chloroform enthaltenden zylindrischen Scheidetrichter und titriert mit 0,001 n Methylenblaulösung. Bei größeren Mengen verwendet man nur einen aliquoten Teil der Lösung oder man fällt zunächst die Hauptmenge des Pikrat-Ions durch Zusatz einer bekannten Menge 0,01 n Methylenblaulösung; durch Zentrifugieren oder Filtrieren trennt man das ausgefallene Methylenblaupikrat ab, wäscht es mit Wasser und titriert nun die nur noch sehr wenig Pikrat enthaltende Lösung mit 0,001 n Methylenblaulösung¹.

Die Methylenblaulösung wird aus einer Bürette zugegeben. Das entstehende Methylenblaupikrat löst sich nur wenig in Wasser und geht sehr leicht in die Chloroformschicht über, die eine grüne Farbe annimmt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die anfangs gelbe wäßrige Schicht farblos wird. Bei Zugabe von weiterem Methylenblau wird die wäßrige Schicht blau. Am besten benutzt man das erste Auftreten von Spuren einer durch Ausschütteln nicht zu beseitigenden Blaufärbung als Endpunktsreaktion. Es ist zweckmäßig, die Chloroformschicht zu entfernen, ehe man ganz zum Endpunkt kommt, und wiederholt mit frischem Chloroform auszusütteln, bis die Chloroformschicht annähernd farblos bleibt. Bei dieser Arbeitsweise kann man nach BOLLIGER den Endpunkt selbst beim Arbeiten mit einer 0,0001 n Methylenblaulösung noch erkennen. [Hinsichtlich der Titration von Pikrinsäure vgl. auch BOLLIGER (a).]

Bemerkungen. Die von BOLLIGER beigegebenen Analysen zeigen, daß er Mengen von 0,04 bis 3,9 mg Kalium mit einem maximalen Fehler von etwa 2% bestimmen konnte, auch wenn bis zu 9 mg Natrium zugegen waren. Nur bei 3,9 mg Kalium und 11,5 mg Natrium wurden 5% zu wenig gefunden. 0,1 mg Ammoniumsulfat hatte keinen Einfluß. Bei Anwesenheit größerer Mengen Natrium empfiehlt BOLLIGER, die Salze in Perchlorate überzuführen und aus diesen das Natriumperchlorat mittels eines Gemisches von Butylalkohol und Äthylacetat herauszulösen (vgl. § 3, S. 135 f.).

MINOVICI und IONESCU verwendeten zur maßanalytischen Bestimmung von Kaliumpikrat eine auf Pikrinsäure eingestellte *Lösung von Chininsulfat*. Sie haben auf diese Weise gleiche Ergebnisse erhalten wie bei der Auswägung des Pikrates (s. S. 233 unter A.).

C. Colorimetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kaliumpikrat.

CALEY verwendet unmittelbar die *gelbe Farbe der Kaliumpikratlösung* zur colorimetrischen Bestimmung des Kaliums.

Arbeitsvorschrift. Als **Fällungsmittel** dient eine alkoholische Pikrinsäurelösung. Zur Herstellung derselben ist die Pikrinsäure nach dem Trocknen bei 70 bis 80° zunächst aus Benzol umzukristallisieren; die abgesaugten Krystalle läßt man an der Luft trocknen und löst sie in 95%igem Alkohol zu einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung.

Abscheidung und Bestimmung. Die *etwa 1 bis 10 mg Kalium* als Kaliumchlorid enthaltende Lösung wird in einem 25 cm³-Becherglas auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand in 1 cm³ Wasser gelöst und unter Umrühren mit 7,5 cm³ des Fällungsmittels versetzt. Während der Fällung wird das Gefäß in ein Wasserbad gesetzt, dessen Temperatur 20° beträgt. Die Lösung ist solange umzurühren, bis der Niederschlag aufzutreten beginnt. Nach 40 bis 50 Min. langem Stehen unter häufigem Umschütteln geschieht das Filtrieren durch einen

¹ Der Zusatz von Dinatriumhydrophosphat ist offenbar nur bei der Fällung von Pikrinsäure mit Methylenblau erforderlich (vgl. § 3, S. 140).

Trichter oder Tiegel mit Sinterglasplatte von mittlerer Porengröße. Der Niederschlag wird mit kleinen Mengen Äther vollständig auf das Filter gebracht und durch wiederholtes Durchsaugen von je 1 bis 2 cm³ Äther gewaschen, bis letzterer farblos abläuft. Gewöhnlich ist 5- bis 10maliges Auswaschen hinreichend. Der Äther wird danach vollständig abgesaugt und der Niederschlag durch Zugabe von kleinen Anteilen Wasser in einen 50 cm³-Meßkolben gelöst. Man vergleicht danach die aufgefüllte Lösung im Colorimeter gegen eine Standardlösung, die mit einer bekannten etwa der zu bestimmenden Kaliummenge entsprechenden Kaliumchloridmenge in ganz gleicher Weise hergestellt worden ist. Eine für diesen Zweck geeignete Lösung enthält 1,907 g Kaliumchlorid im Liter entsprechend 0,0010 g Kalium in 1 cm³.

Bemerkungen. I. CALEY konnte auf diese Weise 1,0 bis 5,0 mg Kalium mit einem maximalen Fehler von + 0,1 mg bestimmen; bei 10,0 mg Kalium betragen die Abweichungen + 0,1 bis + 0,3 mg. Voraussetzung für diese Genauigkeit ist, daß der Gehalt der Vergleichslösung etwa gleich demjenigen der zu untersuchenden Lösung ist, so daß der durch die Löslichkeit des Kaliumpikrates veranlaßte Fehler herausfällt. (In gut verschlossenen Gefäßen können die Vergleichslösungen sogar 1 Jahr lang benutzt werden.) Außerdem muß die Temperatur von 20° möglichst eingehalten werden, da die Löslichkeit des Kaliumpikrates mit steigender Temperatur merklich zunimmt, bei niedrigerer Temperatur aber die Pikrinsäure auskristallisieren kann und außerdem die Anwesenheit von Natrium in stärkerem Maße stört. Das Verhältnis der Raumteile von Lösung und Reagens ist als das günstigste ermittelt worden.

II. Ein Nachteil der Methode, der jedoch hauptsächlich durch die Löslichkeitsverhältnisse der Pikrate veranlaßt ist (vgl. auch die Angaben von BOLLIGER unter B.), liegt darin, daß neben 1 bis 5 mg Kalium nur etwa 7 mg Natrium zugegen sein dürfen; bei größeren Mengen bleibt Natriumpikrat teilweise bei dem Kaliumpikrat. Demgegenüber hat die gleichzeitige Anwesenheit von je 5 mg Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium, Barium und Strontium oder von je 10 mg Lithium, Magnesium, Calcium, Aluminium und Eisen (im 3wertigen Zustand) auf die Bestimmung von 5 mg Kalium keinen Einfluß. Ammonium, Rubidium und Caesium verhalten sich ebenso wie Kalium. Alle Salze sollen in Form von Chloriden vorliegen; Sulfate können in der üblichen Weise mit Bariumchlorid in Chloride übergeführt werden. Geringe Mengen von unlöslichen Substanzen wie Kieselsäure oder Bariumsulfat stören nicht.

III. ANTIPOW-KARATAJEW und MIASNIKOWA haben die Methode unter wechselnden Bedingungen nachgeprüft. Danach kann die Fällung bei 12 bis 15° ausgeführt werden; weiterhin ist ein 10 bis 15 Min. langes Rühren der Lösung nach Zugabe des Reagenses günstig für die Entstehung größerer, durch Glaswolle filtrierbarer Krystalle. Nach ihren Angaben stören Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und EisenIII-Ionen sowie auch Phosphat- und Silicat-Ionen nicht, während die Ergebnisse zu niedrig werden, wenn die Natriummenge mehr als das Zweifache der Kaliummenge beträgt.

Literatur.

- ANTIPOW-KARATAJEW, I. N. u. A. M. MIASNIKOWA: Pr. Leningrad Dept. Inst. Fert. 17, 81 (1933); durch Brit. chem. Abstr. 1933 A, 922.
 BOLLIGER, A.: (a) Pr. Roy. Soc. New South Wales 67, 240 (1933); durch Fr. 105, 45 (1936); (b) J. biol. Chem. 107, 229 (1934).
 CALEY, E. R.: Am. Soc. 53, 539 (1931).
 FISCHER, W. M.: Ph. Ch. 92, 581 (1916/17). — FRISCH, K.: J. pr. [1] 100, 229 (1867).
 HAGER, H.: P. C. H. 22, 225 (1881).
 MINOVICI, ST. u. AL. IONESCU: Bl. Soc. România 3, 25 (1921); durch C. 92 IV, 735 (1921).
 REICHARD, C.: Ch. Z. 25, 1151 (1901).
 STRECKER, W. u. A. JUNGCK: Fr. 63, 161 (1923).

§ 9. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliummetaperrhenat¹.

KReO₄, Molekulargewicht 289,41.

Allgemeines.

Die Metaperrhenate des Kaliums und der nächst verwandten Kationen sind den entsprechenden Perchloraten weitgehend ähnlich, so daß die Kaliumbestimmung mit Metaperrheniumsäure in gleicher Weise ausführbar ist wie mit Perchlorsäure. Der Vorzug der Kaliummetaperrhenatabscheidung liegt in dem mehr als doppelt so hohen Gewicht der Auswage; sie kann daher zur Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen von Bedeutung sein. Im übrigen bietet die Methode in Anbetracht der

¹ Nach I. u. W. NODDACK (c) muß die bisher als Perrheniumsäure bezeichnete Säure richtiger Metaperrheniumsäure genannt werden.

Seltenheit des Rheniums nicht so große Vorteile, daß sie für die gewöhnliche Laboratoriumspraxis Bedeutung hätte.

Eigenschaften des Kaliummetaperrhenates. Farblose, feine, wasserfreie Krystalle; tetragonal; schmelzen ohne Zersetzung bei etwa 550° ; Dichte 4,887. Beim plötzlichen Erhitzen des aus Wasser auskrystallisierten Salzes auf 240 bis 300° knistern die Krystalle infolge Freiwerdens von eingeschlossenem Wasser; bei starkem Erhitzen Sublimation ohne Zersetzung; Siedepunkt bei 763 mm 1375° . Im Wasserstoffstrom tritt bei 500° Reduktion zu metallischem Rhenium ein (vgl. VORLÄNDER und DALICHAU sowie VORLÄNDER, HOLLATZ und FISCHER).

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei $2,01^{\circ}$ $0,4970$ g, bei $23,80^{\circ}$ $1,172$ g, bei $50,45^{\circ}$ $3,229$ g, bei $100,30^{\circ}$ $10,478$ g. In $12,5\%$ iger Kalilauge sind bei 20° nur noch $0,038$ g Kaliummetaperrhenat in 100 cm³ löslich [NODDACK (b)].

Über die Löslichkeiten des Kaliumsalzes und der Salze einiger verwandter Kationen in Alkohol-Wasser-Gemischen macht TOLLERT folgende Angaben:

Tabelle 14. Löslichkeit verschiedener Metaperrhenate in Alkohol.

Gelöstes Salz	Temperatur °C	Äthylalkohol Gew.-%	Löslichkeit g Salz/l
KReO ₄	18,5	89,7	0,302
Ba(ReO ₄) ₂ . .	18,5	89,7	2,45
NaReO ₄	19,5	89,7	22,42
NaReO ₄	18,0	99,1	11,14

In 100 cm³ Äthylalkohol von $94,6$ Gew.-%, der $2,5$ Gew.-% Methylalkohol enthält, lösen sich bei 18° $0,0180$ g Kaliummetaperrhenat [TOLLERT (a)]. Vgl. hierzu die Löslichkeiten der Perchlorate in § 3, S. 129f.

Von den außer dem Kaliumsalz schwer löslichen Metaperrhenaten enthalten die wäßrigen Lösungen an Thalliumsalz bei $20,3^{\circ}$ $0,16$ g, an Rubidiumsalz bei $19,2^{\circ}$ $1,05$ g, an Caesiumsalz bei 19° $0,78$ g und an Silbersalz bei 20° $0,32$ g in 100 cm³ [NODDACK (b)]. Die Löslichkeit von Ammoniummetaperrhenat beträgt bei 20° $6,1$ g in 100 cm³ wäßriger Lösung [NODDACK (c)], von Natriummetaperrhenat etwa 100 g und von Bariummetaperrhenat etwa 15 g.

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung nach TOLLERT.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. TOLLERT verwendet eine 1% ige Lösung von Metaperrheniumsäure, deren Verunreinigung an Kaliummetaperrhenat er durch Eindampfen eines bestimmten Volumens ermittelt. Über die Herstellung vgl. Bem. II. Für die Kaliumbestimmung genügt es, 5 bis 10% mehr Reagens anzuwenden, als zur Überführung der vorhandenen Salze in Metaperrhenate erforderlich ist.

Abscheidung und Bestimmung. Die sulfatfreie Salzlösung wird nach Zugabe der angegebenen Menge Metaperrheniumsäure in einer „Kalischale“ zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch nochmaliges Eindampfen zwecks Reinigung umkrystallisiert. Nach dem Erkalten übergießt man die trockene Masse für je $0,2$ g Metaperrhenat mit etwa 40 cm³ 85 - bis 90% igem Äthylalkohol, dem man zuvor 1 Vol.-% 1% ige Metaperrheniumsäurelösung zugesetzt hat, und rührt längere Zeit vorsichtig mit einem Glasstab (Bem. III). Der Alkohol wird durch einen gewogenen Porzellanfältertiegel (BERLINER PORZELLANMANUFAKTUR A₂) abdekantiert und der Rückstand nach Verdunsten des restlichen Alkohols auf dem Wasserbad nochmals mit Wasser und einigen Tropfen Metaperrheniumsäure zur Trockne gedampft. Nun wird in gleicher Weise mit dem Waschkohol verrührt und der Niederschlag schließlich vollständig damit ausgewaschen. Zur Entfernung der Metaperrheniumsäure wäscht man mit einer kleinen Menge reinen absoluten Alkohols nach. Nach dem Trocknen bei 110° wird gewogen. Umrechnungsfaktor für Kalium = $0,1351$.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Für Einwägen von $20,0$ mg Kaliumchlorid hat TOLLERT Fehler von 0 bis -2% erhalten, und zwar in Anwesenheit von 20 bzw. 100 mg Natriumchlorid oder von 20 mg NaCl und 40 mg MgCl₂ · 6 H₂O oder von 10 mg BaCl₂ · 2 H₂O. Ein zu hoher Gehalt der Lösung an Barium-Ionen ist zu vermeiden.

II. Das Fällungsmittel kann hergestellt werden durch Lösen von metallischem Rhenium in etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure (D 1,2), Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad und Aufnehmen des erkalteten gelben Rückstandes mit der erforderlichen Menge Wasser. Zeigt sich beim Eindampfen eine geringe Reduktion des Rhenium-VII-oxydes durch Blaufärbung, so setzt man einige Tropfen verdünntes Wasserstoffperoxyd hinzu und dampft nochmals zur Trockne, bevor man mit Wasser löst. Angaben über die Dichte

verschieden konzentrierter Lösungen macht FEIT. Möglicherweise ausfallendes Kaliummetaperrhenat ist abzufiltrieren; das fertige Reagens ist außerdem vor der Verwendung durch Eindampfen eines bestimmten Volumens auf einen Gehalt an Kaliumsalz zu prüfen, ein solcher ist bei den Bestimmungen in Rechnung zu setzen. (Durch die VEREINIGTEN CHEMISCHEN FABRIKEN in Leopoldshall kann die Säure auch fertig bezogen werden.) — Die Zurückgewinnung des Rheniums aus den Niederschlägen geschieht durch Reduktion des Kaliumsalzes im Wasserstoffstrom; aus den Filtraten ist die Metaperrheniumsäure nach dem Einengen zunächst mit Hilfe eines Überschusses von Kaliumchloridlösung oder von Kalilauge auszufällen.

III. Der Waschkohol soll 85- bis 90% ig sein, da 80% iger bereits merkliche Mengen Niederschlag löst und andererseits höher prozentiger Alkohol das Natriumsalz zu langsam auflösen würde. Da die langsame Auflösbarkeit des Natriummetaperrhenat bereits bei der angegebenen Konzentration zu beobachten ist, soll der Eindampfungsrückstand längere Zeit mit dem Alkohol verrieben werden, als es bei der Kaliumperchloratmethode üblich ist.

IV. Einfluß anderer Stoffe. Die oben genannten, schwer lösliche Metaperrhenate bildenden Kationen dürfen natürlich nicht zugegen sein; auch größere Mengen Bariumsalz sollen vermieden werden. Hinsichtlich des Ammoniums besteht die Möglichkeit, etwa mit dem Kaliummetaperrhenat abgeschiedenes Ammoniumsalz durch stärkeres Erhitzen des Niederschlages zu beseitigen. Die Lösung darf weiterhin keine Anionen enthalten, die mit den vorhandenen Kationen in Alkohol schwer lösliche Salze bilden, insbesondere ist es wie bei der Kaliumperchloratbestimmung erforderlich, Sulfat-Ionen auszufällen. Da Kaliummetaperrhenat und RheniumVII-oxyd beim Erhitzen bedeutend beständiger sind als die entsprechenden Chlorverbindungen, spielt die Anwesenheit organischer Stoffe nicht die bei der Kaliumperchloratbestimmung zu beachtende Rolle.

B. Maßanalytische Bestimmung nach DRUCE.

Die Titration der Kaliummetaperrhenatlösung ist mit Silbernitratlösung ausführbar unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator.

Arbeitsvorschrift. Man fällt das Kalium nach den Angaben von TOLLERT, löst das Kaliummetaperrhenat in warmem Wasser zu einer etwa 0,05 n Lösung (d. i. 14,47 g auf 1 l) und titriert nach Zugabe von Kaliumchromat als Indicator mit einer 0,05 n Silbernitratlösung, die man zuvor gegen reines Kaliumchlorid eingestellt hat.

DRUCE erhielt bei der Bestimmung von etwa 20 mg Kalium einen mittleren Fehler von — 2,5%. Verschiedene Abänderungen der Arbeitsweise lieferten weniger brauchbare Ergebnisse, insbesondere bewährten sich nicht die Verwendung von Fluoresceinnatrium als Adsorptionsindicator sowie auch die Fällung in saurer Lösung nach VOLHARD. Phosphat, Arsenat, Molybdat und Wolframat dürfen bei der Titration nicht zugegen sein.

Literatur.

DRUCE, J. G. F.: Chem. N. 145, 186 (1932); durch C. 103 II, 2995 (1932) u. Chem. Abstr. 27, 44 (1933).

FEIT, W.: Z. anorg. Ch. 199, 271 (1931).

NODDACK, J. u. W.: (a) Z. anorg. Ch. 181, 1 (1929); (b) Angew. Ch. 44, 215 (1931); (c) Das Rhenium. Leipzig 1933.

TOLLERT, H.: (a) Naturwiss. 18, 849 (1930); (b) Z. anorg. Ch. 204, 140 (1932).

VORLÄNDER, D. u. G. DALICHAU: B. 66, 1534 (1933). — VORLÄNDER, D., J. HOLLATZ u. J. FISCHER: B. 65, 535 (1932).

§ 10. Bestimmung durch Abscheidung als Kaliumdipikrylaminat.

$[C_6H_2(NO_2)_3]_2$ NK, Molekulargewicht 477,18.

Allgemeines.

Kalium bildet mit Dipikrylamin (*Hexanitrodiphenylamin*) ein schwer lösliches Salz. Rubidium und Caesium verhalten sich ebenso; dagegen sind die entsprechenden Salze von Natrium, Lithium, Magnesium und Calcium leicht löslich. Die Bestimmung geschieht durch Auswägung, durch acidimetrische Titration oder colorimetrisch mit Hilfe der Eigenfarbe der Dipikrylaminatlösung.

Nachdem POLUEKTOFF (1933) festgestellt hatte, daß die Bildung des Dipikrylaminates eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Kalium ermöglicht, und VAN NIEUWENBURG und VAN DER HOEK (1935) die sehr gute Eignung des Reagenses für den mikroskopischen Kaliumnachweis beobachtet hatten, haben WINKEL und MAAS (1936) die Verwendbarkeit der Dipikrylaminatlösung für die Kaliumbestimmung geprüft. Die auf Grund der vorgeschlagenen Methode von seiten der Agrikulturchemiker ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die Arbeitsbedingungen für höhere Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse noch einer präziseren

Festlegung bedürfen. KOLTHOFF und BENDIX (1939) haben schließlich die sich mit dieser neuen Kaliumbestimmungsmethode bietenden Möglichkeiten eingehender systematisch geprüft.

Eigenschaften des Kaliumdipikrylaminates. Orangerote bis rote Krystalle, die körnig ausfallen und leicht filtrierbar und auswaschbar sind (WINKEL und MAAS); unter dem Mikroskop sind lange Rhomben und Sechsecke von tiefgelber Farbe und hoher Doppelbrechung sichtbar (VAN NIEUWENBURG und VAN DER HOEK). Bei 100° wird anhaftendes Wasser abgegeben. Bei sehr hohem Erhitzen erfolgt Zersetzung und möglicherweise auch Verpuffung des Salzes (WINKEL und MAAS).

Löslichkeit. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 25° 0,88 g und bei 0° 0,073 g Salz im Liter (KOLTHOFF und BENDIX). KIELLAND hat auf Grund colorimetrischer Messungen für die *Löslichkeitsprodukte* bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte berechnet:

Temperatur	15°	25°	34°	49°
Löslichkeitsprodukt L_c .	$0,67 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$

Mit Hilfe von thermodynamischen Daten ist er zu folgenden Werten für die Löslichkeit in Mol/Liter gekommen:

Temperatur	15°	25°	35°	45°
Mol Kaliumsalz/Liter . .	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$

Beim *Auswaschen* des Niederschlages mit einer 1,5%igen Magnesiumdipikrylaminatlösung berechnet sich aus dem Gewichtsverlust bei 25° eine Löslichkeit von 0,14 g für 1 l Reagens. In 0,5%igem Reagens lösen sich unter gleichen Bedingungen 0,25 g/l bei 25° und 0,028 g/l bei 0° (KOLTHOFF und BENDIX). Auf Zusatz von Säure scheidet sich aus der Lösung Dipikrylamin in gelben Flocken ab.

In *Aceton* ist das Kaliumsalz leicht löslich; es löst sich auch in Äther, Äthylalkohol, Methylamylketon, nicht jedoch in Chloroform, Dichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol (KOLTHOFF und BENDIX).

Die Löslichkeit des *Natriumdipikrylaminates* ist etwa 75mal so groß wie die des Kaliumsalzes (WINKEL und MAAS).

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Arbeitsvorschrift nach KOLTHOFF und BENDIX. **Lösungen.** Das als *Fällungsmittel* dienende Magnesiumdipikrylaminat wird bereitet durch Überspülen einer Mischung von 12 g Dipikrylamin und 5 g Magnesiumoxyd mittels 400 cm³ Wasser in einen 500 cm³-ERLENMEYER-Kolben. Nach gutem Umschütteln (Erhitzen soll vermieden werden) und 15- bis 20stündigem Stehen wird filtriert. Man erhält so ein an Magnesiumdipikrylaminat 3%iges bzw. 0,066 n Reagens. Die Konzentration kann ermittelt werden durch Wägung des nach Eindampfen von 5 cm³ Lösung bleibenden Rückstandes. Das Reagens ist nach längerem Stehen nötigenfalls vor Gebrauch zu filtrieren. — *Waschflüssigkeit:* Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des Kaliumsalzes in Wasser wird wenigstens einige Stunden lang in Eiswasser gestellt; danach wird die klare Lösung mit einem Filterstab oder auch mittels einer Pipette abgesaugt.

Abscheidung und Bestimmung. Man bringt die zu untersuchende Lösung in einen gewöhnlichen 30 cm³-Porzellantiegel, der zuvor gemeinsam mit einem dünnen Glasstab und einem Filterstäbchen (nach EMICH) tariert worden ist. Die Lösung muß neutral sein; sie wird nötigenfalls mit Natronlauge bzw. Salzsäure in Gegenwart von Thymolblau neutralisiert. Ihre Konzentration soll etwa 2 mg K/cm³ betragen. Unter beständigem Umrühren fügt man tropfenweise einen 50- bis 100%igen Überschuß des 3%igen Magnesiumreagens (für 10 mg Kalium 7 cm³ Reagens) hinzu. Der Tiegel mit der Lösung und dem Glasstab wird wenigstens 15 Min. lang

in Eiswasser abgekühlt. Während er in diesem bleibt, saugt man mit Hilfe des Filterstäbchens die Lösung von dem Niederschlag, bis dieser so trocken wie möglich ist. Man wäscht dann 1mal mit auf 0° abgekühltem Wasser, anschließend mit 3 bis 4 l cm³-Anteilen der eisgekühlten gesättigten Kaliumdipikrylaminatlösung und nochmals mit 0,5 cm³ eisgekühltem Wasser.

Filterstäbchen und Glasstab bleiben mit dem Niederschlag in dem Tiegel, der außen abgewischt und dann 1 Std. lang bei 110° getrocknet wird. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird er gewogen. Der Faktor zur Umrechnung der gefundenen Gewichtsmenge Dipikrylaminat auf Kalium beträgt 0,08194.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Zur Erzielung genauer Ergebnisse ist in erster Linie darauf zu achten, daß eine Temperaturerhöhung der Lösung während des Filtrierens und Auswaschens vermieden wird (KOLTHOFF und BENDIX; s. auch SCHMITT und OTT sowie GIESECKE und SCHULTE). Dies wird durch das Arbeiten mit einem Filterstäbchen am besten ermöglicht. KOLTHOFF und BENDIX haben bei der Bestimmung von 5 bis 20 mg Kalium (entsprechend etwa 0,06 bis 0,24 g Auswage) einen Fehler von etwa $\pm 0,3\%$ erhalten; die Abweichungen sind meist negativ und erreichen höchstens $-0,5\%$. Auch 1 mg Kalium konnten sie mit Hilfe einer Halbmikrowaage noch mit einer Genauigkeit von 0,5% bestimmen. Es ist dabei gleichgültig, ob Chlorid, Nitrat oder Sulfat vorliegt.

50 bis 100 mg Natrium stören neben 10 mg Kalium nicht. Bei Natriummengen bis zu etwa 250 mg können durch Wiederholung der Fällung noch richtige Ergebnisse erhalten werden. Der Niederschlag wird dann — vor dem Auswaschen — mit 3 cm³ Aceton gelöst, der Filterstab mit etlichen Tropfen Aceton gereinigt und entfernt, die Lösung im Tiegel mit 5 cm³ Wasser und 3 cm³ Reagens versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Beseitigung des Acetons erhitzt. Nach dem Erkalten wird wie in der Arbeitsvorschrift angegeben weitergearbeitet. Noch größere Natriummengen veranlassen bei der beschriebenen Arbeitsweise Unvollständigkeit der Kaliumfällung. Man kann in solchen Fällen durch Vergrößerung des Lösungsvolumens und der Reagensmenge noch etwas weiterkommen und auf diese Weise z. B. 1 mg Kalium neben 80 mg Natrium mit einem Fehler von $-2,5\%$ bestimmen. Sind Spuren von Kalium in Natriumsalz zu ermitteln, so soll ersteres zunächst als Kobalttripelnitrit abgetrennt und nach dessen Zersetzung und Beseitigung des Kobalts die Dipikrylaminatfällung ausgeführt werden.

Die Genauigkeit der Kaliumbestimmung wird nicht geändert durch die Anwesenheit von 12 mg Lithium, 100 mg Magnesium oder 84 mg Calcium bzw. die gleichzeitige Anwesenheit von je 100 mg Natrium und Magnesium und 20 mg Lithium neben 10 mg Kalium. 1 mg Kalium läßt sich neben 100 mg Calcium noch auf 0,4% genau bestimmen. Barium-Ion stört dagegen bereits in geringer Menge infolge Mitfällung.

Die Bestimmung von 10 mg Kalium in Gegenwart von 100 mg Ammonium (als Sulfat) hat um 0,4 bis 0,5% zu hohe Ergebnisse geliefert.

Bei Vorliegen einer phosphathaltigen Lösung ist statt des Magnesiumreagens das Natriumreagens anzuwenden (s. Bem. II). Es lassen sich dann 10 mg Kalium neben 90 mg Phosphat-Ion mit einem zwischen $-0,3$ und $\pm 0,0\%$ liegenden Fehler bestimmen (KOLTHOFF und BENDIX).

II. Das Reagens. In den Fällen, in denen sich die Anwendung des Magnesiumreagens verbietet (z. B. in Gegenwart von Phosphaten), ist die Fällung mit Natriumdipikrylaminat auszuführen. Dies kann dann auch in schwach alkalischer Lösung geschehen. Man bereitet davon eine 3%ige Lösung, indem man das Amin mit einem geringen Überschuß von Natriumcarbonat vermischt und die erforderliche Menge Wasser zugibt. — Reines Dipikrylamin kann ausgehend von dem im Handel befindlichen Ammoniumsalz durch mehrfache Ausfällung des in Wasser sehr schwer löslichenamins mittels Schwefelsäure erhalten werden (s. besonders WINKEL und

MAAS). In entsprechender Weise kann das Reagens auch aus den Filtraten und den Niederschlägen zurückgewonnen werden; letztere löst man zu diesem Zweck zunächst in etwas Aceton und fügt dann erst Wasser hinzu. — Es ist darauf hinzuweisen, daß das Reagens die Haut stark färbt und daß es — ebenso wie auch das Amin — nur langsam heilende, juckende Blasen verursachen kann, die erst nach einigen Tagen bemerkbar werden (KOLTHOFF und BENDIX); HOFFMANN sowie THUN und WENZEL haben allerdings derartige Nachwirkungen nicht beobachten können und auch die übrigen Bearbeiter erwähnen nichts davon.

III. Einfluß fremder Ionen. *Ammoniumsalze* werden am besten vor der Kaliumbestimmung beseitigt (s. Bem. I). Auf einfache Weise geschieht dies durch Erhitzen der Lösung mit einem geringen Überschuß von (kaliumfreiem!) Magnesiumoxyd, bis empfindliches Lackmuspapier durch die Dämpfe nicht mehr gebläut wird. Das Magnesiumoxyd wird dann abfiltriert und gut gewaschen. Kleine Mengen Ammonium-Ion können möglicherweise auch durch Ausführung der Kaliumfällung in schwach alkalischer Lösung (unter Verwendung des Natriumreagenses, s. Bem. II) unwirksam gemacht werden.

Über die Anwendbarkeit der Methode in Gegenwart von *Lithium-, Magnesium-, Calcium- und Barium-Ionen* s. Bem. I.

Die Beseitigung der — infolge ihrer Fällbarkeit als Hydroxyde — störenden *Schwermetall-Ionen* geschieht am besten mit Magnesiumoxyd: Die Lösung wird mit etwas von diesem versetzt und 10 Min. in gelindem Sieden gehalten; nach dem Abkühlen wird filtriert und der Niederschlag gut ausgewaschen. Es ist zu beachten, daß eine größere Niederschlagsmenge etwas Kaliumsalz zu adsorbieren vermag.

In Gegenwart von *Phosphat-Ionen* arbeitet man zweckmäßig mit *Natriumdipikrylamin* (s. Bem. I und II). Über die Verwendung von Kalkmilch oder Magnesiumcarbonat zur Abscheidung vgl. SCHMITT und OTT, HOFFMANN sowie GIESECKE und SCHULTE.

IV. Sonstige Arbeitsweisen. WINKEL und MAAS neutralisieren eine zur Untersuchung vorliegende Kaliumchloridlösung in Gegenwart von Methylrot oder Methylorange mit Natronlauge. Sie lassen dann in einem Porzellanschälchen unter kräftigem Umrühren mit einem Pistill das etwa 0,2 bis 0,5 n Magnesiumreagens in ungefähr 25%igem Überschuß hinzulaufen. Der Niederschlag wird sofort mit Hilfe eines Glasfiltertiegels (G 4) abfiltriert, mit wenig eisgekühltem destillierten Wasser übergespült und 1mal damit ausgewaschen, dann einige Male mit einer Kaliumdipikrylaminatlösung (0,5 g in 1 l Wasser) und schließlich noch 1mal mit Eiswasser nachgewaschen. Nach scharfem Absaugen wird er 1 Std. bei 100° getrocknet. Mit etwa 0,07 g reinem Kaliumchlorid erhielten die Genannten höchstens Fehler von — 0,3%.

Bei Versuchen mit Gemischen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Magnesiumsulfat wurde das Reagens zu der heißen Lösung gegeben und die weitere Abscheidung des Kaliumsalzes durch Kühlung unter fließendem Wasser bewirkt; es wurde dann sofort filtriert und nur mit eisgekühltem Wasser ausgewaschen. Als Fehlergrenze hat sich $\pm 0,5\%$ ergeben.

KOLTHOFF und BENDIX konnten mit reiner Kaliumchloridlösung bei Gebrauch eines Glasfiltertiegels auch bei sorgfältiger Eiskühlung der Lösungen nur eine Genauigkeit von — 2 bis — 3% für 10 mg Kalium erreichen. Damit steht auch der erfolglose Verlauf der Versuche im Einklang, die bezüglich der Anwendbarkeit der von WINKEL und MAAS angegebenen Methode auf die Kaliumbestimmung in Keimpflanzenaschen u. dgl. ausgeführt worden sind; sie haben ebenfalls durchweg zu niedrige Ergebnisse geliefert. Offenbar liegt hier die Hauptfehlerquelle in der Erhöhung der Temperatur der Lösungen während des Arbeitens. (S. besonders SCHMITT und OTT, weiterhin HOFFMANN sowie THUN und WENZEL und auch GIESECKE und SCHULTE.)

B. Maßanalytische Bestimmung.

Zur maßanalytischen Bestimmung dient die Tatsache, daß Säuren aus der Lösung des Kaliumdipikrylaminates das schwer lösliche Dipikrylamin abscheiden.

1. Indicatorenmethode von KOLTHOFF und BENDIX.

Arbeitsvorschrift. Die Abscheidung des Kaliums geschieht wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung. Das Kaliumdipikrylaminat wird mit Aceton aus dem Tiegel und dem Filterstäbchen gelöst (unter Übersaugen der Lösung in ein größeres Gefäß). Nach Zugabe von 5 bis 10 cm³ Wasser wird die Lösung erhitzt, ein bekannter Überschuß eingestellter Säure

hinzugefügt und das Erhitzen auf dem Wasserbad fortgesetzt, damit das ausgefallene Dipikrylamin zusammenflockt und das Aceton vollständig verdampft. Man kühlt dann mit Eiswasser, filtriert das Amin mit Hilfe eines Glasfiltertiegels ab und wäscht es mit Eiswasser aus. Nachdem aus dem mit der Waschflüssigkeit vereinigten Filtrat das Kohlendioxyd ausgekocht worden ist, wird in der Hitze in Gegenwart von Bromthymolblau der angewendete Säureüberschuß mit eingestellter Natronlauge zurücktitriert. Die verbrauchte Menge Säure ist der vorhandenen Menge Kalium äquivalent: 1 cm³ 0,1 n Säure entspricht 3,91 mg Kalium.

Wird das Amin nicht vollständig beseitigt, so wird bei der Titration etwas zuviel Lauge verbraucht. Bei der Bestimmung von 10 mg Kalium wurden für die Fällung desamins 5 cm³ 0,1 n Salzsäure verwendet; die Rücktitration geschah mit 0,035 n Natronlauge. Die erreichte Genauigkeit entspricht derjenigen der gewichtsanalytischen Methode.

Handelt es sich um Kaliummengen von 20 mg und mehr, so kann diese acidimetrische Bestimmung auch *indirekt* ausgeführt werden, indem die Fällung mit einer gemessenen, überschüssigen Menge einer bekannten Dipikrylaminatlösung geschieht und der Überschuß auf entsprechende Weise bestimmt wird. Mit 10 mg Kalium ließ sich so eine Genauigkeit von etwa 1% erreichen. Für kleinere Kaliummengen ist diese Methode ungeeignet, da dann zweckmäßig zur vollständigen Kaliumfällung ein größerer Überschuß von Reagens verwendet wird.

2. Konduktometrische Methode von WINKEL und MAAS.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung des Kaliumdipikrylaminates in Aceton wird soweit mit Wasser verdünnt, daß die Acetonkonzentration etwa 20 bis 30% beträgt. Dann wird unmittelbar mit 0,1 n Salzsäure oder auch Naphthalin- α -sulfonsäure in der bei konduktometrischen Bestimmungen üblichen Weise titriert. Der Kurvenverlauf gibt bei beiden genannten Säuren deutliche Schnittpunkte. Zu beachten ist, daß die Anwesenheit von Aceton eine zu Beginn etwas verzögerte Abscheidung desamins veranlaßt. Es muß deshalb nach Zusatz der ersten Säuremengen kurze Zeit gewartet werden.

Auch hier ist ein indirektes Verfahren beruhend auf der Titration des Reagenzüberschusses möglich.

C. Colorimetrische Bestimmung.

Die für sehr kleine Kaliummengen zweckmäßige colorimetrische Bestimmung geschieht auf Grund der je nach der Konzentration lichtgelben bis orangeroten Eigenfarbe der Kaliumdipikrylaminatlösung.

1. Methodé von KOLTHOFF und BENDIX.

Arbeitsvorschrift. Die 0,1 bis 0,01 mg Kalium enthaltende Lösung wird in einem 20 cm³-Porzellantiegel bis zur Trockne eingedampft. Zu dem Rückstand werden 3 Tropfen des 3%igen Magnesium- (oder auch Natrium-) Reagenses (s. unter A. Arbeitsvorschrift und Bem. II) gegeben. Man arbeitet weiterhin wie bei der unter A. gegebenen Vorschrift, verwendet jedoch ein entsprechend kleineres Filterstäbchen und wäscht mit 2 Tropfen Eiswasser bzw. 7 bis 10 Tropfen der Waschflüssigkeit und schließlich noch mit 1 Tropfen Eiswasser aus. Der Niederschlag wird dann mit Aceton vollständig aus dem Filterstäbchen in den Tiegel gelöst und die Acetonlösung mit 0,001 n Natronlauge auf ein bestimmtes Volumen (z. B. 100 cm³) verdünnt. Nachdem die Farbstärke der Lösung in geeigneter Weise gemessen worden ist, geschieht die Auswertung des Ergebnisses an Hand von Eichkurven, deren Verlauf man mit bekannten Kaliumsalzlösungen ermittelt hat.

KOLTHOFF und BENDIX haben Kaliummengen von 10 bis 100 γ auf 1 bis 2 γ genau bestimmen können. Auch in Gegenwart von 0,5 bis 3,0 mg Natrium oder Magnesium oder von 1,0 mg Lithium oder Calcium kann mit einer Genauigkeit von 3 bis 4 γ gerechnet werden. Die Genannten haben ein photoelektrisches Colorimeter mit blauem Filter benutzt.

Bezüglich der *Farbmessung* ist noch darauf hinzuweisen, daß das BEERSche Gesetz für eine Kaliumdipikrylaminatlösung *nicht* gilt.

Der Zusatz von Lauge dient der Zurückdrängung der in rein wäßriger Lösung in geringem Maße auftretenden Hydrolyse. Eine größere Menge Lauge ändert die Lichtabsorption nicht. Beachtenswert ist weiterhin, daß die Farbe der Lösung beständig ist und auch Temperaturänderungen nur sehr geringen Einfluß haben. Eine Lösung von 0,02 mg des Kaliumsalzes in 100 cm³ gibt noch eine deutliche gelbe Farbe.

2. Technische Methode von KIELLAND.

Arbeitsvorschrift. Als *Reagens* dient eine schwach alkalische, etwa 0,1 n Natriumdipikrylaminatlösung.

Die Kaliumsalzlösung soll neutral oder schwach alkalisch und frei von Ammoniumsalzen sein. Etwa 5 cm³ mit einem Gehalt von 1 bis 7 mg Kaliumoxyd werden in einem 10 bis 15 cm³ fassenden Zentrifugengläschen, das im unteren Teil auf 20 mm Länge nur 3 mm lichte Weite hat, mit mindestens 3 cm³ Reagens bei Zimmertemperatur gefällt. Nachdem man die Lösung etwa 1/2 Min. lang mit einem dünnen Glasstab gut gerührt hat, zentrifugiert man und dekantiert die klare Lösung mit einer Pipette. Danach wird die Innenwand des Gläschens mit destilliertem Wasser abgespült, das Kaliumdipikrylaminat ohne Beseitigung der anhaftenden Mutterlauge mit Wasser gelöst und die Lösung auf 250 cm³ verdünnt. 5 cm³ dieser Lösung werden nochmals auf 250 cm³ aufgefüllt. Die Farbmessung erfolgt in einem *Stufenphotometer* gegen optisch reines Wasser unter Vorschaltung des Spektralfilters S 43 bei einer Schichtdicke von etwa 5 mm.

Enthält die Ausgangslösung größere Mengen an puffernd wirkenden Salzen, so soll sie vor der Fällung auf einen pH-Wert von 8 bis 9 gebracht werden.

Die Auswertung der Ergebnisse geschieht an Hand von empirisch ermittelten Kurven, die die Abhängigkeit zwischen Extinktion und vorhandener Kaliummenge wiedergeben.

KIELLAND empfiehlt die Methode zur *Schnellbestimmung des Kaliums für technische Zwecke*. Bei seinen Versuchen mit Mischdüngern betragen die Abweichungen der Ergebnisse der Perchloratmethode und des neuen colorimetrischen Verfahrens berechneten Prozentgehalte an Kaliumoxyd voneinander im allgemeinen nicht mehr als 0,1% *absolut*, bei einem Gesamtgehalt von etwa 20%. Die Genauigkeit der Bestimmung wird zu etwa 0,5% *absolut* angegeben.

Literatur.

- GESECKE, F. u. L. SCHULTE: *Bodenkunde Pflanzenernähr.* 6, 139 (1938).
 HOFFMANN, O.: *Bodenkunde Pflanzenernähr.* 6, 133 (1938).
 KIELLAND, J.: B. 71, 220 (1938). — KOLTHOFF, I. M. u. G. H. BENDIX: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* 11, 94 (1939).
 NEUWENBURG, C. J. VAN u. T. VAN DER HOEK: *Mikrochemie* 18, 175 (1935).
 POLUEKTOFF, N. S.: *Mikrochemie* 14, 265 (1933/34).
 SCHMITT, L. u. M. OTT: *Bodenkunde Pflanzenernähr.* 6, 127 (1938).
 THUN, R. u. O. WENZEL: *Bodenkunde Pflanzenernähr.* 6, 136 (1938).
 WINKEL, A. u. H. MAAS: *Angew. Ch.* 49, 827 (1936).

§ 11. Bestimmung als Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat.



Allgemeines.

Die von H. und W. DAVIES vorgeschlagene Bestimmungsmethode beruht auf der *Fällbarkeit des Kaliums-Ion mit Natrium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat*. Der Niederschlag kann ausgewogen werden; WIGGINS und WOOD bestimmen seine Menge colorimetrisch und volumetrisch.

Eigenschaften des Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonates. Farblose, krystallwasserfreie, charakteristische glitzernde Schuppen (bei langsamer Krystallisation

Tabelle 15. Löslichkeit verschiedener Alkali-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonate in Wasser in g Salz auf 100 g Wasser (H. und W. DAVIES).

Temperatur	Kaliumsalz	Ammoniumsalz	Natriumsalz
0°	0,235	0,935	10,4
20,1°	0,405	1,77	15,05
30°	0,57	2,58	20,0

manchmal auch Nadeln); Kaliumgehalt = 13,50%; können bei 110° getrocknet werden.

Löslichkeit. Tabelle 15 enthält die für die Kaliumbestimmung interessierenden Löslichkeitsangaben.

Das Kaliumsalz ist auch in siedendem Wasser nur mäßig löslich. Das Rubidiumsalz verhält sich ähnlich wie das Kaliumsalz hinsichtlich der Löslichkeit in kaltem Wasser, während das Lithium- und das Caesiumsalz wie das Natriumsalz leicht löslich sind; das Magnesiumsalz ist sehr leicht löslich¹ (bei 15° zu einer mehr als 50%igen Lösung), desgleichen das Aluminiumsalz; das Bariumsalz dagegen ist in der Kälte mäßig und nur in heißem Wasser leicht löslich.

¹ Es ist auch in kaltem und heißem Äthylalkohol leicht löslich.

Bestimmungsverfahren.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums als Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat.

Arbeitsvorschrift von H. und W. DAVIES. Zur Herstellung des Fällungsmittels geht man von 6-Chlor-5-nitro-m-toluolsulfonylchlorid aus, hydrolysiert es durch 3stündiges Kochen mit 90%igem Alkohol (Rückflußkühler) und vertreibt den Chlorwasserstoff durch Einengen auf dem Wasserbad und noch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser. Die wäßrige Lösung der Sulfosäure wird danach mit Natronlauge titriert (für 0,1 Mol Säure sind 4,0 g NaOH erforderlich) und das durch Eindampfen bis zur Trockne abgeschiedene Natriumsalz aus Wasser umkrystallisiert; es krystallisiert wasserfrei in farblosen Schuppen (W. DAVIES und H. und W. DAVIES).

Abseidung und Bestimmung. Eine heiße Lösung von Kaliumsalz in 15 bis 25 cm³ Wasser, deren Konzentration etwa 1,5 g Kalium/100 cm³ entsprechen soll, wird mit 25 bis 40 cm³ (mindestens 30% mehr als die theoretische Menge) einer kalt gesättigten Lösung des Natriumsulfonates versetzt und wenigstens 5 Min. lang zum gelinden Sieden erhitzt, bis der entstandene Niederschlag sich löst; nötigenfalls ist noch etwas Wasser hinzuzusetzen. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Kaliumsulfonat in einem GOOCH-Tiegel gesammelt, gut abgesaugt, mit dem Zwei- bis Dreifachen seines Gewichtes an Wasser ausgewaschen, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hierauf gewogen. 1 g Auswage = 0,1350 g Kalium.

Bemerkungen. H. und W. DAVIES haben mit etwa 0,15 bis 0,4 g Kalium eine beachtliche Genauigkeit erhalten: einzelne Beleganalysen für verschiedene untersuchte Salze zeigen Fehler von unter 0,1% für Kaliumchlorid, von + 0,5% für Kaliumnatriumtartrat und von etwa + 1% für Kaliumaluminiumalaun. Mit etwa auf das Doppelte verdünntem Reagens beträgt der Fehler für Kaliumchlorid — 1%. Sulfat-Ion ist offenbar ohne Einfluß. Bei der Kaliumchloridanalyse sind die Fehler auch noch unter 0,1%, wenn zu 25 cm³ der Lösung (= 0,4 g Kalium) 35 cm³ gesättigte Reagenslösung und nach dem Abkühlen 25 cm³ einer 10%igen Natriumhydroxylösung unter Umrühren zugesetzt werden; in diesem Falle wurde mit 10 cm³ Wasser ausgewaschen.

Wenn der Niederschlag gut abgesaugt wird, so genügt bei reiner Kaliumsalzlösung schon eine geringe Menge *Waschwasser*; macht ein größerer Gehalt der Lösung an Natrium- oder anderen Metallsalzen ein gründlicheres Auswaschen erforderlich, so wird dazu zweckmäßig eine bei Zimmertemperatur mit dem Kaliumsulfonat gesättigte Lösung verwendet. Erdalkali-Ionen müssen vor der Kaliumfällung beseitigt werden.

H. und W. DAVIES sehen diese Versuche selbst als vorläufige an, halten sie aber für ohne Schwierigkeiten übertragbar auf die *Bestimmung kleiner Kaliummengen*, und zwar am besten in der Weise, daß das abgewogene Salz unmittelbar zu der gesättigten Reagenslösung gegeben und dann so viel Wasser hinzugefügt wird, daß beim Sieden gerade Auflösung erfolgt.

GEN. CHEM. & PHARM. CO. LTD., *Sudbury* verwenden die Kaliumsulfonatfällung zur raschen schätzungsweisen Bestimmung von noch weniger als 2 mg Kalium in 5 cm³. Die Abscheidung tritt bei dieser Verdünnung sehr langsam ein, bei hoher Außentemperatur muß gekühlt werden (H. und W. DAVIES).

Zur *Wiedergewinnung des Sulfonylchlorides* aus den Kaliumsalzrückständen werden 6 g des trockenen Kaliumsalzes mit 9 g Phosphorpentachlorid und 4 g Phosphoroxychlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einem siedenden Wasserbad erhitzt; nach 1 Std. wird die ölige Flüssigkeit in 200 cm³ Wasser gegossen und nach mehrstündigem Stehen das abgeschiedene feste Sulfonylchlorid abgetrennt, mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet.

B. Maßanalytische und colorimetrische Bestimmung des Kaliums nach Abscheidung als Kalium-6-chlor-5-nitro-m-toluolsulfonat.

Die maßanalytische Bestimmung des abgeschiedenen Sulfonates führen WIGGINS und WOOD mit Hilfe der Reduzierbarkeit der Nitritgruppe mittels ZinnII-chlorides oder TitanIII-chlorides aus, die colorimetrische Bestimmung durch Diazotierung der reduzierten Nitrogruppe. Diese Ausführungsarten sollen zu einer raschen Kaliumbestimmung in Grundwasser dienen.

Die Fehler dieser Methoden sind recht große: für etwa 0,02 bis 0,1 g Kalium etwa — 8% (mit ZinnII-chlorid), ± 6% (mit TitanIII-chlorid) bzw. — 10% (colorimetrisch). Sie sind offenbar zum Teil auf ungeeignete Abscheidungsbedingungen zurückzuführen (5 cm³ Lösung + 5 cm³ destilliertes Wasser + 25 cm³ 10%iges Reagens; nach dem Umrühren und 1stündigem Stehen bei 15° wird filtriert und mit 5 bis 10 cm³ Wasser gewaschen). Hinsichtlich der Ausführung sei nur kurz erwähnt, daß für die maßanalytische Bestimmung die Lösung des Kaliumsalzes in heißem Wasser in Kohlendioxidatmosphäre mit einem Überschuß von ZinnII-salz- bzw. TitanIII-salzlösung versetzt wird; der Überschuß wird dann mit Jodlösung bzw. EisenIII-salzlösung zurücktitriert. Zur colorimetrischen Bestimmung wird die Sulfonatlösung im

Zinkamalgamreduktor von JONES reduziert, die Aminogruppe diazotiert und mit „R-Salz“ (dem Natriumsalz der Säure von der Konstitution ) gekuppelt; zum Vergleich dienen auf gleiche Weise vorbehandelte Lösungen bekannten Kaliumgehaltes.

Literatur.

- DAVIES, W.: Soc. 121, 785 (1922). — DAVIES, H. u. W. DAVIES: Soc. 123, 2976 (1923). —
 DERMER, V. H. u. O. C. DERMER: Am. Soc. 60, 1 (1938).
 GEN. CHEM. & PHARM. CO. LTD., Sudbury: Chem. Age 26, 459 (1932); durch C. 103 II, 410
 (1932).
 WIGGINS, W. R. u. C. E. WOOD: J. Inst. Petrol. Tech. 21, 200 (1935).

§ 12. Sonstige auf der Abscheidung einer Kaliumverbindung beruhende Verfahren.

Die folgenden für die Kaliumbestimmung vorgeschlagenen Verfahren seien nur kurz charakterisiert, da sie bisher nur ganz vereinzelt verwendet worden sind bzw. sich nicht bewährt haben. Bei allen handelt es sich um die Abscheidung des Kaliums als Doppel- bzw. Tripelsalz oder als Komplexsalz.

1. Abscheidung des Kaliums als Tripelnitrit. Die *maßanalytische* Bestimmungsmethode von BULLI und FERNANDES beruht auf der bereits von CUTTICA für den qualitativen Kaliumnachweis verwendeten Bildung von schwer löslichem *Kalium-Blei-KobaltIII-nitrit* der Zusammensetzung $K_2PbCo(NO_2)_6$. Der Niederschlag besteht aus schwarzgrünen Mikrokrystallen konstanter Zusammensetzung, die nach CUTTICA wasserfrei und luftbeständig sind. Voraussetzung für ihre Bildung ist die Abwesenheit von Säure, da diese die Oxydation der KobaltII-Ionen zu KobaltIII-Ionen durch salpetrige Säure veranlassen würde. BULLI und FERNANDES (b) verwendeten diese Abscheidungsform für die Kaliumbestimmung in Mineralwasser sowie in den verschiedensten für die Landwirtschaft wichtigen Produkten. Es werden z. B. 50 cm³ des zu untersuchenden Wassers mit 5 g Bleinitrat versetzt und der zunächst entstehende Niederschlag abfiltriert. In dem Filtrat löst man 15 g Natriumnitrit und fügt noch 2 bis 3 cm³ gesättigte Kobaltnitratlösung hinzu. Nach 15 bis 20 Min. langem Rühren kann durch einen Gooch-Tiegel filtriert und mit wenig Wasser ausgewaschen werden. Dann wird der Niederschlag wie bei der maßanalytischen KobaltIII-nitritmethode einige Zeit mit schwefelsaurer Permanganatlösung erhitzt und das zurückbleibende Permanganat schließlich mit Natriumoxalatlösung austitriert. 1 cm³ 0,1 n $KMnO_4 = 0,6517$ mg K. Die Fällung hat sich als weitgehend unabhängig von anderen Lösungsgenossen erwiesen.

SERGEJENKO (b) verwendet für die Kalium-Blei-KobaltIII-nitritfällung ein fertiges Reagens, welches er herstellt durch Zugabe einer gesättigten Lösung von 11,5 g Bleinitrat zu 15 g Natriumnitrit und 10 g Kobaltnitrat $[Co(NO_2)_2 \cdot 6 H_2O]$ und Auffüllen der Lösung auf 100 cm³. Das Reagens ist vor Gebrauch zu filtrieren. Zu der neutralen, ammoniumsalzfreien Kaliumlösung fügt er für je 20 mg Kalium 15 cm³ Reagens. Er hat bei der Bestimmung von 0,1 bis 0,3 g Kalium eine Genauigkeit von 1 bis 2% erhalten.

Das von LUDWIG und SPIRESCU für den mikrochemischen Kaliumnachweis empfohlene *Kalium-Kupfer-Bleinitrit* der Zusammensetzung $K_2CuPb(NO_2)_6$ ist nach STRECKER und JUNGCK für die quantitative Bestimmung nicht verwendbar.

2. Die Abscheidung des Kaliums als Kaliumphosphormolybdat, die bereits von DEBRAY für den qualitativen Nachweis sowie von RAULIN und WAVELET für die Bestimmung des Kaliums verwendet wurde, hat SCHLICHT wegen der Empfindlichkeit der Reaktion, der weitgehenden Unabhängigkeit derselben von sonstigen in der Lösung vorhandenen Stoffen und wegen des hohen Molekulargewichtes der Auswage eingehender hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für quantitative Bestimmungen geprüft. Die Versuche sind nicht beendet worden und lassen infolgedessen noch kein abschließendes Urteil zu. ILMENEW bestimmt die Niederschlagsmenge acidimetrisch. Vgl. auch GRETE sowie ILLINGWORTH und SANTOS.

MEYER weist auf die voraussichtlich in gleicher Weise anwendbare Fällung des Kaliums als *Kaliumphosphorwolframat* hin, die WÖRNER qualitativ benutzt hat.

3. YAJNIK und TANDON fällen das Kalium aus neutraler Sulfatlösung als Kaliumzirkonsulfat von der Zusammensetzung $K_2O + 2 ZrO_2 + 2 SO_3$. Die durch Auswägung des Niederschlages erhaltenen Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit denen der Perchlorat- und KobaltIII-nitritmethode; die Anwesenheit von Ammoniumsalzen soll dabei nicht stören und große Mengen von Natriumsalz wirken nur verzögernd auf die Abscheidung. Es sind über 100 Versuche ausgeführt worden.

LAVOYE verwendet die Schwerlöslichkeit von Kaliumaluminiumsulfat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zur Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß ROSE mit der Abscheidung und Wägung des Kaliums als Kaliumsiliciumfluorid K_2SiF_6 befriedigende Ergebnisse erhalten hat.

4. Die von CARNOT vorgeschlagene Methode, das Kalium in Gegenwart von Alkohol als Kaliumwismutthiosulfat von der Zusammensetzung $K_3Bi(S_2O_3)_3$ abzuscheiden und das im Niederschlag enthaltene Thiosulfat jodometrisch zu bestimmen, erwies sich bei der Nachprüfung durch KÜSTER und GRÜTERS auch bei weitgehend abgeänderten Versuchsbedingungen als unbrauchbar infolge der Bildung isomorpher Mischkristalle mit dem entsprechenden Natriumsalz (vgl. auch CUISINIER).

Es sei hier noch erwähnt, daß auch der von TARUGI in Vorschlag gebrachten Abscheidung des Kaliums als Kaliumpersulfat von PAJETTA jeder Wert abgesprochen wird.

Literatur.

- BULLI, M. u. L. FERNANDES: (a) Ann. Chim. applic. **13**, 46 (1923); durch C. **94 IV**, 562 (1923); (b) Giorn. Chim. ind. ed applic. **6**, 60 (1924); durch C. **95 II**, 110 (1924).
 CARNOT, A.: C. r. **86**, 478 (1878). — CUISINIER, V.: Bl. [4] **31**, 1064 (1922). — CUTTICA, V.: G. **53 I**, 185 (1923); durch C. **94 IV**, 184 (1923).
 DEBRAY, H.: Bl. Soc. chim. Paris [2] **5**, 404 (1866); durch Fr. **5**, 380 (1866).
 GRETE: Ch. Z. **33**, 1128 (1909).
 ILLINGWORTH, J. W. u. J. A. SANTOS: Nature **134**, 971 (1934). — ILMENEW, M. I.: Betriebslab. **6**, 1018 (1937); durch C. **109 I**, 948 (1938).
 KÜSTER, F. W. u. M. GRÜTERS: Z. anorg. Ch. **36**, 325 (1903).
 LAVOYE, M.: J. Pharm. Belg. **13**, 160 (1931); durch C. **102 I**, 2236 (1931). — LUDWIG, E. u. H. SPIRESCU: Bl. Soc. România **2**, 78 (1920); durch C. **92 II**, 1008 (1921).
 MEYER, G. C.: Ch. Z. **31**, 158 (1907).
 PAJETTA, R.: (a) G. **36 II**, 150 (1906); durch C. **77 II**, 1086 (1906); (b) G. **37 II**, 82 (1907); durch C. **78 II**, 1015 (1907).
 RAULIN, J.: C. r. **110**, 289 (1890). — ROSE, H. u. R. FINKENER: Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., S. 11. Leipzig 1871.
 SCHLICHT, A.: (a) Ch. Z. **30**, 1299 (1906); (b) **32**, 1125, 1138 (1908). — SSERGEJENKO, P. S.: (a) Ukrain. chem. J. **5**, 113 (1930); durch C. **101 II**, 1579 (1930) u. Chem. Abstr. **24**, 5663 (1930); (b) Ukrain. chem. J. **7**, Wissensch. Teil **36** (1932); durch C. **104 I**, 3983 (1933) u. Brit. chem. Abstr. **1933 A**, 42. — STRECKER, W. u. A. JUNGCK: Fr. **63**, 161 (1923).
 TARUGI, N.: (a) G. **34 I**, 324 (1903); durch C. **75 II**, 366 (1904); (b) G. **37 I**, 381 (1907); durch C. **78 II**, 559 (1907).
 WAVELET: Ann. Chim. anal. **5**, 289 (1900); durch C. **71 II**, 689 (1900). — WÖRNER, E.: Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**, 4 (1899); durch C. **71 I**, 517 (1900).
 YAJNIK, N. A. u. G. L. TANDON: J. Indian chem. Soc. **7**, 287 (1930); durch C. **101 II**, 3444 (1930) u. Chem. Abstr. **24**, 4236 (1930).

§ 13. Bestimmung durch Abscheidung als metallisches Kalium.

Die Möglichkeit, die Entladung der stark elektropositiven Kalium-Ionen durch den elektrischen Strom zur Grundlage von Bestimmungsmethoden zu machen, nämlich der *elektroanalytischen* und der *polarographischen* Methode, beruht darauf, daß das metallische Kalium mit Quecksilber ein verhältnismäßig beständiges und weniger reaktionsfähiges Amalgam bildet. Da die *Verhältnisse im wesentlichen ebenso* liegen wie bei Natrium kann hier auf die Ausführungen im Natrium-Kapitel verwiesen werden (Na, § 8). Die Kalium-Ionen werden im Vergleich zu den Natrium-Ionen bei einem *etwas negativeren Kathodenpotential* abgeschieden.

Im folgenden soll nur ein Überblick über die unmittelbar auf Kalium bezüglichen Literaturangaben geboten werden.

A. Elektroanalytische Bestimmung.

Allgemeines.

Vgl. Na, § 8, S. 88f.

Eigenschaften von Kaliumamalgam. Kaliumamalgame haben auch bei einem Kaliumgehalt von etwa 0,44% noch das Aussehen von reinem Quecksilber (ARMBRUSTER und CRENSHAW). Für das Potential eines mit 0,2026 n Kalilauge in Berührung stehenden 0,2216%igen Amalgams gegenüber der 1 n Kalomelektrode haben LEWIS und KEYES bei 25° 2,2060 Volt gefunden und daraus für das

entsprechende Potential in einer an Kalium-Ionen 1 n Lösung 2,1603 Volt berechnet. Für ein etwa 0,05%iges Amalgam ist das Potential in etwa 0,1 n Kaliumchloridlösung bei 25° bezogen auf eine Kalomelektrode der gleichen Kaliumchloridkonzentration zu 2,22 Volt ermittelt worden (Näheres s. bei ARMBRUSTER und CRENSHAW). Der Potentialunterschied zwischen 0,44 und 0,05%igem Amalgam beträgt bei 25° 0,09 Volt (ARMBRUSTER und CRENSHAW).

Eine metallische Kaliumelektrode hat in einer an Kalium-Ionen 1 n Lösung bei 25° gegenüber der 1 n Kalomelektrode ein Potential von 3,1919 Volt (ARMBRUSTER und CRENSHAW).

Im übrigen muß bezüglich der Potentiale auf die zahlreichen weiteren Angaben sowohl bei ARMBRUSTER und CRENSHAW als auch in GMELINS Handbuch hingewiesen werden.

Über die Zersetzungsspannung von Kaliumchlorid zwischen einer Quecksilberkathode und einer Silberanode vgl. die Angaben im Natrium-Kapitel (§ 8, S. 96, Bem. VIa).

Die Abscheidungsspannung an der *tropfenden* Quecksilberelektrode betreffend vgl. Na, § 8, S. 103.

Bestimmungsverfahren.

1. Methode von HILDEBRAND.

Vgl. Na, § 8, S. 90, Arbeitsvorschrift.

Bemerkungen (vgl. auch Na, § 8, S. 91, Bemerkungen). **I. Genauigkeit und Anwendungsbereich.** *Kaliumferrocyanid* sowie auch *Kaliumferricyanid*lösung sind nach der angegebenen Arbeitsvorschrift sehr leicht und rasch analysierbar: 0,039 g Kalium wurden aus Ferrocyanidlösung durch einen Strom von 3,0 bis 5,0 Volt und 0,20 bis 0,01 Ampere innerhalb 30 Min. abgeschieden; der größte Fehler betrug — 0,7 mg. Bei Ferricyanid ergab die gleiche Kaliummenge mit 4 bis 5 Volt und 0,40 bis 0,01 Ampere in 30 bis 40 Min. einen größten Fehler von — 0,3 mg (HILDEBRAND). Für *Kaliumrhodanid* werden nur Beleganalysen für den Gebrauch der ursprünglichen einfachen Apparatur von SMITH (s. Na, § 8, S. 88) angegeben: 0,038 g Kalium sind mit 3,5 bis 4 Volt und etwa 0,10 bis 0,01 Ampere innerhalb 45 bis 135 Min. abgeschieden und auf $\pm 0,4$ mg genau bestimmt worden (HILDEBRAND).

II. Mit der Arbeitsweise von DROSSBACH (s. Na, § 8, S. 95, Bem. Vb) hat GINSBERG 0,078 g Kalium aus 0,1 n Kaliumchlorid-, -bromid- bzw. -jodidlösung mit einer anfänglichen Badspannung von 13 bis 16 Volt (Endspannung etwa 28 Volt) und einer Stromstärke von etwa 0,50 bis 0,01 Ampere innerhalb 60 Min. abgeschieden und mit einem relativen Fehler von nur wenigen Promillen bestimmt.

III. Die **Abtrennung des Kaliums** von den nicht in den Außenraum der HILDEBRAND-Zelle diffundierenden Metallen sowie auch von Calcium ist in gleicher Weise ausführbar wie die des Natriums (s. Na, § 8, S. 94, Bem. IV): McCUTCHEON hat 0,077 g Kalium durch einen Strom von 3 bis 5 Volt und 0,5 bis 0,01 Ampere in 2 Std. von 0,1 g *Uran*chlorid abgetrennt und einen größten Fehler von + 0,3 mg erhalten. Bei der Trennung von 0,058 g Kalium und 0,028 g *Eisen* bzw. 0,020 g *Aluminium* mit der gleichen Badspannung und 0,3 Ampere hat sich ein größter Fehler von + 0,2 mg ergeben und bei der Elektrolyse in Gegenwart von 0,022 g *Calcium* und 0,021 g *Magnesium* mit 3,5 Volt und 0,25 Ampere während 50 Min. ein solcher von + 0,3 mg (LUKENS und SMITH).

Mit konstanter, durch Vorversuche ermittelter Badspannung läßt sich Kalium auf elektroanalytischem Wege auch von *Lithium*, *Rubidium* und *Caesium* abtrennen (vgl. Na, § 8, S. 96, Bem. VIa): GOLDBAUM und SMITH haben mit 2,27 bis 2,33 Volt und etwa 0,02 Ampere bei einer Elektrolysedauer von 75 bis 110 Min. 0,03 bis 0,04 g Kalium mit einem größten Fehler von — 0,4 mg von 0,016 g *Lithium*, etwa 0,05 g *Rubidium* bzw. etwa 0,07 g *Caesium* abgetrennt. Bei Kalium und *Ammonium* war eine Trennung nicht durchführbar. Über die Kalium-Natrium-Trennung s. Na, § 8, S. 96, Bem. VIa.

2. Methode von STODDARD.

Die Kaliumbestimmung ist in gleicher Weise ausführbar wie die Natriumbestimmung; vgl. Na, § 8, S. 97 f. Bei einem Dutzend Beleganalysen mit bekannter reiner Kaliumchloridlösung hat STODDARD für *3,9 bis 11,7 mg Kalium* im Durchschnitt ein Ergebnis von 98,52% erhalten; die größte Abweichung von diesem Mittelwert beträgt 1,3%. Einige Versuche mit Kaliumphosphatlösung haben durchschnittlich 98,53% mit einer größten Abweichung von 0,4% ergeben.

3. Methode von ADAIR und KEYS (Elektrodialyse).

Vgl. Na, § 8, S. 99 f.

Literatur.

- ADAIR, G. S. u. A. B. KEYS: J. Physiol. 81, 162 (1934). — ARMBRUSTER, M. H. u. J. L. CRENSHAW: Am. Soc. 56, 2525 (1934).
 DROSSBACH, P.: Z. anorg. Ch. 165, 149 (1927).
 GINSBERG, H.: Z. anorg. Ch. 167, 183 (1927). — GMELIN: GM., System-Nummer 22: Kalium, S. 160f. — GOLDBAUM, J. S. u. E. F. SMITH: Am. Soc. 30, 1705 (1908).
 HILDEBRAND, J. H.: Am. Soc. 29, 447 (1907).
 LEWIS, G. N. u. F. G. KEYES: Am. Soc. 34, 119 (1912). — LUKENS, H. S. u. E. F. SMITH: Am. Soc. 29, 1455 (1907).
 MCCUTCHEON jun., TH. P.: Am. Soc. 29, 1445 (1907).
 STODDARD, J. L.: J. biol. Chem. 74, 677 (1927).

B. Polarographische Bestimmung.

Vgl. Na, § 8, S. 102 ff.

§ 14. Spektralanalytische Bestimmung.

Vorbemerkung. Von der Wiedergabe der auf dem Gebiet der Spektralanalyse ganz besonders zahlreichen allgemeingültigen Gesichtspunkte und Fehlermöglichkeiten muß im folgenden natürlich abgesehen werden. Es sei diesbezüglich nur hingewiesen auf die zusammenfassenden Darstellungen von LUNDEGÄRDH (a), (b), SCHEIBE sowie GERLACH und SCHWEITZER.

Allgemeines.

Die wenigen, leicht anregbaren, starken Linien des Kaliumspektrums machen die spektralanalytische Methode, bei der *die Konzentration einer zur Untersuchung vorliegenden Lösung oder auch eines festen Materials an Kalium durch Messung der Stärke der auf geeignete Weise angeregten charakteristischen Linien ermittelt wird*, zu einer ganz besonders günstigen. Als Lichtquelle ist bei quantitativen Bestimmungen eine genügend heiße Flamme dem Funken oder Bogen unbedingt vorzuziehen, nicht zuletzt wegen der ausgesprochenen Störungsfreiheit der ersteren.

Die große Bedeutung dieser Methode für Kalium liegt darin, daß sie eine *weitgehend spezifische Mikromethode* ist, die bei zweckmäßiger Ausführung in sehr kurzer Zeit genaue Ergebnisse zu liefern vermag, ohne daß im allgemeinen eine Abtrennung fremder Lösungsbestandteile erforderlich ist. Sie hat deshalb auch bei Biologen und Agrikulturchemikern — vor allem für serienmäßige Untersuchungen — besonders starkes Interesse gefunden.

Bereits GOOCH und HART (1891) haben versucht, Kalium auf spektralanalytischem Wege zu bestimmen. Von späteren Bearbeitern dieser Frage sei noch v. KLEMPERER (1910) (s. auch HEMPEL und v. KLEMPERER) genannt. Die Entwicklung der für die analytische Praxis wertvollen, genauen Arbeitsweisen hatte jedoch eine höhere Entwicklung der Versuchstechnik zur Voraussetzung. Erst mit den grundlegenden, umfangreichen Untersuchungen von LUNDEGÄRDH (1929) über die quantitative analytische Verwendung des Flammenspektrums, bei denen im Hinblick auf biologische Fragen ganz besonders das Verhalten der Alkalimetalle geprüft worden ist, gewinnt die spektralanalytische Kaliumbestimmung in weiterem Maße Bedeutung und Interesse. Aus dieser Zeit sind noch die Arbeiten von JANSEN und HEYES zu nennen. Einen wesentlichen Fortschritt im Sinne der Anwendbarkeit der Methode für Aufgaben der alltäglichen Praxis bedeutet die Ausarbeitung der vereinfachten, flammenphotometrischen Analyse durch

SCHUEKNECHT (1937); dies wird bestätigt durch eine Reihe erfolgreicher systematischer Untersuchungen der DEUTSCHEN LANDWIRTSCHAFTLICHEN VERSUCHSSTATIONEN. (S. im übrigen das Literaturverzeichnis.)

Das Kaliumspektrum. Die für die spektralanalytische Kaliumbestimmung wichtigsten Linien sind die starke rote Grundlinie $\lambda = 7664,9/7699,0 \text{ \AA}$ und das Linienpaar $\lambda = 4044,2/4047,2 \text{ \AA}$. Außerdem kommen noch in Betracht die Linien mit den Wellenlängen $\lambda = 3447,4 \text{ \AA}$, $3446,4 \text{ \AA}$, $3440,4 \text{ \AA}$, $3217,6 \text{ \AA}$, $3217,1 \text{ \AA}$ [LUNDEGÄRDH (b)]. Die besonders starke rote Doppellinie macht die Verwendung ultrarotempfindlicher Platten für die Aufnahme des Spektrogrammes erforderlich.

Bestimmungsverfahren.

A. Verwendung des Flammenspektrums.

Kalium gehört zu den Elementen, die im Flammenspektrum eine mittlere Empfindlichkeit aufweisen, sich mit dessen Hilfe jedoch sehr genau bestimmen lassen.

1. Methode von LUNDEGÄRDH; Photometrierung des Spektrogrammes.

Die Kaliumsalzlösung wird mittels eines Zerstäubers in eine Acetylen-Luft-Flamme gebracht. Das Spektrum wird photographiert und die durch die Kaliumlinien $\lambda = 4044,2/4047,2 \text{ \AA}$ hervorgerufene Schwärzung mit Hilfe eines thermoelektrischen Photometers gemessen. Aus den für die unbekannte Lösung sowie für eine Reihe in gleicher Weise behandelte Standardlösungen erhaltenen Galvanometeraus schlägen ergibt sich die gesuchte Konzentration der ersteren.

Arbeitsvorschrift. Bezüglich näherer, allgemeingültiger Angaben über die Bestimmung eines Elementes im Flammenspektrum nach LUNDEGÄRDH muß an dieser Stelle auf die ausführlichen Darlegungen von LUNDEGÄRDH (a), (b) selbst verwiesen werden. Hier können nur einige, die Kaliumbestimmung betreffende Hinweise gegeben werden anstatt einer näheren Arbeitsvorschrift:

Der geeignetste *Konzentrationsbereich* für die Kaliumlösung ist von LUNDEGÄRDH [(b), S. 53f.] für die von ihm verwendeten Versuchsbedingungen zu etwa 0,005 bis 0,00025 mol ermittelt worden. Es sei jedoch betont, daß diese Werte nur Anhaltspunkte geben sollen, da sie wesentlich durch die Leistungsfähigkeit der Apparatur beeinflusst werden; vgl. z. B. LUNDEGÄRDH [(a), S. 67 und 68]. Allgemein ist derjenige — noch von Expositionszeit und Plattensorte abhängige — Konzentrationsbereich zu ermitteln, für den die Durchlässigkeit der photographierten Spektrallinie sich stark und möglichst linear mit der Konzentration der Lösung ändert. Damit sind auch die Konzentrationen der bekannten Vergleichslösungen gegeben. Die sonstige Zusammensetzung der Lösung kann weitgehend beliebig sein (s. Bem. II).

Um durch *Druckschwankungen des Acetylen- bzw. Luftstromes* veranlaßte Fehler möglichst zu vermeiden, muß mit den für die gewählte Kaliumlinie optimalen Drucken gearbeitet werden, die zuvor empirisch zu ermitteln sind [s. LUNDEGÄRDH (b), S. 22 und 23; vgl. auch GIESECKE, RATHJE und KRUMMEL sowie LOHSE].

Die von LUNDEGÄRDH verwendete Spektrallinie $\lambda = 4044,2/4047,2 \text{ \AA}$ liegt im Spektrogramm innerhalb eines recht starken kontinuierlichen Teiles des *Acetylen-spektrums*. Diese Tatsache benutzt LUNDEGÄRDH dazu, um den Einfluß zufälliger Plattenfehler zu vermeiden, indem er in den Spektrogrammen der unbekanntes Lösung und der Vergleichslösungen stets sowohl für die Kaliumlinie als auch für etwa $\lambda = 4061 \text{ \AA}$ [„neben der Linie“; LUNDEGÄRDH (b), S. 33; s. auch die Zahlenbeispiele LUNDEGÄRDH (a), S. 61] die photometrische Messung ausführt und erst den Quotienten der beiden Werte zu der Konzentration der Lösungen in Beziehung setzt.

Die *Auswertung der Messungsergebnisse* für die unbekanntes Lösung und die Vergleichslösungen nimmt LUNDEGÄRDH (b) graphisch mit Hilfe von Normal-

kurven vor, die aus einer großen Zahl von Kaliumbestimmungen durch Abtragung der Quotienten aus den Photometerwerten von Spektrallinie und Hintergrund (s. oben) als Ordinaten und der Konzentrationen als Abszissen abgeleitet worden sind. Mit ihnen werden die aus den Vergleichslösungen sich ergebenden Kurven zunächst verglichen, um zufällige Fehler weitgehend auszuschalten.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die von LUNDEGÅRDH für seine Arbeitsbedingungen ermittelte *untere Empfindlichkeitsgrenze* liegt bei einer Kaliumkonzentration von 0,0002 mol¹. Verdünntere Lösungen können durch Zusatz einer geringen bekannten Kaliummenge für die Messung zugänglich gemacht werden; besser ist es jedoch, sie durch Eindampfen zu konzentrieren. Für eine Bestimmung werden bei der LUNDEGÅRDH-Methode im allgemeinen 10 bis 20 cm³ verwendet, nötigenfalls genügen auch noch bis zu 3 cm³. Durch Verlängerung der Expositionszeit (die bei LUNDEGÅRDH für empfindliche Platten meist 60 Sek. beträgt) läßt sich die Empfindlichkeitsgrenze für Kalium *nicht* weiter herabdrücken wegen des durch die Acetylenflamme veranlaßten Hintergrundes der Kaliumlinie; es würde dabei die letztere durch das Flammenspektrum überdeckt werden.

Der *mittlere Fehler*² der Einzelbestimmung beträgt nach LUNDEGÅRDH [(b), S. 58] bei Gebrauch des Flammenspektrums für Alkalimetalle allgemein 1 bis 2%. Erste Voraussetzung dafür ist bei geeigneter Wahl der Arbeitsbedingungen, daß diese sorgfältig konstant gehalten werden und die nötigen Maßnahmen zur möglichst weitgehenden Ausschaltung von Plattenfehlern angewendet werden. Dieser dient vor allem die allgemeingültige Vorschrift, für jede Lösung zwei Spektren in größerem Abstand voneinander aufzunehmen, wozu ein und dieselbe Probe verwendet werden kann, da die Zerstäubung keine meßbare Konzentrationsänderung der zurückbleibenden Lösung veranlaßt.

II. Einfluß fremder Ionen. Für die Bestimmung des Kaliums (ebenso wie der übrigen Alkalimetalle) ist es gleichgültig, welche *Anionen* zugleich in der Lösung vorhanden sind; ebenso sind andere *Kationen* weitgehend ohne Einfluß, auch wenn sie in der 10fachen Konzentration zugegen sind [LUNDEGÅRDH (a)]. Ist die Konzentration der Lösung an *Natriumsalz* sehr viel größer als die an Kaliumsalz (z. B. 0,5 mol gegenüber 0,001 mol), so wird die Kaliumlinie $\lambda = 4044,2/4047,2 \text{ \AA}$ etwas verstärkt. Der Fehler ist leicht durch einen entsprechenden Zusatz von Natriumsalz zu den Standardlösungen zu beseitigen [LUNDEGÅRDH (b), S. 38]. Die Beeinflussung des Ergebnisses durch die starke Schwärzung des Hintergrundes der Kaliumlinie infolge hohen *Calcium*gehaltes der Lösung (z. B. 0,5 mol Calciumchloridkonzentration gegenüber 0,001 mol Kaliumsalzkonzentration) kann durch die auch bei einer reinen Kaliumlösung von LUNDEGÅRDH angewendete Methode der Berücksichtigung der Schwärzung des Hintergrundes der Kaliumlinie (s. oben S. 248) vollständig vermieden werden [LUNDEGÅRDH (b), S. 36].

Nur die Anwesenheit von *Mangan* muß besonders beachtet werden, da die Manganlinien $\lambda = 4033,1/4034,5 \text{ \AA}$ bei breitem Spalt des Spektrographen nicht von den Kaliumlinien getrennt auftreten. Bei engem Spalt und mittels eines Spektrographen mit starkem Auflösungsvermögen ist aber auch hier eine genaue Kaliumbestimmung möglich; nötigenfalls muß das Mangan als Carbonat oder Sulfid abgetrennt werden. [LUNDEGÅRDH (a), S. 53 und (b), S. 7 und 8.]

Eine durch die Zusammensetzung der Lösung bedingte Unsicherheit der Ergebnisse ist im allgemeinen nur dann zu erwarten, wenn der Unterschied zwischen

¹ Für die Linie $\lambda = 3446,4 \text{ \AA}$ gibt LUNDEGÅRDH [(b), S. 64] als untere Empfindlichkeitsgrenze eine 0,002 mol Konzentration an.

² LUNDEGÅRDH [(a), S. 74] berechnet den *mittleren Fehler* (σ) mit Hilfe der Formel

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n} - \left(\frac{\sum d}{n}\right)^2},$$

in der d den prozentualen Fehler der Einzelbestimmung wiedergibt. Der *wahrscheinliche Fehler* wird durch Multiplikation mit 0,6745 erhalten.

der unbekanntem Lösung und den Vergleichslösungen so groß ist, daß der Zerstäubungsgrad der Lösung in den beiden Fällen ein verschiedener ist, bzw. wenn die Anwesenheit organischer Beimengungen das Flammenvolumen verändert. Solche Fehlerquellen können jedoch leicht dadurch beseitigt werden, daß auch den Standardlösungen die entsprechende Zusammensetzung gegeben wird. Wenn eine Veraschung der organischen Begleitstoffe ohne Schwierigkeiten ausführbar ist, soll man trotzdem eine solche vorziehen. Von Staub, Niederschlagsteilchen usw. müssen die Lösungen frei sein, da dadurch Unregelmäßigkeiten der Zerstäubung veranlaßt werden können. Kolloidale Trübungen schaden jedoch nichts; auch Milch kann unmittelbar zerstäubt werden. Im Notfall muß zur Kontrolle des Zerstäubungsgrades eine Leitsubstanz in konstanter Konzentration den Lösungen zugesetzt werden [LUNDEGÅRDH (b), S. 59].

III. Arbeitsweise in besonderen Fällen. LUNDEGÅRDH hat den praktischen Wert seiner Methode selbst durch ihren jahrelangen Gebrauch für Aufgaben der Biologie und Agrikulturchemie geprüft. Sie hat dabei ihre besonderen Vorteile für Serienanalysen von Bodenextrakten, Pflanzenaschen, Blutserum, Milch, Mineralwässern usw. erwiesen. Bei *Bodenanalysen* ist der Boden zuvor zu extrahieren; nach Abscheidung der gelösten Kieselsäure und Veraschung organischer Reste dient die salzsaure Lösung des Rückstandes zur Aufnahme des Spektrogrammes. Die direkte Verwendung des filtrierten Auszuges liefert weniger genaue Ergebnisse. Bei mittels Citronensäure, Ammoniumchlorid usw. bereiteten Auszügen sollen auch die Standardlösungen die gleichen Zusätze erhalten (s. Bem. II). *Zuckerrübensaft* ist für die Kaliumbestimmung im Verhältnis 1 : 10 zu verdünnen. *Milch* kann unverdünnt verwendet werden; eine Leitsubstanz ist dabei nicht erforderlich. *Blutserum* soll man nur wenig verdünnen, und zwar mit starker Salzsäure. *Natürliche Wässer* sind zunächst einzuengen; dagegen kann *Meerwasser* unmittelbar verwendet werden. *Pflanzenteile und tierische Organteile* verascht man und löst die Asche in Salzsäure. Bezüglich näherer Angaben vgl. LUNDEGÅRDH [(b), S. 114f. sowie (a), S. 139f.]; s. auch Bem. II.

LOHSE bestimmt Kalium *in Mineralien*, indem er diese mit Schwefelsäure und Flußsäure aufschließt, den Rückstand sorgfältig mit Salzsäure löst, das Filtrat von dem unlöslichen Rest zur Trockne dampft und die durch Aufnehmen mit Wasser erhaltene Lösung unmittelbar in den Zerstäuber gibt. Seine Arbeitsweise ist im wesentlichen gleich der von LUNDEGÅRDH angewendeten; der Spektrograph vermag die Kaliumlinien von den benachbarten Manganlinien zu trennen (s. Bem. II).

IV. Abänderungen der Arbeitsweise. a) JANSSEN, HEYES und RICHTER (a) bestimmen Kalium mit Hilfe der *Grundlinien* $\lambda = 7664,9/7699,0 \text{ \AA}$ unter Verwendung einer *Infrarotplatte*. Die Schwärzung im Spektrogramm wird mittels des selbstregistrierenden Photometers von KRÜSS gemessen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der Kurven, die bei den Versuchen mit Vergleichslösungen erhalten werden, wenn man die Höhen der in der Photometeraufnahme auftretenden Schwärzungszacken als Ordinaten und die zugehörigen Konzentrationen als Abszissen aufträgt. Dabei wird möglichst nur der lineare Teil dieser Kurven verwendet. Die Genannten haben für $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol Kaliumjodidlösungen in der Mehrzahl der Fälle Fehler der Einzelbestimmungen von weniger als 5% gegenüber den berechneten Werten erhalten. Sie verwenden für diese Versuche eine neue Form des Zerstäubers, für die nur 2 bis 5 cm³ Lösung benötigt werden. Die Zerstäubungsgröße wird bereits durch einen Säuregehalt der Lösung verändert, so daß es — z. B. bei der Untersuchung von sauren Aschelösungen — erforderlich ist, den Vergleichslösungen denselben Säuregehalt zu geben, den die zu untersuchende Lösung hat [s. auch das unter b) Gesagte].

b) GIESECKE, RATHJE und KRUMMEL, die sich um eine Genauigkeitssteigerung der LUNDEGÅRDH-Methode bemüht haben, messen die Stärke der *Kaliumlinie* $\lambda = 7699,0 \text{ \AA}$ mit Hilfe eines ZEISS-Spektrollinienphotometers unter Benutzung

einer für Ultrarot empfindlichen Platte für die Aufnahme des Spektrogrammes. Der Einfluß von Unregelmäßigkeiten des Flammenvolumens wird durch eine besondere kreisförmige, zwischen Spektrograph und Flamme eingefügte Blende herabgesetzt. Ihre Ergebnisse mit Pflanzenaschen unterscheiden sich bei Konzentrationen von 5 bis 50 mg Kaliumoxyd in 100 cm³ von den auf chemischem Wege gefundenen um höchstens $\pm 5\%$. Zur Beschleunigung der Einstellung einer konstanten Linienintensität zu Beginn des Versuches wird das Volumen des von LUNDEGÄRDH angegebenen Zerstäubers auf 50 cm³ erniedrigt.

Die Genannten haben für die Kaliumlinie $\lambda = 4044,2 \text{ \AA}$ bei 0,5%iger Kaliumchloridlösung eine zunehmende Abschwächung der Linienintensität mit steigendem Salzsäuregehalt der Lösung beobachtet; die Vergleichslösungen werden deshalb auf den Säuregehalt der zu untersuchenden Lösung gebracht.

2. Direkte Photometrierung der Kaliumflamme.

Aus dem von der Acetylenflamme ausgesendeten Licht wird mittels eines Farbfilters oder auch eines Monochromators möglichst weitgehend nur das Licht der für die Messung geeigneten Wellenlänge isoliert. Dessen Intensität mißt man unmittelbar mit Hilfe einer für diese Wellenlänge empfindlichen Photozelle oder auch mittels des Stufenphotometers. Für die Arbeitsweise sind die sehr intensiven roten Kaliumlinien $\lambda = 7664,9/7699,0 \text{ \AA}$ am besten geeignet.

Die wesentliche Vereinfachung und Verbilligung, die diese Methode gegenüber der unter 1. dargestellten spektrographischen Methode auszeichnet, stellt einen großen Gewinn für den praktischen Gebrauch dar. Es kommt hinzu, daß die Bestimmung unabhängig von den Besonderheiten photographischer Platten und dadurch der Messung zugängliche Konzentrationsbereich größer wird. Zahlreiche Prüfungen haben bereits erwiesen, daß diese Art der spektralanalytischen Kaliumbestimmung da, wo es sich um eine genaue, rasche, serienmäßige Ermittlung kleiner Konzentrationen handelt, den chemischen Methoden unbedingt überlegen ist.

Die direkten flammenphotometrischen Bestimmungsmethoden von LUNDEGÄRDH (b), (c) sowie von JANSEN, HEYES und RICHTER (b) bieten noch keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der spektrographischen Methode, da das zu messende Licht mit einem Monochromator ausgedeutet und dadurch stark geschwächt wird. Die erzeugten schwachen Photoströme sind infolgedessen nicht unmittelbar mit einem Galvanometer meßbar. Sowohl die photoelektrische Methode von SCHUHNECHT als auch die visuelle Methode von GOY (a), (b) beruhen auf der Verwendung eines Farbfilters anstatt des Monochromators. Die erstere, die sich als die wesentlich genauere und zweckmäßigere erwiesen hat, ist von seiten der Agrikulturchemiker einer eingehenden systematischen Prüfung unterzogen worden (vgl. hierzu das Literaturverzeichnis).

Arbeitsvorschrift von SCHUHNECHT. Die Kaliumsalzlösung wird in gleicher Weise wie bei LUNDEGÄRDH zerstäubt und der Acetylen-Luft-Flamme zugeführt. An die Stelle des Spektrographen tritt hier jedoch ein Metallbehälter, der die Photozelle (eine gasgefüllte Phonopreßzelle der Firma PRESSLER, Leipzig) enthält. Das Licht der Flamme fällt durch ein mit dem Rotfilter (s. Bem. II) verschlossenes Fenster auf die Zelle. Der Photostrom wird unmittelbar mittels eines Spiegelgalvanometers gemessen, das eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ Ampere/mm bei 1 m Skalenabstand hat. An der Photozelle liegt dabei eine Spannung von 100 bis 150 Volt¹.

Das Zerstäubungsgefäß wird stets zunächst mit destilliertem Wasser beschickt. Man erhält damit nach Anzünden des Brenners und Einschalten des Photozellenkreises sofort einen schwachen Photostrom, der auf den durch das Filter gedrungenen Anteil der Ultrarotstrahlung sowie auf eine kontinuierliche Emission der Flamme zurückzuführen ist. Er muß an dem mit der Kaliumsalzlösung erhaltenen Messungsergebnis in Abzug gebracht werden.

¹ Zur Dämpfung der Schwankungen des Photostromes sind in den Stromkreis noch zwei Kondensatoren und ein Widerstand eingeschaltet.

Durch die Ausführung der Messung mit einer Anzahl von Standardlösungen ermittelt man die Abhängigkeit des Galvanometerauschlages von der Kaliumsalzkonzentration. Man verwendet dann zur Bestimmung einer unbekanntes Konzentration möglichst nur das Gebiet der linearen Abhängigkeit der beiden Größen (s. Bem. I).

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die Einzelergebnisse von SCHUHKNECHT mit etwa 0,01 bis 0,0002 n Kaliumchloridlösungen (entsprechend 40,0 bis 1,0 mg $K_2O/100\text{ cm}^3$) weisen für 40,0 bis 12,0 mg Kaliumoxyd Fehler auf, die selten $\pm 2,5\%$ übersteigen. Bei den geringeren Konzentrationen wachsen die Fehler auf $\pm 5,0\%$ bzw. in einzelnen Fällen auf 9 bis 10%.

Ein hoher Preßluftdruck ist besonders für die Bestimmung kleiner Konzentrationen von Vorteil; für letztere wählt man außerdem die höheren Spannungen für die Photozelle, wodurch allerdings die Anordnung auch gegen Störungen empfindlicher wird. Bei Konzentrationen von über 0,01 n macht sich die Selbstumkehr der Kaliumlinie in einer Abnahme der Empfindlichkeit der Messung bemerkbar.

LEHMANN (a), (b) gibt als günstigsten Meßbereich (bei 60 und 70 Volt Zellenspannung) die Konzentrationen von 15 bis 75 mg $K_2O/100\text{ cm}^3$ an und bezeichnet als obere Grenze für eine noch hinreichende Genauigkeit einen Gehalt von 125 mg $K_2O/100\text{ cm}^3$ und als untere Grenze (nach Versuchen der Firma ZEISS) — vorausgesetzt, daß ein empfindlicheres Spiegelgalvanometer benutzt wird — einen solchen von 0,05 mg/100 cm^3 (s. auch SCHMITT und BREITWIESER). Er empfiehlt, in einem ruhigen, möglichst erschütterungsfreien Dunkelraum bei elektrischer Beleuchtung von ständig gleichbleibender Lichtstärke zu arbeiten und während einer Messungsreihe wiederholt Kontrollen mit einer Standardlösung auszuführen.

Die Zeitdauer einer Bestimmung beträgt etwa 2 Min. 1%ige Lösungen von Natrium-, Magnesium- bzw. Calciumchlorid ergeben einen so schwachen Photostrom, daß eine Störung der Kaliumbestimmung bei mäßigen Konzentrationen dieser Fremdsalze nicht zu erwarten ist (SCHUHKNECHT). Vgl. auch Bem. III.

Eine umfangreiche Prüfung der neuen Methode bezüglich ihrer unmittelbaren Anwendbarkeit auf salzsaure Aschelösungen von Keimpflanzen sowie auch Futtermitteln hat ihre Sicherheit und ihre Überlegenheit über die Perchlorat- und die Platinchloridmethode erwiesen [LEHMANN (a), (b); GIESECKE und RATHJE; KERTSCHER; SCHMITT und BREITWIESER]. Für die Kaliumbestimmung in Düngemitteln ist die Methode nur brauchbar, wenn rasch Ergebnisse von nicht sehr hoher Genauigkeit verlangt werden, da die Lösungen weitgehend verdünnt werden müssen.

II. Das Farbfilter. Das von SCHUHKNECHT verwendete Rotfilter wurde durch Zusammensetzung der SCHOTTSchen Farbgläser BG 19, RG 8 und BG 3 erhalten. Seine höchste Durchlässigkeit liegt bei etwa 7750 Å. Im Ultrarot zeigt es starke Absorption, so daß es die Wärmestrahlen der Flamme von der Photozelle fernzuhalten vermag, und unterhalb 7000 Å ist es undurchlässig.

GIESECKE und RATHJE arbeiten mit dem Rotfilter R 68 von SCHOTT in Verbindung mit einer Caesiumzelle¹.

Gegenüber einem Monochromator hat das Farbfilter den Vorzug der wesentlich größeren Lichtstärke, dagegen vermag letzteres Licht verschiedener Wellenlängen nicht so scharf zu trennen. Deshalb ist auch die blaue Kaliumlinie $\lambda = 4044,2/4047,2\text{ Å}$, in deren Nähe empfindliche Linien anderer Elemente liegen, für diese Arbeitsweise ungeeignet (SCHUHKNECHT).

III. Einfluß von Fremdstoffen. Die Art des vorhandenen Anions hat keinen Einfluß auf die Bestimmung. Desgleichen stören Natrium- und Calciumsalzkonzentrationen von der Größenordnung, wie sie bei der Untersuchung der Aschen von

¹ Es werden von den Firmen ZEISS und SIEMENS fertige, in verschiedenen Teilen voneinander abweichende Apparaturen für die Kaliumbestimmung nach SCHUHKNECHT geliefert. Über deren Prüfung auf Zweckmäßigkeit s. die Arbeiten von GIESECKE und RATHJE, von KERTSCHER, von LEHMANN (a), (b) sowie von SCHMITT und BREITWIESER.

Keimpflanzen und Futtermitteln vorkommen, die Kaliumbestimmung nicht, auch dann nicht, wenn z. B. der Prozentgehalt des Materials an Kalium- und Calciumoxyd etwa der gleiche ist. [Über den Einfluß von Natrium s. auch JANSEN, HEYES und RICHTER (b) sowie GOY (b).] Dagegen müssen *Barium*-Ionen unbedingt zuvor aus der Lösung entfernt werden, da schon eine ganz geringe Konzentration zu hohe Kaliumwerte ergibt [LEHMANN (a), (b)]. Auch die Abwesenheit von *Rubidium* und *Caesium* ist Voraussetzung für ein zuverlässiges Ergebnis.

IV. Sonstige Arbeitsweisen. a) Wie bereits erwähnt, arbeiten LUNDEGÅRDH (b), (c) sowie JANSEN, HEYES und RICHTER (b) mit einem *Monochromator*. Den in der Photozelle auftretenden geringen Strom führt LUNDEGÅRDH über eine Verstärkerröhre einem Galvanometer zu; infolge der mit der Verstärkerröhre gegebenen zusätzlichen Fehlerquellen konnte er mit dieser Methode die Genauigkeit der spektrographischen Bestimmung nicht erreichen. JANSEN, HEYES und RICHTER messen den Photostrom nach dem Aufladeverfahren mit einem LINDEMANN-Elektrometer; der reziproke Wert der Zeit, die erforderlich ist, um das Elektrometer von einem bestimmten Skalenteil auf einen zweiten aufzuladen, dient hier als Maßzahl für die Kaliumbestimmung. Bei Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln während der Messung haben die Genannten bei Gebrauch von Kaliumlösungen, die 1,2 bis 78 mg Kalium in 1 l enthielten, nur vereinzelt Fehler von mehr als $\pm 5\%$ gefunden.

b) Der Nachteil des an sich recht einfachen und brauchbaren Verfahrens von GOY (a), (b), bei dem die Intensität des mit einem Rotfilter ausgesonderten Lichtes der Wellenlänge $\lambda = 7664,9/7699,0 \text{ \AA}$ unmittelbar in dem Stufenphotometer von ZEISS mit einer Lichtquelle von konstanter Stärke mit vorgeschaltetem Rotfilter verglichen wird, liegt in der visuellen, das Auge ermüdenden und von subjektiven Fehlern nicht freien Meßmethode [SCHMITT und BREITWIESER; LEHMANN (a)]. GOY (b) hat für Kaliumsalzkonzentrationen zwischen 0,01 und 0,1 mol (entsprechend 0,075 bis 0,75% KCl) annähernd lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Photometerablesung erhalten; auch bei höheren Konzentrationen haben sich keine Schwierigkeiten ergeben, die Empfindlichkeit der Methode nimmt dann jedoch ab. Bei niedrigeren Konzentrationen empfiehlt GOY, die lichtelektrische Methode von SCHUHKNECHEIT anzuwenden.

B. Verwendung des Funken- und Bogenspektrums.

Infolge einer geringeren Gleichmäßigkeit der Verteilung der Substanz in der Lichtquelle sowie deren geringerer Gleichförmigkeit enthalten die Bestimmungen mit dem Funkenspektrum an sich eine größere Unsicherheit als diejenigen mit dem Flammenspektrum. Dazu kommt noch, daß die in der Flamme sehr gut bestimmbar Alkalimetalle (insbesondere das Kalium) im Funken und im Bogen weit geringere Empfindlichkeit aufweisen und in ihrer Strahlung mehr Störungen durch gleichzeitig anwesende andere Elemente ausgesetzt sind. Besonders der Bogen hat höchstens für die Untersuchung von festem Material auf Kalium eine gewisse Bedeutung.

Als *Leitstoff*, den man der zu untersuchenden Lösung bzw. dem festen Material in konstanter Konzentration zusetzt, um den Einfluß von Ungleichmäßigkeiten der genannten Lichtquellen durch eine Korrektur ausgleichen zu können, hat sich bei der Kaliumbestimmung *Cadmium* bewährt.

1. Methode von DUFFENDACK, WILEY und OWENS; Funkenspektrum.

Als *Lichtquelle* dient ein unkontaminierter Funke, der zwischen der Kaliumlösung und einer Silberelektrode überspringt. Der Lösung wird als *Leitstoff* („innerer Standard“) ein Cadmiumsalz zugesetzt. Die mittels des Spektrographen erhaltene Kaliumlinie $\lambda = 4044,2/4047,2 \text{ \AA}$ wird photometriert und unter Zuhilfenahme der mit einer geeigneten Cadmiumlinie erhaltenen Messung ausgewertet.

Arbeitsvorschrift. Apparat. Die Kaliumsalzlösung wird einer Capillare zugeführt, aus deren oberen Ende sie mit einer Geschwindigkeit von etwa $2 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ ausfließt. Ungefähr 2 bis 3 mm unter der Oberfläche der Lösung befindet sich die Spitze eines Platindrahtes, der durch die Capillare hindurchgeht. Längs dieser Flüssigkeitselektrode streicht von unten nach oben ein Luftstrom, um den Wiedereintritt von Spritzern und Dämpfen in den Funken zu verhindern. Als Material der festen Elektrode dient Silber. (Weiteres über die Versuchsanordnung ist Abb. 2 zu entnehmen.) Die Funkenstrecke ist 11 mm lang; die Spannung beträgt 25000 Volt. Zur Erzielung gleichmäßiger Ergebnisse ist es wesentlich,

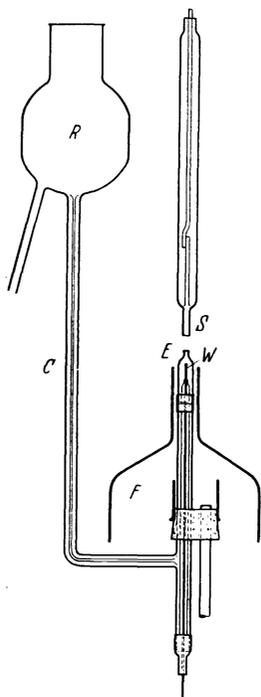


Abb. 2.

daß sowohl die Ausflußgeschwindigkeit der Lösung und die Stärke des Luftstromes als auch die Stärke des elektrischen Stromes konstant sind. Ein Schirm zwischen Funkenstrecke und Spektralapparat bewirkt, daß in den letzteren nur von der unteren Hälfte des Funkens Licht gelangt.

Arbeitsweise. Es sind zunächst durch Vorversuche diejenigen Erregungsbedingungen des Funkens auszuwählen, die leicht hinreichend konstant gehalten werden können und bei denen kleine Schwankungen keine merklichen Änderungen in den relativen Intensitäten der zu messenden Linien des zu bestimmenden Elementes und des Leitstoffes veranlassen. Das Spektrum soll weiterhin ohne jeden Untergrund und der Funke so bogengleich wie möglich sein.

Es werden dann mit Lösungen verschiedener bekannter Kaliumsalzkonzentrationen und konstanten Gehaltes an Cadmiumsalz auf empirischem Wege Eichkurven ermittelt, die die Abhängigkeit des photographisch¹ gefundenen Verhältnisses der Stärken des Kaliumdubletts $\lambda = 4044,2/4047,2 \text{ \AA}$ und einer der Cadmiumlinien $\lambda = 3261,1$ bzw. $3466,2$ bzw. $3610,5 \text{ \AA}$ (als $\log I_K/I_{Ca}$) von der Kaliumsalzkonzentration wiedergeben. (Über die Abhängigkeit dieser Eichkurven von der sonstigen Zusammensetzung der Lösung s. Bem. II.) Nachdem man der zu untersuchenden Lösung den gleichen Gehalt an Cadmiumsalz gegeben hat, den die Vergleichslösungen haben, mißt

man auch hier das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Linien und erhält mit Hilfe der Eichkurven die gesuchte Kaliumsalzkonzentration.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. DUFFENDACK, WILEY und OWENS haben die Methode für die Bestimmung anorganischer Basen in biologischem Material, insbesondere in Urin, ausgearbeitet. Sie ist deshalb von ihnen geprüft worden für Lösungen, die 0,1 bis 1,2% Kalium und zugleich 0,1 bis 1,2% Natrium, 0,04 bis 0,15% Calcium und 0,0025 bis 0,015% Magnesium enthalten. Unter der Voraussetzung, daß dem Einfluß dieser Kationen auf die Kaliumbestimmung Rechnung getragen wird und daß die Vergleichslösungen und die zu untersuchende Lösung auch bezüglich der Anionen gleiche Zusammensetzung haben (s. Bem. II), beträgt der durchschnittliche Fehler der Kaliumbestimmung 3%.

II. Einfluß fremder Ionen. Das Verhältnis der Linienintensitäten von Kalium und Cadmium ist sehr merkbar abhängig von der Art und Konzentration der in der Lösung vorhandenen Kationen und Anionen. Für die geprüften Lösungen (s. Bem. I) hat sich ergeben, daß Natrium und Magnesium die relative Intensität der Kalium-

¹ Nach der Methode von THOMSON und DUFFENDACK sowie DUFFENDACK, WOLFE und SMITH.

linie in bezug auf die Cadmiumlinie vermindern, daß dagegen *Calcium* diese Werte in geringem Maße erhöht. Die Stärke des Einflusses wächst mit zunehmender Konzentration des fremden Kations, sie erreicht jedoch bei relativ hohen Konzentrationen einen nahezu konstanten Wert. Es ergibt sich damit die Möglichkeit, durch wechselnde Konzentrationen der fremden Ionen veranlaßte Fehler dadurch zu vermeiden, daß man die Konzentrationen der zu untersuchenden Lösung an diesen auf ihre maximalen Werte erhöht. Diese Arbeitsweise führt z. B. bei der Natriumbestimmung zum Ziel (s. Na, § 9, S. 110). Bei der Kaliumbestimmung beträgt der durchschnittliche Fehler bei Verwendung einer Lösung mit 1% Cadmium, 2% Natrium, 0,25% Magnesium und 0,25% Calcium etwa 5%, da das Natrium die Ausbildung eines kontinuierlichen Hintergrundes im Bereich der Kaliumlinie veranlaßt. Bessere Ergebnisse erhält man dadurch, daß man empirisch die Abhängigkeit der Ergebnisse von den Konzentrationen an fremden Kationen ermittelt und mit Hilfe von Tabellen das Messungsergebnis korrigiert. Man muß dazu allerdings zugleich die in der unbekanntem Lösung vorliegenden Konzentrationen an den fremden Kationen messen und für deren Abhängigkeit voneinander die entsprechenden Tabellen ebenfalls zuvor aufgestellt haben. Bei den für die Untersuchung von Urin in Frage kommenden Konzentrationsverhältnissen (s. Bem. I) ist es jedoch wegen der kleinen Magnesium- bzw. Calciumkonzentrationen nur erforderlich, den Kaliumwert bezüglich des Natriumgehaltes zu korrigieren.

Chlor-Ionen steigern die Intensitäten aller Linien, ohne jedoch die relativen Intensitäten in bezug auf die Cadmiumlinien merklich zu ändern; diese werden aber für alle genannten Elemente durch *Sulfat-* und noch mehr durch *Phosphat-*Ionen vermindert. Es ist daher für genaue Bestimmungen notwendig, daß die Vergleichslösungen hinsichtlich der Anionen (auch bezüglich freier Säure) mit der zu untersuchenden Lösung übereinstimmen und daß möglichst nur Salze ein und derselben einfachen Säure vorliegen.

III. Sonstige Arbeitsweisen. a) FOSTER, LANGSTROTH und McRAE führen die spektrographische *Bestimmung des Kaliums in Drüsensekret* mit Hilfe eines *zwischen Kupferelektroden überspringenden kondensierten Funkens* aus. 0,01 cm³ der Substanz wird auf die untere ebene Elektrode gebracht, auf der man zuvor 0,03 cm³ einer Lösung hat eintrocknen lassen (im Exsiccator), die 0,033 g Lithiumtartrat in 1 cm³ enthält und außerdem eine bestimmte Menge des hier *als Leitstoff dienenden Bleisalzes*. Dessen Konzentration soll so sein, daß die Bleilinie $\lambda = 4057,8 \text{ \AA}$ auf der photographischen Platte eine mit der zu messenden Kaliumlinie $\lambda = 4044,2 \text{ \AA}$ vergleichbare Schwärzung gibt. Nachdem das Sekret in gleichmäßiger Schicht ebenfalls eingetrocknet ist (im Exsiccator), läßt man den Funken überspringen. Es wird dann photometrisch das Verhältnis der Intensitäten von Kalium- und Bleilinie festgestellt und die diesem entsprechende Konzentration aus einer empirisch ermittelten Eichkurve abgelesen. Auf diese Weise sind Kaliumkonzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $12 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ bestimmt worden; der wahrscheinliche Fehler des Mittels aus Messungen mit zwei gesonderten Proben des Materials wird zu *etwa* 4% angegeben. — Die Aufnahme geschieht in der Weise (über Näheres s. FOSTER, LANGSTROTH und McRAE), daß die Verwendung des gleichen Spektrogrammes für die Bestimmung des Natriums möglich ist (s. Na, § 9, S. 110).

b) Auch VITERBI arbeitet *im kondensierten Funken* und läßt dabei einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung zwischen den Endflächen von Metallelektroden eintrocknen.

2. Methode von URBAIN und WADA; Bogenspektrum.

Das feste Material wird mit einem feuerfesten Bindemittel vermischt und dieser Mischung als Leitstoff eine Cadmiumverbindung in bestimmter Konzentration zugesetzt. Von dem zwischen zwei Kupferelektroden übergehenden Bogen, in dem das bereitete Pulver verdampft, wird ein Spektrogramm aufgenommen, dessen photometrische

Auswertung die gesuchte Kaliumkonzentration des Materials ergibt. Dabei wird die Stärke der Kaliumlinie $\lambda = 4044,2 \text{ \AA}$ in Beziehung gesetzt zu der Stärke einer Cadmiumlinie.

Die Methode hat den Vorteil, daß das Material, z. B. ein Mineral, nicht erst durch Lösen oder Schmelzen aufgeschlossen werden muß.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Die beiden Kupferelektroden haben flache Enden von der von Schraubenziehern bekannten Form. Die schmale, nur 1 bis 2 mm breite Kante wird vor den Spalt gesetzt. Die untere Elektrode umgibt man (unter Verwendung eines Kupferfadens) mit einem Blatt Rauschgold aus Kupfer von $\frac{1}{50}$ mm Durchmesser, um das zu untersuchende Pulver sicher darauf bringen zu können. Die Stromstärke des Bogens beträgt etwa 2 bis 3 Ampere bei 35 bis 40 Volt. Um unvermeidliche Unregelmäßigkeiten ausgleichen zu können, wird mit einer Linse das Bild des Bogens auf den Spalt gebracht. Zur Aufnahme des mit einem Spektrographen, der noch die zwei D-Linien des Natriums zu trennen vermag, erzeugten Spektrogrammes dient eine gewöhnliche feinkörnige Platte, auf der die Schwärzung der in Frage kommenden Linien mit Hilfe eines Mikrophotometers gemessen wird.

Arbeitsweise. Man bereitet zunächst eine Serie von Mischungen, die auf 1000 Mole Zinkoxyd von einem Grammatom an wachsende Mengen Kalium und eine konstante Menge Cadmiumoxyd enthalten. Die Menge des Kaliums soll von einer Probe zur anderen um 25% zunehmen. Die verdünnteste Mischung enthält in 5 mg 0,00240 mg Kalium, die konzentrierteste in der gleichen Gewichtsmenge 0,048 mg. Es werden dann jeweils 5 mg der pulvrigen Substanz auf die untere Elektrode zwischen das Rauschgoldblatt gebracht, das sich nach der Zündung des Bogens in wenigen Sekunden verflüchtigt. Die erhaltene Serie von Spektrogrammen ermöglicht die Aufstellung einer Eichkurve für die Abhängigkeit der Schwärzung der Kaliumlinie ($\lambda = 4044,2 \text{ \AA}$) von der Kaliumkonzentration im Material (besser von deren Logarithmus). Mit einer ersten, ganz entsprechend vorbereiteten Aufnahme des unbekanntes Materials bekommt man auf Grund der Eichkurve die Größenordnung des gesuchten Kaliumgehaltes. Für eine zweite Aufnahme wählt man die Zusammensetzung der Mischung dann so, daß die Kaliumkonzentration in den günstigsten Teil der Eichkurve fällt (s. Bem. I).

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die geringste, bei Gebrauch von 5 mg Mischung noch erkennbare Kaliummenge beträgt nach URBAIN und WADA 0,0012 mg. Bei dieser Konzentration kann jedoch nur noch die Größenordnung ermittelt werden. Für die genauere Bestimmung sind *Kaliummengen zwischen 0,006 und 0,024 mg am günstigsten*. Die erreichbare Genauigkeit beträgt 10 bis 20%. Natrium hat nach den Erfahrungen von URBAIN und WADA keinen Einfluß auf die Kaliumbestimmung, Lithium macht dagegen offenbar die Ergebnisse ungenauer. — Die Methode ist für die Untersuchung von Mineralien, Glührückständen u. dgl. ausgearbeitet worden.

II. Bindemittel und Leitsubstanz. Das Bindemittel dient dazu, die Verflüchtigung der Substanz zu verlangsamten und gleichmäßiger zu gestalten. Die Vorzüge des Zinkoxydes im besonderen liegen im Falle der Kaliumbestimmung in seiner begrenzten spektrographischen Empfindlichkeit im Bereich der zu messenden Kaliumlinie, in der günstigen Lage von Schmelz- und Verdampfungstemperatur und in der leichten Herstellbarkeit eines genügend reinen Materials. Als Leitsubstanz hat sich das Zink jedoch als ungeeignet erwiesen.

III. Sonstige Arbeitsweisen. a) BRECKPOT und MEVIS (b) verwenden für den Bogen *Graphitelektroden*. Sie bringen das zu untersuchende Material in Lösung, geben zu dieser eine bekannte Menge Kupfernitrat (entsprechend 100 mg Cu), dampfen ein und glühen den Rückstand, so daß schließlich *als Grundsubstanz Kupferoxyd* vorliegt. Mit dem so erhaltenen Material wird die Höhlung der unteren,

kathodisch zu polarisierenden Graphitelektrode des Bogens gefüllt. Die Stromstärke des Bogens beträgt etwa 1 bis 3 Ampere. Im Spektrogramm werden die relativen Intensitäten geeigneter, benachbarter Kalium- und Kupferlinien visuell gemessen, und zwar *halbquantitativ*. Die Kaliumlinien sind sehr wenig beständig; außerdem treten leicht Koinzidenzen auf, nämlich bei 4044,2/4047,2 Å mit *Eisen* (s. auch MILBOURN) und bei 3446,4/3447,4 Å mit *Nickel*, die beide noch in einer Konzentration von 0,001% stören. *Mangan* dagegen ist hier bei Vorhandensein von 1% und weniger ohne Einfluß. Die *Grenze der Bestimmbarkeit* des Kaliums wird zu etwa 0,03% angegeben. [Vgl. auch BRECKPOT und MEVIS (a) sowie BRECKPOT.]

b) MILBOURN bringt 0,01 g der zu untersuchenden Substanz (Bodenproben, pflanzliches Material) in Form von trockenem feinem Pulver in die Höhlung der unteren, kathodisch zu polarisierenden *Graphit- oder Kupferelektrode*. Als Bogenlänge wird 1 mm gewählt bei 7,5 Ampere Stromstärke. Die Zeit des Bogenüberganges beträgt etwa 2 Min. Die — auch hier nur *halbquantitative* — Bestimmung geschieht durch Vergleich von Spektrogrammen bezüglich der Kaliumlinie $\lambda = 7664,9$ Å. Gehaltsunterschiede von $\pm 20\%$ sind so noch feststellbar.

Literatur.

- BRECKPOT, R.: Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B 53, 219 (1933). — BRECKPOT, R. u. A. MEVIS: (a) Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B 54, 99 (1934); (b) 55, 16 (1935).
- DUFFENDACK, O. S., F. H. WILEY u. J. S. OWENS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 7, 410 (1935). — DUFFENDACK, O. S., R. A. WOLFE u. R. W. SMITH: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 5, 226 (1933).
- FOSTER, J. S., G. O. LANGSTROTH u. D. R. McRAE: Pr. Roy. Soc. London Ser. A 165, 465 (1938).
- GERLACH, W. u. E. SCHWEITZER: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1930. — GIESECKE, F. u. W. RATHJE: Bodenkunde Pflanzenernähr. 9/10, 776 (1938). — GIESECKE, F. W. RATHJE u. W. KRUMMEL: Bodenkunde Pflanzenernähr. 7, 173 (1938). — GOOCH, F. A. u. T. S. HART: Am. J. Sci. [3] 42, 448 (1891). — GOY, S.: (a) Angew. Ch. 50, 301 (1937); (b) Bodenkunde Pflanzenernähr. 3, 308 (1937).
- HEMPEL, W. u. R. L. v. KLEMPERER: Angew. Ch. 23, 1756 (1910).
- JANSEN, W. H. u. J. HEYES: H. 211, 75 (1932). — JANSEN, W. H., J. HEYES u. C. RICHTER: (a) Ph. Ch. A 171, 268 (1934); (b) 174, 291 (1935).
- KERTSCHER, F.: Bodenkunde Pflanzenernähr. 9/10, 758 (1938). — KLEMPERER, R. L. v.: Diss. Dresden 1910; durch LUNDEGÄRDH (a), S. 17.
- LEHMANN, W.: (a) Angew. Ch. 51, 595 (1938); (b) Bodenkunde Pflanzenernähr. 9/10, 766 (1938). — LOHSE, H. W.: Canadian J. Res. 12, 519 (1935). — LUNDEGÄRDH, H.: (a) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, 1. Teil. Jena 1929; (b) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, 2. Teil. Jena 1934; (c) Z. Phys. 66, 109 (1930).
- MILBOURN, M.: J. Soc. chem. Ind. 56, 205 T (1937).
- SCHNEIBE, G.: Chemische Spektralanalyse, in: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von W. BÖTTGER, 1. Teil. Leipzig 1933. — SCHMITT, L. u. W. BREITWIESER: Bodenkunde Pflanzenernähr. 9/10, 750 (1938). — SCHÜHKNECHT, W.: Angew. Ch. 50, 299 (1937).
- THOMSON, K. B. u. O. S. DUFFENDACK: J. opt. Soc. Am. 23, 101 (1933).
- URBAIN, P. u. M. WADA: (a) C. r. 199, 1199 (1934); (b) Bl. [5] 3, 163 (1936).
- VITERBI, E.: Ann. Chim. applic. 19, 329 (1929); durch C. 101 I, 411 (1930).

§ 15. Röntgenspektralanalytische Bestimmung.

Eine durch die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf das zu untersuchende Material hervorgerufene charakteristische Kaliumlinie wird bezüglich ihrer Intensität mit einer geeigneten Linie eines in konstanter Konzentration als Bezugssubstanz zugesetzten Elementes verglichen. Das Messungsergebnis wird mit Hilfe der zuvor ermittelten Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses dieser Linien von der Kaliumkonzentration des Materials ausgewertet. Die *absoluten* Intensitäten der Linien sind in hohem Maße abhängig von der Zusammensetzung der Probe; das als Leitsubstanz dienende Element muß deshalb so gewählt werden, daß die zu vergleichenden Linien von den sonst vorhandenen Elementen *in gleicher Weise* beeinflußt werden. — Die Methode ist für die *Kaliumbestimmung in Bodenproben* ausgearbeitet worden.

Die **Arbeitsweise von CALVERT** ist folgende: Die sehr fein gepulverte Bodenprobe wird mit einer bekannten Menge *Manganoxyd* vermischt und der Einwirkung von Röntgenstrahlen ausgesetzt. Die Probe befindet sich dabei außerhalb des Hochvakuums. Zur Ermittlung des durchschnittlichen Kaliumgehaltes von Bodenproben genügt eine Expositionszeit von etwa 2 Std. Auf der mittels des Spektrographen erhaltenen photographischen Aufnahme der sekundären Röntgenstrahlung wird photometrisch das Intensitätsverhältnis der Kaliumlinie $K \alpha_1$ ($\lambda = 3734 \text{ X}^*$) und der Manganlinie $K \beta_1$ 2. Ordnung ($\lambda = 3812 \text{ X}$) gemessen. *Gleichheit der Linienintensitäten ist dann zu beobachten, wenn auf 1 Atom Kalium 4,05 Atome Mangan vorhanden sind.*

Der Fehler der Bestimmung ist nach CALVERT bei einer Expositionszeit von wenigen Stunden kleiner als 5% relativ; er ist also für einen Kaliumgehalt des Materials von 1% kleiner als 0,05% absolut. Durch Verlängerung der Belichtungszeit und Wiederholung der Aufnahme läßt sich die Genauigkeit noch vergrößern.

Die angegebene, für Bodenproben gültige Arbeitsweise *darf nicht ohne weiteres für die Kaliumbestimmung in einem beliebigen Material verwendet werden*, da die Linienintensitäten von Kalium und Mangan durch andere Bestandteile des Gemisches in verschiedener Weise beeinflusst werden können. So wird vor allem das Intensitätsverhältnis der hier verwendeten Kalium- und Manganlinien durch die Anwesenheit größerer Mengen *Calcium* zugunsten des Kaliums verschoben. Die Gegenwart von 5 Atomen Calcium auf jedes Atom Kalium bewirkt in einer Probe, die 3% Kalium enthält, eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses um 10%; der Fehler vermindert sich mit der Abnahme der absoluten Konzentrationen an Kalium und Calcium. Es lassen sich infolgedessen insbesondere nicht kleine Kaliummengen in nahezu reinen Calciumverbindungen bestimmen. In solchen Fällen soll anstatt Mangan *Cadmium als Bezugssubstanz* zugesetzt werden unter Verwendung von dessen Linie $L \beta_1$ ($\lambda = 3730 \text{ X}$), was allerdings eine wesentlich längere Expositionszeit erforderlich macht.

Eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses der Kalium- und Manganlinien wird übrigens auch durch *Jod* hervorgerufen.

Literatur.

CALVERT, J. T.: Trans. Faraday Soc. 26, 509 (1930).

HEVESY, G. v. u. J. T. CALVERT: Naturwiss. 18, 529 (1930).

§ 16. Bestimmung auf Grund der Lösungswärme von Kaliumchlorid.

In einem Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid kann man die vorhandene Menge des ersteren in der Weise ermitteln, daß man die Temperaturerniedrigung feststellt, die auftritt, wenn eine bestimmte Menge der Substanz in ein bestimmtes Volumen gesättigter Natriumchloridlösung gebracht wird. Es geht dabei nur Kaliumchlorid in Lösung, während ein Teil des Natriumchlorides ausfällt; infolge des beträchtlichen Unterschiedes in den Lösungswärmen beider Salze überwiegt jedoch die mit der Auflösung des ersteren verbundene Wärmetönung. Die Methode wird von CORNEC und KROMBACH zur raschen Gehaltsbestimmung von *Sylviniten* empfohlen.

Bereits 1819 wird von dem COMITÉ CONSULTATIF DE LA DIRECTION DES POUDES ET SALPÊTRES eine derartige Methode empfohlen. Später wird sie von GOLPIER-BESSEYRE (1851) erwähnt. Es sei weiterhin auf BOVIS hingewiesen.

Die **Ausführung** der Bestimmung geschieht in der Weise, daß zu einem bestimmten Volumen (z. B. 100 cm³) gesättigter Natriumchloridlösung, die bereits vorher im Thermostaten auf eine geeignete (etwas über der Raumtemperatur liegende) Temperatur gebracht worden ist, in einem DEWAR-Gefäß (von 300 cm³ Fassungsvermögen) eine immer gleiche Gewichtsmenge (z. B. 10 g**) der Substanz gegeben wird. Auch die Einwage soll zuvor durch 10 Min. langes Belassen im Thermostaten auf die gleiche Anfangstemperatur gebracht werden. Mechanische Rührung bietet die Gewähr für eine rasche und gleichmäßige Auflösung.

Die Messung der Temperaturerniedrigung geschieht mit einem BECKMANN-Thermometer in der in der Calorimetrie üblichen Weise, also durch Beobachtung des Temperaturganges vor und nach Zugabe der Einwage.

Bei einem reinen Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid ändert sich die Temperaturerniedrigung nahezu proportional der Zusammensetzung. Nimmt man genaue Proportionalität an, so trägt der Fehler der Bestimmung 0,3% absolut des auf Procente Kaliumoxyd berechneten Kaliumgehaltes. Zur Eichung der Apparatur genügt hier eine Messung mit reinem Kaliumchlorid.

Bei *Sylviniten* bewirken die löslichen und unlöslichen Verunreinigungen eine Änderung der Abhängigkeit. Man kann diesen Einfluß dadurch teilweise ausgleichen, daß man die Eichung

* Eine „X-Einheit“ = 10⁻¹¹ cm = 10⁻³ Å.

** 12 g reines Kaliumchlorid würden bei Gebrauch von 100 cm³ Lösung eine Sättigung der Lösung an Kaliumchlorid bewirken.

außer mit reinem Kaliumchlorid auch noch mit einem an Kaliumchlorid armen Sylvinit ausgeführt und zwischen den beiden erhaltenen Werten linear interpoliert. Die Ergebnisse weichen dann von den mit der Perchloratmethode erhaltenen bei Kaliumgehalten, die 13 bis 62% Kaliumoxyd entsprechen, höchstens um $-0,36\%$ absolut ab.

Es ist darauf zu achten, daß die Substanz nicht zu Beginn teilweise auf der Oberfläche der Lösung bleibt. Man kann dies dadurch vermeiden, daß man sie in einen Beutel aus geeignetem, sehr dünnem Papier gibt, der sofort durch den Rührer zerrissen wird.

Mit *Wasser als Lösungsmittel* ist die Methode wohl für reine Gemische von Natrium- und Kaliumchlorid brauchbar, nicht jedoch für ein unreineres Untersuchungsmaterial wie z. B. die Sylvinite, vor allem dann nicht, wenn deren Kaliumchloridgehalt gering ist.

Literatur.

- BOVIS, P.: Chim. Ind. **19**, 944 (1928).
 COMITÉ CONSULTATIF DE LA DIRECTION DES POWDRES ET SALPÊTRES: A. Ch. [2] **12**, 41 (1819). — CORNEC, E. u. H. KROMBACH: (a) Bl. [4] **51**, 672 (1932); (b) C. r. **194**, 784 (1932).
 GOLFFIER-BESSEYRE: A. Ch. [3] **33**, 14 (1851).

Gleichzeitige Bestimmung von Kalium und Natrium.

Bei den wichtigsten und verbreitetsten Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Kalium und Natrium ermittelt man zunächst das Gesamtgewicht der beiden Chloride, führt anschließend eine Kaliumbestimmung aus und berechnet die Natriummenge aus den beiden so erhaltenen Werten, sieht also von einer direkten Natriumbestimmung ab. Über die Wege, die sich für letztere bieten, s. das Folgende. — Will man die Trennung beider Kationen voneinander umgehen, so führt man die Summenbestimmung auf zwei verschiedenen Wegen aus und berechnet aus den Ergebnissen die vorhandenen Mengen von Kalium und Natrium. Diese Arbeitsweise genügt jedoch nicht höheren Anforderungen an die Genauigkeit.

A. Direkte Kaliumbestimmung und indirekte oder direkte Natriumbestimmung.

1. Anwendung der bisher im Kalium- und im Natrium-Kapitel besprochenen Methoden.

Im Anschluß an die gemeinsame Auswägung von Natrium- und Kaliumchlorid (vgl. hierzu Na, § 2 und K, § 2) wird das Kalium mittels Perchlorsäure oder Platinchlorwasserstoffsäure abgeschieden und in geeigneter Weise bestimmt (vgl. K, § 3 und Na, § 3 sowie K, § 4*). Die Umrechnung der gefundenen Kaliummenge auf Kaliumchlorid und dessen Abzug von dem Summenwert ergibt die vorhandene Menge Natriumchlorid. Dieser Arbeitsweise haftet der bei allen derartigen indirekten Bestimmungen unvermeidliche Nachteil an, daß alle Fehler, die bei der Summenbestimmung sowie auch bei der Kaliumbestimmung auftreten, sich im Natriumergebnis auswirken. Will man das Natrium unmittelbar bestimmen, so kann man dies sowohl im Filtrat der Kaliumperchloratfällung als auch in dem der Kaliumplatinchloridfällung tun. Bezüglich der Weiterverarbeitung des ersteren muß hier jedoch ausdrücklich auf die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln hingewiesen werden; etwaige durch die Perchlorsäure veranlaßte Explosionen vermeidet man offenbar am sichersten dadurch, daß man vor dem Eindampfen mit Ammoniak, Magnesiumoxyd oder auch Calciumoxyd neutralisiert und dann das Natrium schließlich als Uranyltripelacetat ausfällt (K, § 3, S. 132 und 133;

* Über die Eigenschaften von Natriumplatinchlorid, die für die Trennung von gewissem Interesse sind, sei hier folgendes ergänzt:

Aus konzentrierter wäßriger Lösung bildet sich $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in orangefarbenen triklinen (nach STRENG monoklinen) Säulen und Tafeln. Über die Entwässerung des Salzes durch Erhitzen finden sich in K, § 4, S. 143f. einige Angaben, desgleichen über die Löslichkeit des wasserfreien und wasserhaltigen Salzes in hochprozentigem Alkohol. 100 cm³ Wasser lösen bei 15° 66,03 g Na_2PtCl_6 . In 100 g Alkohol von 50 Gew.-% lösen sich 21,73 g. Bei 15° bzw. 55° lösen 100 g 90%iger Alkohol 5,65 g bzw. 37,27 g. Zusatz von Äther zu der alkoholischen Lösung vermindert die Löslichkeit. In reinem Äther ist das Salz praktisch unlöslich. Vgl. die Literatur über Kaliumplatinchlorid, insbesondere PRECHT sowie VOGEL und HAEFCKE.

Na, § 4, S. 42)*. Über die Vorbereitung des Filtrates von Kaliumplatinchlorid für die Natriumbestimmung s. K, § 4, S. 147, Bem. II (vgl. auch S. 150 und S. 157, Bem. III) sowie Na, § 4, S. 51, Bem. VI. — Eine etwa in den Alkalichloriden zurückgebliebene und mit diesen gewogene kleine Menge von *Magnesiumsalz* (s. K, § 2, S. 127, Bem. II) ist im Filtrat der Kaliumabscheidung nach der Ausfällung des überschüssigen Platins oder bei unmittelbarer Natriumbestimmung in der Lösung des ausgewogenen Natriumchlorides oder -sulfates zu bestimmen.

Die gemeinsame Auswägung der Sulfate bietet zwar einen noch sichereren Weg für die Summenbestimmung der beiden Alkalimetalle; vor der Kaliumperchloratfällung ist dann jedoch die Abscheidung des Sulfat-Ions erforderlich, die eine weitere Fehlerquelle mit sich bringt (s. K, § 3, A, Arbeitsvorschrift), und auch die Platinchloridmethode ist dann nur unter gewissen Voraussetzungen direkt anwendbar, nämlich wenn nicht der Niederschlag als solcher, sondern sein Platingehalt bestimmt wird (K, § 4, S. 156f.; s. auch S. 167f.) oder wenn mit abgedehntes Natriumsulfat mit Hilfe einer besonderen Waschflüssigkeit wieder in Lösung gebracht wird (K, § 4, S. 154, Bem. IX d, S. 156, Bem. IX e und S. 164f.). Beide Arbeitsweisen sind ungeeignet, wenn das Natrium anschließend unmittelbar bestimmt werden soll.

Wägt man dagegen die Perchlorate von Kalium und Natrium gemeinsam aus, so kann man aus der Lösung dieser Salze das Kalium unmittelbar mit Platinchlorwasserstoffsäure als reines Kaliumplatinchlorid *fällen*. Nach Abscheidung des im Überschuß vorhandenen Platins kann das Natrium im Filtrat als Perchlorat bestimmt werden (vgl. K, § 4, S. 149, Bem. VIII b und Na, § 3).

Über die unmittelbare Bestimmung von Kalium und Natrium im Anschluß an den Aufschluß von LAWRENCE SMITH durch Verwendung eines bestimmten Teiles der calciumsalzhaltigen Lösung für die Abscheidung des Kaliums als Perchlorat oder Kobalttripelnitrit und eines anderen Teiles für die Natriumzinkuranylacetatfällung s. K, § 3, S. 136, Bem. II und Na, § 4, S. 53, Bem. VIII b.

In diesem Zusammenhang ist noch die für technische Zwecke ausgearbeitete maßanalytische Methode von SAZ zu erwähnen, bei der folgendermaßen verfahren wird:

Die Alkalisalze werden in Sulfate übergeführt. Die Lösung der letzteren wird mit Bariumhydroxyd umgesetzt, so daß schließlich Alkalihydroxyde neben einem Überschuß von Bariumhydroxyd vorliegen. Nachdem letzteres mit Hilfe von Kohlendioxyd (in Gegenwart von Phenolphthalein) in schwer lösliches Bariumcarbonat übergeführt worden ist, geschieht die Summenbestimmung der Alkalimetalle mit Hilfe einer einfachen acidimetrischen Titration, für die Salzsäure oder Perchlorsäure als Maßflüssigkeit verwendet wird. In der gleichen Lösung wird dann das Kalium als Perchlorat ausgefällt und dessen Menge nach Abrauchen mit Schwefelsäure in ganz gleicher Weise durch eine acidimetrische Titration ermittelt. Nötigenfalls soll man das Natrium in dem perchlorsäurehaltigen Filtrat auf demselben Wege bestimmen. SAZ hat diese Arbeitsweise auf Kalidüngesalze angewendet.

Eine wichtige *Fehlerquelle* der Methode liegt darin, daß *Bariumsulfat sehr leicht Alkalisalze in nicht auswaschbarem Zustand festhält*. Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse muß deshalb die Umsetzung mit Bariumhydroxyd in geeigneter Weise ausgeführt werden. Demgegenüber ist der Vorteil vorhanden, daß alle etwa die Alkalisalze begleitenden Kationen, die schwer lösliche Hydroxyde oder Carbonate bilden, zugleich mit dem Bariumsulfat abgeschieden werden und daß auch außer den Sulfaten noch vorhandene Alkalisalze, wie z. B. Phosphate, mit Bariumhydroxyd Alkalihydroxyd ergeben.

* Bei qualitativen Arbeiten dampfen NOYES und BRAY für den Lithiumnachweis das mit etwas Wasser verdünnte Filtrat von der Kaliumperchloratfällung, nachdem sie daraus mittels Salzsäure das Natrium als Natriumchlorid abgeschieden haben, zunächst *auf dem Wasserbad* auf das Volumen der zugesetzten Perchlorsäure ein. Nach dem Erkalten fügen sie vorsichtig tropfenweise so lange Salpetersäure (D 1,42) hinzu, wie noch eine Reaktion eintritt, und noch etwas im Überschuß. Dann wird 10 bis 15 Min. *auf dem Wasserbad* erhitzt, noch wenig Salpetersäure zugegeben und danach erst bei höherer Temperatur die Perchlorsäure vertrieben. Auch bei dieser Arbeitsweise sollen noch Schutzmaßnahmen gegen eine möglicherweise auftretende Explosion getroffen werden. Die Salpetersäure dient hier zur Beseitigung der letzten Alkoholreste.

Von der Umsetzung der Alkalisulfate mittels Bariumhydroxydes zum Zwecke einer acidimetrischen Bestimmung der ersteren machen auch WØHLK, TANANAJEW, GORTIKOV sowie BARNETT Gebrauch.

Die Kobalttripelnitritmethode führt zwar recht weit, wenn es sich um die Abtrennung selbst kleiner Kaliummengen von großen Natriummengen handelt, eine anschließende Natriumbestimmung ist hier jedoch ausgeschlossen. Bezüglich der Anwendbarkeit der übrigen Kaliumbestimmungsmethoden muß hier auf die ausführlichen Darstellungen in den entsprechenden Paragraphen hingewiesen werden.

Nur die spektralanalytische Methode (K, § 14 und Na, § 9) nimmt noch eine ausgesprochene Sonderstellung ein, da sie — vor allem bei Gebrauch des Flammenspektrums¹ — die Möglichkeit bietet, Kalium und Natrium in ein und derselben Lösung ohne jegliche Trennungsverfahren weitgehend unabhängig voneinander zu bestimmen.

2. Jodidmethode von SZEBELLÉDY und SCHICK.

Diese Methode beruht auf dem beträchtlichen Unterschied der Löslichkeiten von Natrium- und Kaliumjodid in einem Gemisch von Isobutylalkohol und Äther. Kalium und Natrium werden beide direkt bestimmt, und zwar entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch. HEGEDÜS hat die Methode für Halbmikro- und Mikroanalysen weiter ausgearbeitet.

Eigenschaften von Kaliumjodid. Wasserfreie, farblose, luftbeständige, würfelförmige Krystalle der Dichte 3,12 bis 3,13. Nach dem Trocknen bei 200 bis 225° sind noch Spuren Wasser okkludiert (KOLTHOFF, LAITINEN und LINGANE). Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt etwa 680°; Dampfdruck bei 840° etwa 5 mm Quecksilber; Siedepunkt bei Atmosphärendruck etwa 1325°.

Löslichkeit. In 100 g *Wasser* lösen sich bei 20° 144,8 g Kaliumjodid, bei 100° 207 g; in 100 g absolutem *Äthylalkohol* lösen sich bei 25° 1,82 g, in der gleichen Gewichtsmenge absoluten *Methylalkohols* bei 19,5° 16,5 g. 10 cm³ *Isobutylalkohol* (pro analysi) vermögen bei Zimmertemperatur 0,0116 g zu lösen und 10 cm³ eines *Gemisches* dieses Alkohols mit *Äther* (im Volumverhältnis 1:1) 0,0044 g. Sind beide Lösungsmittel vollkommen wasserfrei, so erniedrigt sich die gelöste Menge auf 0,0022 g und wird das Kaliumjodid anstatt bei 180° bei 100° getrocknet, so beträgt der Wert sogar nur 0,0016 g. (SZEBELLÉDY und SCHICK; s. daselbst auch weitere Zahlenangaben.)

Eigenschaften von Natriumjodid. Oberhalb 65° bilden sich wasserfreie, farblose, würfelförmige Krystalle, die sehr hygroskopisch sind; Dichte bei Zimmertemperatur 3,66. Bei Zimmertemperatur krystallisiert das Dihydrat NaJ · 2 H₂O aus. Schmelzpunkt etwa 660°; Siedepunkt bei Atmosphärendruck 1300°.

Löslichkeit. Eine *wäßrige* Lösung enthält bei 20° 64,1 Gew.-% Natriumjodid, bei 100° 75,8 Gew.-%. 100 g *Äthylalkohol* lösen bei Zimmertemperatur 43 g, 100 g *Methylalkohol* bei 23° 78 g. 10 cm³ eines Gemisches von gleichen Raumteilen absoluten *Isobutylalkohols* und absoluten *Äthers* lösen mit Leichtigkeit 0,50 g Natriumjodid (SZEBELLÉDY und SCHICK).

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift von SZEBELLÉDY und SCHICK. Reagenzien. Die erforderliche *Jodwasserstoffsäure* (pro analysi, D 1,96) darf nach Eindampfen auf dem Wasserbad und Trocknen bei 180° keinen wägbaren Rückstand ergeben. Wasserfreier *Isobutylalkohol* wird mit Hilfe von metallischem Calcium bereitet [WINKLER (a), (b); s. auch HEGEDÜS], wasserfreier *Äther* auf die übliche Weise mittels metallischen Natriums.

Vorbereitung der Jodide und ihre Trennung durch Extraktion. Es werden insgesamt 0,25 bis 0,3 g der Alkalichloride in einer 50 cm³-Krystallisierschale aus Quarz in einigen Tropfen

¹ Bezüglich der gegenseitigen Beeinflussung von Kalium und Natrium im Funken- und Bogenspektrum sind hier noch die Veröffentlichungen von LUCAS zu nennen.

Wasser gelöst. Nach Zugabe einer genügenden Menge der Jodwasserstoffsäure dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, wobei man ein Hochkriechen des Natriumjodides durch leichtes Einfetten des oberen Schalenrandes mit sehr wenig Vaseline verhindern kann. Nach 1stündigem Trocknen des Rückstandes bei 125° und Erkaltenlassen im Schwefelsäureexsiccator gibt man zu dem Salzgemisch anteilsweise unter sorgfältigem Verreiben mit einem Pistill 5 cm³ des absoluten Isobutylalkohols. Erst nach 10 Min. langem Verreiben werden 5 cm³ des absoluten Äthers hinzugefügt. 3 Min. danach kann die klare Lösung durch ein kleines, dichtes, mit absolutem Isobutylalkohol benetztes Filter abgesehen werden.

Die Extraktion ist je nach dem vorhandenen Verhältnis von Natrium- und Kaliumjodid noch 1- oder 2mal zu wiederholen. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird dazu mit 5 cm³ Äthylalkohol und 25 cm³ warmen Wassers wieder in die Krystallisierschale gespült und nach Zugabe eines Tropfens Jodwasserstoffsäure erneut durch Eindampfen abgesehen und in der angegebenen Weise weiter behandelt.

Die Bestimmung der einzelnen Jodide geschieht durch deren unmittelbare Auswägung. Die Lösung des *Natriumjodides* in dem Alkohol-Äther-Gemisch wird in einem möglichst niedrigen und breiten Wäagegläschen sorgfältig zur Trockne gedampft, der Rückstand nochmals mit 1 cm³ Wasser gelöst und das Eindampfen wiederholt. Man erhitzt dann das Wäagegläschen mit schräg aufgelegtem Deckel 1 Std. lang auf 180°, setzt danach den (gut schließenden) Deckel auf und führt nach 1/2 Std. die Wägung aus (vor der man zum Ausgleich von Druckunterschieden den Deckel für 1 Sek. öffnet). Das bei der Extraktion zurückgebliebene *Kaliumjodid* wird nach dem Lösen in Wasser und der Filtration dieser Lösung in gleicher Weise in wägbares Jodid übergeführt; da das Kaliumsalz nicht hygroscopisch ist, kann es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sehr genau gewogen werden.

Von der Menge des aus dem Natriumjodid berechneten Natriumoxydes sind 0,6 mg abzuziehen und zu der Menge des Kaliumoxydes ist der gleiche Betrag hinzuzählen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Mit Hilfe der angegebenen, empirisch ermittelten Korrekturen haben SZECELLÉDY und SCHICK 0,0019 g Na₂O und 0,1417 g K₂O nebeneinander mit mittleren Fehlern von + 0,4 bzw. - 0,1 mg bestimmen können. Für 0,0483 g Na₂O und 0,0709 g K₂O betragen die Fehler - 0,1 bzw. + 0,1 mg und für 0,0968 g Na₂O und 0,0028 g K₂O ± 0,0 bzw. + 0,1 mg. Werden die Mengen der Alkalijodide durch Auswägung von Silberjodid bestimmt, so ergeben sich etwas zu niedrige Natriumwerte.

In gleicher Weise wie die Chloride können auch die *Sulfate* der Alkalimetalle durch Imaliges Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure in Jodide übergeführt werden. Reste des bei der Umsetzung freiwerdenden Jodes können aus dem Salzurückstand durch 1/2stündiges Erhitzen auf 180° oder durch Eindampfen mit etwas Äthylalkohol (HEGEDÜS) entfernt werden. Nach dem Erkalten wird das Salzgemisch nochmals in 1 bis 2 cm³ Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. *Nitrate* müssen zuvor in Chloride verwandelt werden; *Phosphate* müssen durch Fällung beseitigt werden.

Bei Gebrauch einer *Glasschale* anstatt der Quarzschale ist zu beachten, daß beim Verreiben der Jodide Spuren von Glasstaub in die Substanz gelangen können, die durch Filtration beseitigt werden müssen.

II. Abänderung des Verfahrens durch HEGEDÜS. HEGEDÜS verwendet Chloridmengen verschiedener Zusammensetzung im Gesamtgewicht von 0,11 bis zu 0,015 g. Der wichtigste Unterschied zwischen seiner Arbeitsweise und der von SZECELLÉDY und SCHICK angegebenen besteht in der Zusammensetzung und Anwendung des Lösungsmittels: Es enthält absoluten Isobutylalkohol und absoluten Äther im Verhältnis 1 : 1,5 und ist außerdem mit Kaliumjodid gesättigt (10 cm³ enthalten 0,66 mg Kaliumjodid). Von diesem fertigen Gemisch werden 3mal je 10 cm³ (bei der kleinsten Salzmenge je 3 cm³) in Anteilen von 2 cm³ (bzw. 1 cm³) mit den getrockneten Jodiden verrieben. Die Einzelbestimmung der beiden Jodide geschieht *maßanalytisch* nach WINKLER (c), (d): Jod-Ion wird mittels Chlorwassers zu Jodat-Ion oxydiert und dieses nach Beseitigung des überschüssigen Chlors jodometrisch mittels Thiosulfatlösung titriert. Der so erhaltene Kaliumwert bedarf keiner Korrektur; dagegen muß von dem Titrationsergebnis für Natrium zunächst die Menge Thiosulfatlösung in Abzug gebracht werden, die der in der verbrauchten Menge Lösungsmittel von Anfang an enthalten gewesenen Menge Kaliumjodid entspricht. Bezüglich Einzelheiten des Verfahrens muß auf die Arbeit von HEGEDÜS verwiesen werden.

Bei der Bestimmung von 26,6 mg Na₂O neben 37,9 mg K₂O betragen die mittleren Fehler der Ergebnisse - 0,3 bzw. + 0,1 mg, bei 3,72 mg Na₂O neben 5,14 mg K₂O - 0,03 bzw. - 0,01 mg, bei 1,61 mg Na₂O und 31,8 mg K₂O + 0,14 bzw. - 0,2 mg und bei 37,7 mg Na₂O neben 1,86 mg K₂O - 0,2 bzw. - 0,44 mg.

B. Indirekte Bestimmung von Kalium und Natrium.

Für die indirekte Bestimmung von Kalium und Natrium in Gemischen bieten sich eine ganze Anzahl Möglichkeiten. Am nächsten liegt es, die Chloride oder die Sulfate auszuwägen und dann gewichtsanalytisch oder maßanalytisch die

vorhandene Menge Chlor-Ion bzw. Sulfat-Ion zu bestimmen. Über eine elektroanalytische Methode vgl. Na, § 8, S. 92, Bem. I. TREADWELL gibt z. B. als geeignete Methode auch die gemeinsame Auswägung der Alkalisiliciumfluoride an mit deren anschließender acidimetrischer Titration nach SCHUCHET und MÖLLER. Wie bereits erwähnt, genügen derartige Methoden keinen hohen Genauigkeitsanforderungen, sie haben daher nur in denjenigen Fällen der Praxis Bedeutung, in denen es mehr auf Zeitersparnis als auf große Genauigkeit ankommt. Die Ergebnisse sind um so besser, je weniger verschieden die vorhandenen Mengen an Kalium- und Natriumsalz sind und je stärkeren Einfluß eine Änderung des Verhältnisses beider Salze auf die zu ermittelnden Summenwerte ausübt.

Die indirekte Bestimmung durch Messung der Brechungsexponenten von Chloridlösungen soll hier noch etwas näher charakterisiert werden.

Refraktometrische Methode von BURGER. *Die Methode beruht darauf, daß der Brechungsexponent einer Alkalichloridlösung bestimmter Gesamtkonzentration weitgehend linear von dem vorliegenden Mengenverhältnis der beiden Chloride abhängig ist. Das Summengewicht der Chloride gibt gemeinsam mit dem refraktometrisch bestimmten Mengenverhältnis die Einzelwerte.*

Bei der Arbeitsweise von BURGER wird mit dem reinen Gemisch von Natrium- und Kaliumchlorid eine genau 0,4%ige Lösung in destilliertem Wasser bereitet und deren Brechungsexponent bei einer konstanten Temperatur von 21° in einem Flüssigkeitsinterferometer (ZEISS-LÖWE) bestimmt. Mit Hilfe einer Vergleichskurve, die die Abhängigkeit des Brechungsexponenten einer genau 0,4%igen Lösung von dem Gehalt an Natrium- und Kaliumchlorid wiedergibt, erhält man die gesuchten Prozentgehalte an beiden Salzen.

Erste Voraussetzung für die Erzielung brauchbarer Werte ist die Reinheit des Chloridgemisches. Weiterhin ist auf eine genaue Gesamtkonzentration und auf hinreichende Temperaturkonstanz zu achten. Für eine Messung sind höchstens 5 cm³ Lösung erforderlich. — BURGER verwendet diese Methode für die Bestimmung des Alkaligehaltes in Mineralien im Anschluß an den Aufschluß nach LAWRENCE SMITH.

Auf gleicher Grundlage beruhen die Arbeitsweisen von RICHTER, von SHIPPY und BURROWS sowie von GRINDEL.

In zahlreichen Fällen kommt es in der Praxis sogar nur auf die **Bestimmung des Gesamtgehaltes einer Substanz an Kalium und Natrium** an, vor allem, wenn die vorhandene Menge des einen Elementes gegenüber der des anderen stark überwiegt. Die Bestimmung geschieht dann im allgemeinen durch Auswägung der Chloride oder Sulfate; bei kleinen Konzentrationen kann sie zweckmäßig polarographisch ausgeführt werden (MAJER; s. auch Na, § 8, S. 102 ff.). Vgl. weiterhin die elektroanalytischen Methoden von STODDARD (Na, § 8, S. 97 ff.) bzw. ADAIR und KEYS (Na, § 8, S. 99 ff.). Liegen die Carbonate oder Hydroxyde vor, so geschieht die Bestimmung natürlich am einfachsten acidimetrisch. Der Umrechnung des Ergebnisses wird der Faktor für das in größerer Menge vorhandene Alkalimetall zugrunde gelegt. Der hierin liegende Fehler ist um so kleiner, je mehr die Menge des anderen Elementes zurücktritt. Über die Abhängigkeit des Fehlers von der verwendeten Bestimmungsmethode vgl. die Berechnungen von MAJER.

Literatur.

BARNETT, R. S.: Ind eng. Chem. Anal. Edit. 7, 183 (1935). — BURGER, G.: M. 53/54, 985 (1929).

GORTIKOV, V. M.: Pr. Leningrad Dept. Inst. Fert. 17, 211 (1933); durch Brit. chem. Abstr. 1933 A, 922. — GRINDEL, M.: Chem. social. Agric. 1935, Nr 3, 101; durch C. 106 II, 3801 (1935).

HEGEDÜS, M.: Fr. 107, 166 (1936). — HILLEBRAND, W. F. u. G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. New York 1929.

KOLTHOFF, I. M., H. A. LAITINEN u. J. J. LINGANE: Am. Soc. 59, 432 (1937).

LUCAS, H.: (a) Phys. Z. 31, 803 (1930); (b) Z. anorg. Ch. 195, 321 (1931).

MAJER, V.: Fr. 92, 401 (1933).

NOYES, A. A. u. W. C. BRAY: A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, S. 259. New York 1927.

RICHTER, M.: Diss. Jena 1916; durch BURGER a. a. O.

SAZ, E.: Ann. Chim. anal. [2] **11**, 289 (1929). — SCHUCHT, L. u. W. MÖLLER: B. **39**, 3693 (1906). — SHIPPY, B. A. u. G. H. BURROWS: Am. Soc. **40**, 185 (1918). — SZEBELLÉDY, L. u. K. SCHICK: Fr. **97**, 106 (1934).

TANANAJEW, N. W.: Betriebslab. **1**, 51 (1932); durch C. **105** II, 3410 (1934). — TREADWELL, W. D.: Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, S. 70. Leipzig u. Wien 1938.

WINKLER, L. W.: (a) B. **38**, 3612 (1905); (b) Angew. Ch. **29**, 18 (1916); (c) P. C. H. **63**, 386 (1922); (d) „Die Chemische Analyse“, Bd. 29: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 69. Stuttgart 1931. — WØHLK, A.: Dansk Tidsskr. Farm. **2**, 315 (1928); durch Brit. chem. Abstr. **1929** A, 163.

Übersicht über die Möglichkeiten zur Abtrennung des Kaliums von anderen Elementen.

Die dem Kalium am nächsten verwandten Alkalimetalle Rubidium und Caesium geben so weitgehend die gleichen Reaktionen, daß Kalium in ihrer Gegenwart nicht nach den üblichen Methoden bestimmt werden kann. Bezüglich der hier erforderlichen Verfahren sei auf die Kapitel über diese beiden seltenen Alkalimetalle hingewiesen, da deren Gegenwart nur in ganz vereinzelt Fällen bei der Kaliumbestimmung berücksichtigt werden muß.

Dagegen ist stets mit der Anwesenheit des in seinem Verhalten ebenfalls weitgehend analogen Ammonium-Ions zu rechnen. Es ist — ganz besonders bei dem Vorliegen sehr kleiner Kaliummengen — mit Hilfe einer der bekannten Methoden sorgfältig aus der Lösung zu beseitigen, nämlich durch Abrauchen (s. S. 266) mittels Königswassers oder durch Auskochen der alkalischen Lösung. Bezüglich einiger besonderer Arbeitsweisen sei hier hingewiesen auf K, § 4, S. 163, c) sowie § 5, S. 179, Bem. IX und X und § 5, S. 196, b) bzw. § 9, S. 237, Bem. IV.

Von Lithium-Ion, das in seinem Verhalten dem Natrium-Ion nahe steht, ist die Abtrennung des Kaliums mit Hilfe von dessen spezifischen Bestimmungsmethoden ebenso wie von letzterem möglich (K, § 3, S. 135, Bem. VIII c; § 4, S. 149, Bem. VIII a; § 5, S. 175, Bem. I, S. 179, Bem. IX sowie S. 214, Bem. III). Über Trennungsmethoden, die auf der Löslichkeit des Lithiumchlorides in organischen Lösungsmitteln beruhen und die in erster Linie für die Bestimmung des Lithiums Bedeutung haben, vgl. das Lithium-Kapitel.

Hinsichtlich des Natriums sei hier nur noch in Ergänzung des in dem vorstehenden Abschnitt Gesagten auf den besonderen Fall hingewiesen, daß sehr kleine Kaliummengen von einem *großen Überschuß an Natriumsalz* abzutrennen sind [vgl. hierzu § 4, S. 150, Bem., S. 157, Bem. I und S. 159, Bem. V sowie S. 162, b) und vor allem § 5, S. 175, Bem. I]. Bei der Kobalttripelnitritmethode arbeitet man zum Teil sogar absichtlich mit einer an Natriumchlorid gesättigten Lösung. Nötigenfalls kann ein großer Überschuß von Natrium vor der Kaliumbestimmung als Natriumchlorid beseitigt werden (s. den folgenden Abschnitt).

Zur Abtrennung von den Erdalkali-Ionen, insbesondere von Calcium- und Magnesium-Ion, ist die Kobalttripelnitritmethode am besten geeignet [§ 5, S. 175, Bem. I, S. 178, Bem. IX, S. 191 f., S. 196, b), S. 200, Bem. I, S. 214, Bem. III und Bem. IV; vgl. auch § 3, S. 136, Bem. II]. Aber auch die Perchlorat- und die Platinchloridabscheidung sind in Anwesenheit der letztgenannten Ionenarten in mäßigen Konzentrationen ausführbar (§ 3, S. 132, Bem. I und S. 136, Bem. II; § 4, S. 146, Bem. I sowie S. 149, Bem. VII). Besondere Beachtung erfordert jedoch Barium, das am besten bei allen drei Hauptabscheidungsverfahren für Kalium zuvor ausgefällt wird.

Über die Abscheidung des Kaliums in Gegenwart von Eisen und Aluminium s. § 3, S. 134, Bem. VII; § 4, S. 153, Bem. II und S. 157, Bem. II; vgl. auch § 5, S. 179, Bem. IX. Bei Anwendung der Kobalttripelnitritmethode ist zu beachten, daß die Ionen von Thallium, Silber, Blei und lwertigem Quecksilber durch Mitfällung zu Störungen Anlaß geben können (§ 5, S. 179, Bem. IX und S. 214, Bem. III).

Die Abtrennung anderer Ionen vor der Kaliumbestimmung.

Bezüglich Rubidium, Caesium und vor allem Ammonium s. den vorstehenden Abschnitt.

Zur Beseitigung eines großen Überschusses von Natrium — z. B. bei der Untersuchung von Mineralwässern — bedient man sich zweckmäßig der weitgehenden Zurückdrängung der Löslichkeit von Natriumchlorid in stark salzsaurer Lösung. Die *Arbeitsweise* ist dabei die folgende:

Die wäßrige Lösung wird in einem ERLLENMEYER-Kolben soweit konzentriert, daß gerade noch keine Ausscheidung von Salz eintritt. Man setzt dann den Kolben in Eiswasser und sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff. Das Einleitungsrohr für diesen soll am Ende etwas erweitert sein und nicht in die Lösung eintauchen. Für je 100 cm³ Lösung setzt man dann 2 cm³ Wasser hinzu, schüttelt um, läßt das Salz sich absetzen und filtriert es mit Hilfe eines Platinkonusses oder besser eines Platin-GOOCH-Tiegels ab. Zum Überspülen und wiederholten Auswaschen dient eiskaltes, an Chlorwasserstoff sowie auch an Natriumchlorid gesättigtes Wasser. Der Niederschlag wird schließlich an der Pumpe trocken gesaugt. Die Lösung enthält danach alles Kalium und etwas Natrium (sowie gegebenenfalls in der ursprünglichen Lösung noch vorhanden gewesene Salze, z. B. von Calcium und Magnesium). Man dampft sie in einem Platingefäß zur Trockne, beseitigt etwa vorhandene freie Schwefelsäure, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und führt anschließend die Kaliumbestimmung aus. (HILLEBRAND und LUNDELL; TREADWELL.)

Die Vorbereitung der Lösung ist von entscheidender Bedeutung, wenn das Kalium als Chlorid oder Sulfat (gegebenenfalls gemeinsam mit den gleichen Salzen anderer Alkalimetalle) ausgewogen werden soll. Die folgenden Gesichtspunkte sind dabei für die Wahl der Trennungsmethoden wesentlich: Die fremden Kationen und Anionen müssen praktisch vollständig beseitigt werden, die verschiedenen Niederschläge müssen jedoch möglichst frei von Kaliumsalz ausfallen, so daß Verluste an diesem vermieden werden. Weiterhin muß sehr darauf geachtet werden, daß durch die verschiedenen Reagenzien sowie auch durch das destillierte Wasser, das dabei unter Umständen in insgesamt beträchtlicher Menge gebraucht wird, und durch die Einwirkung heißer Lösungen auf Glasgefäße den Lösungen nicht Alkalisalz in störender Menge zugeführt wird. Die zweite und dritte der genannten Fehlerquellen müssen natürlich auch dann berücksichtigt werden, wenn es sich nur darum handelt, den größten Teil der fremden Ionen vor der Anwendung einer der spezifischen Kaliumbestimmungsmethoden zu beseitigen. Im übrigen sind die Reagenzien so zu wählen, daß deren Überschuß keine Störungen veranlaßt bzw. leicht zu entfernen ist.

In erster Linie kommen als Fällungsmittel Kalkmilch und Ammoniumcarbonat in Betracht und für die letzten Reste des Calciums noch Ammoniumoxalat. Nähere Angaben finden sich in § 4, S. 152f. (s. auch S. 160, Bem. I), wo auch auf die bei ungeeigneter Fällungsweise auftretenden Verluste an Kaliumsalz hingewiesen wird¹. Über die Abscheidung von *Phosphat*-Ion vgl. noch Na, § 4, S. 33f. Nötigenfalls ist die Fällung zu wiederholen. Wenn die Alkalimetalle als Chloride oder Sulfate ausgewogen werden sollen, muß besonders auf die vollständige Abscheidung des *Magnesiums*, von dem am leichtesten kleine Reste in der Lösung zurückbleiben, geachtet werden (vgl. K, § 1, S. 124, Bem. II und § 2, S. 127, Bem. II).

Das für die Alkalibestimmung in Silicaten und ähnlichen Substanzen unentbehrliche Aufschlußverfahren von LAWRENCE SMITH ermöglicht die Abtrennung aller störenden Kationen und Anionen in besonders bequemer und sicherer Art

¹ Es seien in diesem Zusammenhang noch die Veröffentlichungen von RAJKOW (a), (b) über das Mitreißen von Alkalisalzen durch Hydroxyde erwähnt.

und Weise. Nach mäßigem Glühen des Materials mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid enthält der wäßrige Auszug der entstandenen zusammengesinterten oder halb geschmolzenen Masse neben den Alkalien nur Calciumhydroxyd (in gesättigter Lösung) und gegebenenfalls etwas Sulfat und Borat. Bei *magnesiumhaltigem* Material muß das Auswaschen des unlöslichen Rückstandes mit an Calciumhydroxyd gesättigtem Wasser geschehen, da bei dem sonst zulässigen Auswaschen mit heißem Wasser etwas Magnesiumhydroxyd in Lösung gehen würde. Ist viel Magnesium zugegen, so engt man den wäßrigen Auszug zwecks Abscheidung der letzten Reste vor der Weiterverarbeitung auf etwa 100 cm³ ein, filtriert und wäscht den Niederschlag mit gesättigter Calciumhydroxydlösung.

Nach sorgfältigem Arbeiten enthält der Rückstand nur selten noch Alkalisalz. Nötigenfalls ist der Aufschluß zu wiederholen.

Die Hauptmenge des *Calciums* wird durch 2malige Fällung mit Ammoniumcarbonat aus siedender, ammoniakalischer Lösung abgeschieden, der Rest nach vorsichtigem Abrauchen der Ammoniumsalze bei mäßiger Temperatur (unterhalb 500°, um Verluste an Alkalichloriden möglichst zu vermeiden)¹ mit etwas Ammoniumoxalat unter Zusatz von Ammoniak gefällt. Nach dem Zersetzen des Oxalates durch mäßiges Erhitzen und nach Abdampfen des Rückstandes mit Salzsäure liegen im wesentlichen reine Alkalichloride vor. (Sie sind nach der Wägung auf vollständige Auflösbarkeit zu prüfen; s. K., § 2.) — Etwa vorhandenes *Sulfat* ist vor der Calciumoxalatfällung mit wenig 10%iger Bariumchloridlösung abzuscheiden, deren Überschuß mit Ammoniumcarbonat entfernt wird. Lösliche *Borate* werden durch Eindampfen mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol in Chloride übergeführt.

Das für dieses Aufschlußverfahren in beträchtlicher Menge erforderliche *Calciumcarbonat* muß sehr rein sein. Sein Alkaligehalt ist durch einen Blindversuch zu ermitteln und dessen Ergebnis als Korrektur zu berücksichtigen; dabei wird zugleich auch der bei dem Verfahren aus den Glasgefäßen in die Lösung gelangenden Menge Alkalisalz Rechnung getragen.

Bezüglich genauerer Angaben über den Aufschluß nach LAWRENCE SMITH s. vor allem HILLEBRAND und LUNDELL.

Über die unmittelbare Fällung des Kaliums und Natriums aus dem wäßrigen Auszug der Aufschlußmasse s. K., § 3, S. 136, Bem. II; § 5, S. 175, Bem. I bzw. Na., § 4, S. 53, Bem. VIII b.

Nächst der Methode von LAWRENCE SMITH kommt für die Alkalibestimmung in Silicaten die alte nach BERZELIUS benannte Methode in Betracht, bei der der Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure bewirkt wird. Die Isolierung der Alkalichloride geschieht hier mit Hilfe von Bariumchlorid, Bariumhydroxyd und Ammoniumcarbonat; es bleibt dabei leicht etwas Magnesiumchlorid zurück. (S. Näheres bei HILLEBRAND und LUNDELL.)

Eines besonderen Hinweises bedarf noch die Ausfällung von Sulfat-Ion, da sie einerseits häufig erforderlich ist — nämlich überall da, wo Kalium in Gegenwart von Natrium in stark alkoholischem Medium rein abgetrennt werden soll —, andererseits aber auch stets zu mehr oder weniger großen Verlusten an Kaliumsalz führt (s. hierüber § 3, S. 130, Arbeitsvorschrift und S. 136, Bem. II; § 4, S. 152, Bem. IX c).

Literatur.

- HILLEBRAND, W. F. u. G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis. New York 1929.
 RAIKOW, P. N.: (a) Fr. 111, 179 (1937/38); (b) 116, 39 (1939).
 TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2. Leipzig u. Wien 1935.

¹ HILLEBRAND und LUNDELL weisen darauf hin, daß es schwer ist, alles Ammoniumchlorid aus einer großen Menge von Alkalichloriden zu beseitigen, ohne daß Verluste an letzteren auftreten. Es ist dann zweckmäßiger, zur Entfernung der letzten Reste die gewogenen Chloride nochmals mit Wasser zu lösen und das Eindampfen, Glühen und Wägen zu wiederholen.

Ammonium.

NH₄, Atomgewichtssumme 18,039.

Von ERNA BRENNECKE,

im Chemischen Laboratorium FRESenius, Wiesbaden.

Mit 24 Abbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Bestimmungsmöglichkeiten	271
Eignung der wichtigsten Verfahren	271
Auflösung des Untersuchungsmaterials	272
Trennungsmethoden	272
Allgemeines	272
Literatur	274
§ 1. Abtrennung des Ammoniaks durch Destillation, Durchlüftung oder Diffusion	274
Vorbemerkung	274
A. Abtrennungsverfahren für die Bestimmung größerer Ammoniakmengen	275
1. Arbeitsvorschrift von SCHULEK und VASTAGH	275
2. Arbeitsvorschrift von ANDERSEN und JENSEN	276
Bemerkungen	277
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	277
II. Destillationsbedingungen	277
III. Absorption des Ammoniaks	278
IV. Apparatur	279
Material	279
Einfache Apparaturen von REINITZER und von LUNDIN, ELLBURG und RIEHM	280
V. Störungen durch anwesende Fremdstoffe und ihre Beseitigung	282
VI. Besondere Methoden zur Abtrennung des Ammoniaks	285
a) Wasserdampfdestillation nach PARNAS	285
b) Destillation unter vermindertem Druck.	286
Arbeitsvorschrift von YEE und DAVIS	286
c) Das Ausblasverfahren	287
Arbeitsvorschrift von FOLIN	287
Bemerkungen	288
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	288
II. Abhängigkeit der Versuchsdauer von den Arbeitsbedingungen	289
III. Abänderungen der FOLINSchen Methode	290
d) Methode von FROIDEVAUX	290
B. Abtrennungsverfahren für die Mikrobestimmung	291
Vorbemerkung	291
1. Destillationsmethode von KÜHNEL HAGEN (0,01 bis 0,2 mg N)	292
Arbeitsvorschrift	292
Bemerkungen	293
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	293
II. Apparatur	293
III. Ähnliche Destillationsmethoden	294
a) Mikromethode von ANDERSEN und JENSEN (0,5 bis 1 mg N).	294
b) Methode von FOLIN und SVEDBERG	294

	Seite
c) Methode von KEYSSNER und TAUBÖCK zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff neben organisch gebundenem Stickstoff (PUCHER, VICKERY und LEAVENWORTH)	294
d) Methode von MIKA	295
e) Methode von BALACHOWSKI und BRUNS (HINSBERG)	296
2. Wasserdampfdestillation	296
Arbeitsvorschrift von PREGL-PARNAS-WAGNER	297
Bemerkungen	298
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	298
II. Apparatur	298
III. Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck zur Bestimmung von Ammoniak neben anderen stickstoffhaltigen Verbindungen	300
a) Arbeitsvorschrift von PARNAS und HELLER bzw. PARNAS und KLISIECKI	300
Bemerkungen	302
I. Genauigkeit	302
II. Apparatur	302
III. Arbeitsweise von KUISEL zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Seewasser	302
b) Methode von BACH	303
3. Durchlüftungsmethode (Ausblasverfahren)	303
Arbeitsvorschrift von WILLIAMS und NASH	304
Bemerkungen	305
I. Genauigkeit	305
II. Einfluß verschiedener Ionen auf die Flüchtigkeit des Ammoniaks (HOFF-JØRGENSEN)	305
III. Sonstige Arbeitsweisen	305
a) Methode von FOLIN (THOMAS und VAN HAUWAERT)	305
b) Methode von ABDERHALDEN und FODOR (Mikro-KJELDAHL-Aufschluß) (UMBREIT und BOND)	306
c) Methode von KIRK (Tropfenanalyse; 3 bis 20 γ N)	306
4. Diffusionsmethode („Glockenverfahren von SCHLOESING“)	308
Arbeitsvorschrift von CONWAY und BYRNE	308
Bemerkungen	309
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	309
II. Reagenzien	310
III. Absorptionsgeschwindigkeit	310
IV. Apparatur	311
V. Abänderung der Arbeitsweise	311
a) Arbeitsweise von BORSOOK	311
b) Arbeitsweise von GIBBS und KIRK (Tropfenanalyse; 1,5 bis 8 γ N)	311
VI. Andere Ausführungsformen der Diffusionsmethode	312
a) Methode von BENTLEY und KIRK (RAPPAPOORT und GUTMAN)	312
b) Methode von LINDERSTRØM-LANG und HOLTER	313
c) Methoden von FLEURY und von FOLIN	314
Literatur	314
§ 2. Abtrennung des Ammonium-Ions nach der Permutitmethode	316
Arbeitsvorschrift (etwa 0,1 bis 1,5 mg N)	316
Bemerkungen	317
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	317
II. Natriumpermutit	317
III. Bedingungen für den Basenaustausch	318
IV. Verhalten von Fremdstoffen gegenüber Permutit	318
V. Arbeitsweise in besonderen Fällen	319
a) Arbeitsweise von KLEIN und TAUBÖCK	319
b) Arbeitsweise von VICKERY und PUCHER	319
Literatur	319

	Seite
Bestimmungsmethoden	320
§ 3. Gewichtsanalytische Bestimmung	320
A. Auswägung als Ammoniumchlorid	320
Arbeitsvorschrift (nach BRUNCK)	320
Literatur	321
B. Auswägung von Ammoniumplatinchlorid bzw. Platin	321
Arbeitsvorschrift	321
Literatur	322
C. Sonstige gewichtsanalytische Bestimmungsmethoden	322
§ 4. Maßanalytische Bestimmung	322
A. Acidimetrische und alkalimetrische Methoden	322
1. Bestimmung nach Auffangen des Ammoniaks in einem Überschuß von Säure	322
Vorbemerkung	322
Arbeitsvorschrift	323
Bemerkungen	323
I. Genauigkeit	323
II. Unmittelbare Titration reiner Ammoniaklösungen	325
III. Volumen der Lösung	325
IV. Indicatoren	325
V. Einfluß neben dem Ammoniak vorhandener schwacher Basen	326
VI. Titrimetrische Bestimmung kleinster Mengen durch Rücktitration des Säureüberschusses	326
a) Titration nach PREGL	327
b) Titration nach CONWAY und BYRNE	328
c) Titration nach BARNETT und nach KUISEL	329
d) Titration nach LINDERSTRØM-LANG und HOLTER	329
e) Titration nach KÜHNEL HAGEN	330
VII. Potentiometrische Titration des Säureüberschusses (BAGGESGARD-RASMUSSEN und CHRISTENSEN; PRIDEAUX)	331
VIII. Konduktometrische Titration	331
IX. Titration von Ammoniak in Anwesenheit eines Überschusses von Borsäure	332
Vorbemerkung	332
Arbeitsvorschrift von MEEKER und WAGNER	333
Literatur	334
2. Titration der an Ammoniak gebundenen Säure mit Lauge	335
a) Methode von MOHR	335
Arbeitsvorschrift von DE KLEERMAEKER und VAN BERS	335
Bemerkungen	336
b) Formaldehydmethode („Formoltitration“)	336
Arbeitsvorschrift (etwa 0,02 bis 0,3 g NH ₃)	336
Bemerkungen	337
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	337
II. Umsetzung zwischen Ammonium-Ion und Formaldehyd	337
III. Wahl der Indicatoren	337
IV. Verhalten organischer Stickstoffverbindungen	338
V. Abweichende Arbeitsvorschriften	338
α) Arbeitsweise von VAN BERS sowie PIETERS und MANNENS	338
β) Arbeitsweise von GRISSOM	338
γ) Arbeitsweise von MEURICE	338
δ) Potentiometrische Methode von A. ROCHE und J. ROCHE	339
c) Titration in alkoholischer Lösung	339
Arbeitsvorschrift von FOREMAN (8,5 bis 17 mg NH ₃)	339
Bemerkungen	339
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	339
II. Alkoholkonzentration	339
III. Abänderung der Arbeitsweise	340
d) Unmittelbare Titration mit Lauge nach AUGER, nach KAPPELMEIER und (konduktometrisch) nach PFUNDT	340
Literatur	341

	Seite
B. Jodometrische und bromometrische Methoden	341
1. Jodometrische Rücktitration eines Überschusses von Säure	341
Arbeitsvorschrift nach BANG	342
Bemerkungen	342
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	342
II. Abänderungen der Arbeitsweise	343
Literatur	343
2. Bromometrische Bestimmung	344
Arbeitsvorschrift von TEORELL (0,10 bis 2,0 mg N)	344
Bemerkungen	345
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	345
II. Das Oxydationsmittel	346
III. Oxydationsbedingungen	346
IV. Geschwindigkeit der Oxydation	348
V. Rücktitration des Hypobromitüberschusses	348
VI. Störungen durch anwesende Fremdstoffe	349
VII. Arbeitsweise in besonderen Fällen	349
a) Ammoniakbestimmung im Anschluß an den KJELDAHL- Aufschluß	349
b) Bestimmung kleinster Mengen Ammoniak nach TEORELL (etwa 1 bis 20 γ N)	350
Arbeitsvorschrift	350
Bemerkungen	351
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	351
II. Arbeitsbedingungen	352
III. Die Maßflüssigkeit	352
VIII. Sonstige Vorschriften	352
a) Arbeitsweise von VAN DER MEULEN (0,8 bis 0,9 g NH_3)	352
b) Arbeitsweise von LEVY und von TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIAKOWA und FEIN (6 bis 20 mg NH_3)	353
c) Arbeitsweise von RAPPAPORT (50 bis 400 γ N)	353
d) Arbeitsweise von KOLTHOFF und STENGER	354
e) Acidimetrische Methode von MARGOSCHES und ROSE sowie von POHORECKA-LELESZ	355
Literatur	355
§ 5. Colorimetrische (und nephelometrische) Bestimmung	356
A. Bestimmung mit NESSLERS Reagens	356
Arbeitsvorschrift nach STOLL ($\geq 1,5 \gamma$ N)	356
Bemerkungen	357
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	357
II. Farbreaktion	358
III. NESSLERS Reagens	359
IV. Reaktionsbedingungen	360
V. Zusatz eines Schutzkolloides	361
VI. Farbmessung	362
VII. Einfluß von Fremdstoffen	363
VIII. Arbeitsweise in besonderen Fällen	364
a) Direkte Ammoniakbestimmung in Wässern nach WINKLER	365
b) Ammoniakbestimmung nach dem KJELDAHL-Aufschluß	366
Arbeitsweisen von CLEGHORN und JENDRASSIK, von LEVY, von ALTEN und HILLE und von CHILES	366
Arbeitsvorschrift von VON DER HEIDE (2 bis 7 mg N)	367
Arbeitsvorschrift von GROÁK (5 bis 30 γ N)	369
Methode von FOLIN. Arbeitsvorschrift von FOLIN und SVEDBERG	370
Literatur	372
B. Sonstige colorimetrische Bestimmungsmethoden	373
1. Bestimmung mit Phenol und Hypochlorit	373
Arbeitsvorschrift von BORSOOK	373
Bemerkungen	374
I. Genauigkeit und Anwendungsbereich	374
II. Einfluß fremder Stoffe	374
III. Sonstige Vorschriften (VAN SLYKE und HILLER; BERNOULLI; BROSSA; ORR; THOMAS)	374

	Seite
2. Bestimmung mit Tannin und Silbernitrat (MAKRIS)	375
3. Bestimmung mit Kaliumjodid und Hypochlorit (TRILLAT und TURCHET)	375
Literatur	375
C. Nephelometrische Bestimmung	376
Literatur	376
§ 6. Azotometrische Methoden (gasvolumetrische und manometrische Bestimmung)	377
A. Gasvolumetrische Methode nach KNOP bzw. WAGNER	377
Arbeitsvorschrift	377
Bemerkungen	379
I. Genauigkeit	379
II. Störungen durch Fremdstoffe	379
III. Abänderungen der Arbeitsweise	380
Methoden von STEHLE, FOIT, SOLOWJEW, HENTSCHEL, OGUR, WÖHLER, GANTTER sowie von TILLMANS und KRÜGER	380
B. Manometrische Mikromethode nach VAN SLYKE	381
Arbeitsvorschrift	381
Bemerkungen	382
I. Genauigkeit	382
II. Das Reagens	383
III. Störungen durch Fremdstoffe	383
IV. Sonstige Verfahren	383
Methoden von PAECHTNER, von FUJITA und KASAHARA sowie von IWATSURU, NAKAI, ITO und KOBAYASHI	383
Literatur	383
§ 7. Elektroanalytische und polarographische Bestimmung	384
Literatur	384

Bestimmungsmöglichkeiten.

Über die verschiedenen Möglichkeiten der gewichtsanalytischen bzw. maßanalytischen, colorimetrischen und azotometrischen Bestimmung von Ammonium-Ion und Ammoniak gibt die *Inhaltsübersicht* für das vorliegende Kapitel, auf die hier hingewiesen sei, unmittelbaren Aufschluß. Die Methoden beruhen im wesentlichen auf den basischen Eigenschaften des Ammoniaks, auf der Umsetzung von Ammonium-Ion mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin, auf der Oxydierbarkeit von Ammoniak bzw. Ammonium-Ion zu elementarem Stickstoff und auf der Eigentümlichkeit des Ammoniakstickstoffes, charakteristische Verbindungen mit Quecksilbersalzen zu geben.

Eignung der wichtigsten Verfahren.

Die Verfahren zur Abtrennung des Ammoniums in Form von Ammoniak mittels Destillation, Durchlüftung oder einfacher Diffusion aus alkalischer Lösung sind in ihrer Vielgestaltigkeit weitgehend sicher anwendbar, und zwar sowohl auf große als auch auf kleinste Ammoniakmengen (z. B. noch auf wenige Gamma). Da außerdem auch der Anwendungsbereich der Methoden zur Bestimmung eines Säureüberschusses in Gegenwart von Ammoniumsalzen hinsichtlich der zu bestimmenden Mengen ein großer ist, absorbiert man in den weitaus meisten Fällen das auf die angegebene Weise isolierte Ammoniak in einem Säureüberschuß und führt anschließend eine alkalimetrische (oder auch jodometrische) Titration aus. Bei kleinen und kleinsten Ammoniakmengen empfiehlt sich statt der Titration der Gebrauch der colorimetrischen Bestimmung mit NESSLERS Reagens, nicht zuletzt wegen deren Unempfindlichkeit gegen Alkaliabgabe aus den Gefäßen und ihrer einfacheren Handhabung. Die genannte Arbeitsweise ist die beste zur Bestimmung von Ammonium neben Metallsalzen und in anderem komplizierter zusammengesetzten Material sowie auch bei hohen Anforderungen an die Genauigkeit des Ergebnisses.

Die Hauptbedeutung der wichtigsten übrigen Verfahren liegt darin, daß sie bis zu einem gewissen Grade die *unmittelbare Bestimmung des Ammoniums* — z. B. auch im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß — *ohne vorhergehende Destillation* ermöglichen. So ist insbesondere die Umsetzung von Ammonium-Ion mit *Formaldehyd* weitgehend spezifisch und für eine rasche Analyse z. B. von Düngesalzen gut brauchbar. Ein weiterer Vorzug ist es, daß damit Ammonium auch neben Stoffen bestimmbar ist, die durch Destillation nicht davon getrennt werden können, also mit Ammoniak gemeinsam überdestillieren. In gewissen Fällen kann auch die *bromometrische* Methode auf den KJELDAHL-Aufschluß angewendet werden; sie setzt allerdings ein besonders genaues Einhalten der Arbeitsbedingungen voraus, wenn zuverlässige Ergebnisse erhalten werden sollen.

Die *colorimetrische Bestimmung mit NESSLERS Reagens* gibt die Grundlage zu einfachen Bestimmungsmethoden für sehr kleine Ammoniummengen in Wässern sowie auch in Mikro-KJELDAHL-Aufschlüssen. Erforderlich ist jedoch dabei, daß man der Empfindlichkeit dieser Farbreaktion gegenüber Fremdstoffen Rechnung trägt. Offenbar ist die Reaktion mit Phenol und Hypochlorit in dieser Hinsicht der NESSLERSchen Reaktion überlegen.

Auflösung des Untersuchungsmaterials.

Die Ammoniumsalze sind leicht in Wasser löslich; Gleiches gilt auch für die Ammoniakkomplexsalze. Die Ammoniumbestimmung dient außerdem in den allermeisten Fällen zur Bestimmung andersartig — vor allem organisch — gebundenen Stickstoffes, der durch KJELDAHL-Aufschluß, Hydrolyse oder auch Reduktion (z. B. bei Nitrat-Ion) in Ammoniumsalz übergeführt worden ist. Es kommt daher hier im allgemeinen bereits eine Lösung zur Untersuchung und außerdem ein verhältnismäßig gleichartiges Material.

Schwerer lösliche Verbindungen, wie Ammoniummagnesiumphosphat oder Amidoquecksilberjodid, können zwecks Abtrennung des Ammoniaks unmittelbar mit Lauge umgesetzt werden (vgl. S. 284).

Methoden zur Abtrennung von Ammoniak bzw. Ammonium-Ion.

Allgemeines.

Das Ammonium-Ion, das in seinem Verhalten weitgehend den Alkali-Ionen, insbesondere dem Kalium-Ion, entspricht, unterscheidet sich wesentlich von den Alkali-Ionen durch den bereits in wäßriger Lösung sehr weitgehenden Zerfall des Hydroxydes in Ammoniak und Wasser. Auf Grund dieser Besonderheit ist es möglich, das Ammonium durch einfache Destillation der alkalischen Lösung von den begleitenden Kationen und Anionen sowie auch weitgehend von sonstigen Fremdstoffen abzutrennen und in reiner Lösung zu bestimmen. Die Besprechung der Ammoniakdestillation und ihrer Abänderungen als der wichtigsten Trennungsmethoden sei deshalb der Darstellung der eigentlichen Bestimmungsmethoden vorangestellt. Anschließend wird auch die Permutitmethode behandelt.

Eigenschaften von Ammoniak- und Ammoniumsalz-Lösungen. Für das Verhalten des Ammoniumhydroxydes und der Ammoniumsalze in wäßriger Lösung sind im wesentlichen die folgenden *Gleichgewichtsbeziehungen* von Bedeutung:

$$\text{I. } \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K_1$$

$$\text{II. } \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K_2.$$

Die Einzelwerte von K_1 und K_2 sind unbekannt, da die Konzentration des undissoziierten Ammoniumhydroxydes unbekannt ist. Sicher ist jedoch, daß K_2 klein

ist, infolgedessen kann auch die Ionen-Konzentration nicht hoch sein. Die *scheinbare Dissoziationskonstante des Ammoniumhydroxydes K*, die durch den Massenwirkungsausdruck III gegeben ist,

$$\text{III. } \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}])} = K^*$$

hat bei 0° den Wert $1,4 \cdot 10^{-5}$, bei 18° beträgt sie $1,75 \cdot 10^{-5}$, bei 25° $1,82 \cdot 10^{-5}$ und bei 100° $1,35 \cdot 10^{-5}$; unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten gilt für 25° $K_a = 1,79 \cdot 10^{-5}$. Die p_H-Werte wäßriger Ammoniaklösungen von 18° gibt Tabelle 1.

Mit Hilfe von *K* läßt sich berechnen, daß eine 1 mol Ammoniaklösung, deren Gesamtkonzentration an Ammoniak 17,03 g/l, beträgt, bei 18° 0,4% Ammoniak in Form von Ammonium-Ion, d. h. 0,072 g Ammonium-Ion enthält; bei einer 0,1 mol Lösung sind von 1,70 g/l 1,3% in Ionenform, d. h. 0,023 g Ammonium-Ion vorhanden.

Die Lösungen der Ammoniumsalze starker Säuren reagieren sehr schwach sauer: Ammoniumchloridlösungen von verschiedener Konzentration haben bei 18° folgende p_H-Werte (Tabelle 2).

Nach BAILEY gilt für Ammoniumsulfatlösung (bei etwa 0,1 n Konzentration?) der Wert 5,7 im Vergleich zu 5,1 für Ammoniumchloridlösung. Für den *Hydrolysengrad* von 0,5 mol Lösungen bei hohen Temperaturen werden folgende Werte angegeben: Für Ammoniumchlorid bei 100° 0,026%, für Ammoniumsulfat bei 100° 0,23% und für Ammoniumnitrat bei 95° 0,034%. Beim Kochen der reinen, wäßrigen Salzlösungen entweicht daher Ammoniak. Eine Ammoniumboratlösung ist bereits bei 15° in sehr verschiedenen Verdünnungen zu etwa 40% hydrolysiert.

Da Ammonium-Ionen und Hydroxyl-Ionen nur in geringer Menge nebeneinander bestehen können, begünstigt die Erhöhung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration die Ammoniakbildung. Durch Entfernung des Ammoniaks aus der Lösung verlaufen die Umsetzungen schließlich quantitativ in diesem Sinne.

Die Löslichkeit von Ammoniak in *Wasser* ist eine Funktion des Ammoniakteildruckes über der Lösung und der Temperatur. Bei einem Teildruck von 1 Atmosphäre enthalten 100 g Wasser die folgende Anzahl Gramme Ammoniak bei den entsprechenden Temperaturen:

Temperatur . . .	0°	20°	50°	100°
g NH ₃ /100 g H ₂ O	88,3	52,9	23,6	etwa 7

Gleichzeitig in der Lösung vorhandene *Salze* beeinflussen die Löslichkeit in sehr verschiedenartiger Weise. Auch die Ammonium- und Alkalisalze wirken

* Die sich aus der Auffassung des Gleichgewichtes als Anlagerung von Wasserstoff-Ionen an Ammoniak entsprechend der Gleichung $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ ergebende Massenwirkungskonstante

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K'$$

steht zu der Konstanten *K* in der Beziehung

$$K' = \frac{k_w}{K}$$

in der *k_w* das Ionenprodukt des Wassers bedeutet.

Tabelle 1. p_H-Werte für Ammoniaklösungen bei 18°.

Mol Ammoniak je Liter	p _H
0,001	10,27
0,01	10,77
0,1	11,27
1	11,77

Tabelle 2. p_H-Werte für Ammoniumchloridlösungen bei 18°.

NH ₄ Cl-Konzentration, Mol/l	p _H -Werte	
	nach BJERRUM-EBERT (berechnet)	nach PRIDEAUX
1	4,75	4,865
0,1	5,24	5,185
0,04	—	5,384
0,03	—	5,446
0,02	—	5,534
0,01	5,74	—
0,001	6,24	—

bereits, je nach Art der vorhandenen Anionen und Kationen, verschieden. Magnesium- und Erdalkalisalze erhöhen die Löslichkeit infolge Amminbildung. Hinsichtlich der außerordentlich vielen Beobachtungen über diese Frage vgl. Gm., System-Nummer 23: Ammonium, S. 54f. Vgl. auch CONWAY und BYRNE sowie HOFF-JØRGENSEN.

In wasserhaltigem *Äthylalkohol* ist die Löslichkeit geringer als in Wasser; sie nimmt ab mit steigender Alkoholkonzentration. Sie beträgt z. B. bei 20° und 1 Atmosphären Druck in

100 g 50%igem Alkohol	26,61 g Ammoniak
„ „ 60 „	„ 22,12 „
„ „ 80 „	„ 17,07 „

Einige *Teildrucke des Ammoniaks über wäßrigen Lösungen* in Abhängigkeit von der Temperatur enthält Tabelle 3.

Tabelle 3. Teildrucke von Ammoniak über wäßrigen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen in mm Quecksilber für g Ammoniak/100 g Wasser.

Ammoniak- konzentration	20°	30°	60°
2,0	12,0	19,3	61
1,6	—	15,3	48,7
1,0	—	—	30,2

Die folgenden Zahlen geben die Abhängigkeit des Teildruckes von der Konzentration für verdünntere Lösungen bei 25°:

g Ammoniak/100 cm ³ Lösung	1,53	1,02	0,58	0,24	0,11
PNH ₃ in mm Quecksilber	11,9	7,96	4,4	1,8	0,79

Sehr zahlreiche weitere Angaben über die Teil- und Gesamtdrucke von Ammoniaklösungen finden sich in Gm., System-Nummer 23: Ammonium, S. 43f.

Literatur.

BAILEY, L. H.: Cereal Chem. 6, 454 (1929); durch C. 101 I, 411 (1930). — BJERRUM, N. u. L. EBERT: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 134. Berlin 1933.
 CONWAY, E. J. u. A. BYRNE: Biochem. J. 27, 419 (1933).
 HOFF-JØRGENSEN, E.: Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 17, 157 (1936); durch C. 108 I, 4272 (1937).
 PRIDEAUX, E. B. P.: J. Soc. chem. Ind. 48, 87 T (1929).

§ 1. Die Abtrennung des Ammoniaks durch Destillation, Durchlüftung oder einfache Diffusion.

Vorbemerkung. Die Destillation oder anderweitige Abtrennung des Ammoniaks und seine Bestimmung im Destillat ist deshalb eine ganz besonders häufig gestellte Aufgabe, weil die Bestimmung von sehr verschiedenartig gebundenem Stickstoff auf eine Ammoniakbestimmung zurückgeführt werden kann. In erster Linie ist in dieser Hinsicht die Bestimmung von organisch gebundenem Stickstoff mit Hilfe des KJELDAHL-Aufschlusses zu nennen; daneben sei hingewiesen auf die Bestimmung von Nitrat durch Reduktion zu Ammoniak und die Bestimmung von Amidinen (z. B. Harnstoff) durch Zuhilfenahme der leichten Abspaltbarkeit von Ammoniak aus diesen. Außerdem hat die Bestimmung des durch Abspaltung aus organischen Stickstoffverbindungen freiwillig entstandenen Ammoniaks besondere Bedeutung für die Untersuchung von Wasser, von biologischem Material und von Nahrungsmitteln.

Diese vielfältige Anwendbarkeit hat zu überaus zahlreichen Abänderungs- und Verbesserungsvorschlägen der einfachen Destillationsmethode zur Abtrennung des

Ammoniaks geführt, und zwar sowohl für die Makro- als auch ganz besonders für die Mikroanalyse. Von diesen können im folgenden nur die hinsichtlich Genauigkeit der Bestimmung und praktischer Brauchbarkeit in besonderem Maße geeigneten und die typischsten herausgegriffen werden, wobei zugleich auf das Grundsätzliche hinzuweisen ist.

Die Destillation des Ammoniaks mit anschließender acidimetrischer Titration des Destillates ist bereits von BOUSSINGAULT (1850) zur Ammoniakbestimmung in Harn angewendet worden unter sorgfältiger Prüfung der für die Trennung des Ammoniaks von Harnstoff einzuhaltenden Bedingungen, nämlich Anwendung einer Lösung nur einer bestimmten, mäßig hohe Hydroxyl-Ionen-Konzentration gebenden Zusatzes (z. B. Magnesiumoxyd) und Destillation unter vermindertem Druck bei mittlerer Temperatur; er hat auch bereits versucht, das Ammoniak durch einen starken Luftstrom auszublasen und es aus Magnesiumammoniumphosphat abdestillieren. Aus derselben Zeit stammt die Diffusionsmethode von SCHLOESING (1851), die auf dem freiwilligen Übergang des durch Kalkmilch freigemachten Ammoniaks im abgeschlossenen Raum bei Zimmertemperatur in im gleichen Raum vorhandene Säure beruht. RÜDORFF (1873) hat die Ammoniakdestillation unter Einleiten von Wasserdampf ausgeführt, um ein gleichmäßiges Sieden ohne Siedeverzug auch in Anwesenheit eines Bodenkörpers zu erreichen. Zu dem gleichen Zweck hat EDER (1877) das Durchsaugen von Luft während der Destillation verwendet. Auf durch Kautschukverbindungen veranlaßte Störungen ist durch ESILMANN (1875) (s. auch C. R. FRESSENIUS, S. 225) und auf den Einfluß des Gefäßmaterials ist danach von KREUSLER und HENZOLD (1884) und von REINITZER (1894) aufmerksam gemacht worden. Bereits SCHLOESING (1851) und später BOSSHARD (1883) erwähnen die ammoniakbindende Wirkung von QuecksilberII-Ion und die Behebung dieser Störung mittels Sulfid-Ions. Von großer Bedeutung für die Entwicklung der Ammoniakdestillationsmethoden wurde die Einführung der KJELDAHL-*Methode* zur Bestimmung des Stickstoffes in organischem Material (1883). Weiterhin ist besonders erwähnenswert die Ausbildung der Durchlüftungsmethode für die Ammoniakbestimmung neben organischen Stickstoffverbindungen durch FOLIN (1903).

Die Entwicklung der *Mikromethoden* hat etwa mit der Arbeit von PILCH (1911) begonnen, der zuerst Mikro-KJELDAHL-Bestimmungen ausgeführt und dabei das Ammoniak nach dem einfachen Verfahren unter Verwendung eines Platinkühlers abdestilliert hat. Seit den Versuchen von BANG und besonders von PRÉGL ist danach die Wasserdampfdestillation in diesen Fällen zur wichtigsten Trennungsmethode geworden, die PARNAS und seine Mitarbeiter zu einer sehr leistungsfähigen, auch für die Ammoniakbestimmung neben organisch gebundenem Stickstoff brauchbaren Methode weiter ausgearbeitet haben. FOLIN und seine Mitarbeiter (1912) haben die Durchlüftungsmethode zuerst auf Mikrobestimmungen übertragen, während CONWAY und BYRNE (1933) die alte Diffusionsmethode von SCHLOESING aufgegriffen haben. Nähere historische Angaben finden sich bei den verschiedenen Abtrennungsverfahren.

A. Abtrennungsverfahren für die Bestimmung größerer Ammoniakmengen.

Die Ausführung geschieht im wesentlichen in der bereits von KJELDAHL angewendeten Weise. Von besonderen Ausführungsformen seien die von SCHULEK und VASTAGH und von ANDERSEN und JENSEN und die hinsichtlich der Apparatur sehr einfachen Methoden von REINITZER sowie von LUNDIN, ELLBURG und RIEHM ausführlicher angeben.

1. *Arbeitsvorschrift nach SCHULEK und VASTAGH. Apparatur.* Die zu untersuchende ammoniumsalthaltige Lösung wird in einen 300 cm³- (oder auch 100 cm³-) KJELDAHL-Kolben aus Jenaer Geräteglas gebracht, der vermittels eines eingeschliffenen Stopfens unmittelbar einerseits mit einem Einfülltrichter und andererseits mit einem Tropfenfänger und einem vertikal stehenden LIEBIG-Kühler verbunden ist (Abb. 1).

Arbeitsweise. Nach dem Verdünnen mit ammoniakfreiem destillierten Wasser (bei kleineren Ammoniakmengen auf etwa 40 cm³) gibt man etwas ausgeglühten granulierten Bimsstein in den Kolben, streicht auf den Schliff ein wenig reinstes Paraffinöl und stellt den Destillationsapparat zusammen. Als Vorlage dient ein Jenaer 100 cm³-ERLENMEYER-Kolben, den man zuvor mit einer bekannten überschüssigen Menge 0,1 n oder 0,02 n Säure (oder einer nur annähernd bekannten Menge Borsäure, gelöst in Wasser; vgl. S. 278, Bem. III) beschickt hat. Das Kühlrohr soll an den Boden der Vorlage sanft angedrückt werden, so daß während der Destillation stets eine Flüssigkeitssäule darin steht. Das Erhitzen geschieht

zunächst mit ganz kleiner Flamme; zu gleicher Zeit läßt man aus dem angeschmolzenen Trichter soviel ausgekochte 15%ige Natronlauge zutropfen, daß über den Neutralpunkt hinaus noch etwa 10 Tropfen im Überschuß vorhanden sind (für kleine Ammoniakmengen genügt 1 Tropfen). Man destilliert zwei Drittel der Flüssigkeit ab, zieht am Ende der Destillation das Rohr aus der vorgelegten Lösung, so daß es innen durch das abtropfende Wasser ausgespült wird, und spült es dann außen mit wenig Wasser ab. Über die Weiterbehandlung des Destillates s. S. 323 ff.

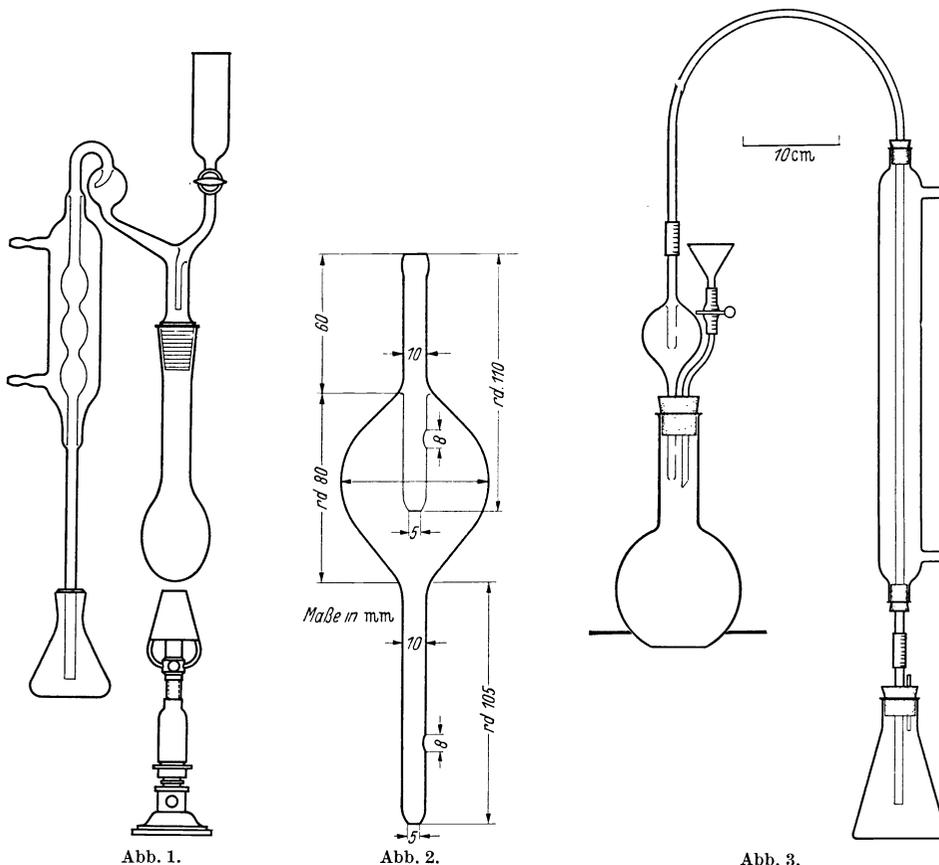


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

2. Arbeitsvorschrift nach ANDERSEN und JENSEN. Apparatur. Als Destillierkolben dient ein Jenaer Rundkolben von 1 l Fassungsvermögen mit flachem Boden. Er ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Destillationsaufsatz besonderer Form (nach HOPKINS¹, s. Abb. 2) und ein Glasrohr gehen. Letzteres ist mittels Gummistückes und Quetschhahnes mit einem einfachen Trichter verbunden. Das gebogene Kühlrohr aus Zinn, das durch einen starkwandigen Gummischlauch dicht an den Destillieraufsatz anschließt, trägt einen Kühlmantel und ist schließlich abermals durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem etwas längeren Glasrohr verbunden, das durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen der Vorlage geht und dicht über der Oberfläche der vorgelegten Säure endigt; durch die zweite Bohrung des Gummistopfens geht ein kleines Glasröhrchen. Näheres ist aus Abb. 3 zu ersehen. Das Erhitzen des auf einer mit kreisrundem Ausschnitt versehenen Asbestplatte stehenden Kolbens geschieht unmittelbar mit freier Flamme.

¹ HOPKINS, C. G.: Am. Soc. 18, 227 (1896).

Arbeitsweise. Zu der in dem Kolben befindlichen zu untersuchenden Lösung werden etwa 5 g ausgeglühter granulierter Bimsstein gegeben. Man fügt dann einen Überschuß von Natronlauge hinzu, verbindet den Kolben sofort mit der Apparatur, mischt gut durch und erhitzt zum Sieden. Bei Ammoniakmengen entsprechend 25 bis 30 mg Stickstoff und einem Anfangsvolumen von 350 cm³ im Destillierkolben (bedingt durch den starken Salzgehalt der Lösung vom KJELDAHL-Aufschluß her) genügen im allgemeinen etwa 8 Min., vom Beginn des Siedens an gerechnet, für das Übergehen der erforderlichen Menge von 125 bis 135 cm³ Destillat.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die angegebenen Vorschriften haben den Vorzug, für die gewöhnliche Ammoniakdestillation — insbesondere in Verbindung mit dem KJELDAHL-Aufschluß — weitgehend brauchbar zu sein, vor allem auch noch für kleinere Ammoniakmengen, nötigenfalls unter Verkleinerung der Maße der Apparatur (ANDERSEN und JENSEN). Bei genügend genauer Ausführung der anschließenden Titration (s. S. 323 f.) haben SCHULEK und VASTAGH eingewogene Mengen von reinem Ammoniumsulfat, entsprechend etwa 3 bzw. 20 mg Stickstoff, mit einem Fehler von 0,12 bzw. 0,05% bestimmt. Für 0,5 mg Stickstoff beträgt der Fehler etwa 1%. Die Genauigkeit ist nur wenig geringer, wenn man das Ammoniumsulfat zuvor mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und von dieser etwa 8,5 cm³ im Luftstrom abdestilliert (s. Bem. II). — In ganz ähnlicher Weise destilliert FUCHS kleine Ammoniakmengen; vgl. auch KÜHNEL HAGEN, S. 292 f.

ANDERSEN und JENSEN konnten mit ihrer Arbeitsweise 25 bis 30 mg Stickstoff auf etwa 0,01 mg genau abdestillieren. Durch Verkleinerung der Apparatur unter Ersatz des Zinnrohres durch ein Silberrohr erzielten sie noch bei 1 mg Stickstoff — ausgehend von reinem Ammoniumchlorid — eine Übereinstimmung der Ergebnisse von Parallelbestimmungen auf 0,5% (s. S. 294, Bem. IIIa).

II. Destillationsbedingungen. Es ist zweckmäßig, die zu destillierende Lösung nicht unnötig zu verdünnen, weil dadurch, infolge Erniedrigung des Ammoniakteildruckes, die Destillationsdauer erhöht wird. Geht der Destillation ein KJELDAHL-Aufschluß mit größeren Mengen Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure und den zur Beschleunigung des Aufschlusses erforderlichen Salzzusätzen voraus, so muß die Lösung allerdings stärker verdünnt werden, damit nicht während der Destillation Salz auskristallisiert. Sowohl die Abscheidung eines Bodenkörpers als auch die große innere Reibung der konzentrierten Salzlösung begünstigen das Stoßen während des Siedens. Außerdem erschwert die Erniedrigung des Ammoniakteildruckes durch die Fremdsalze das quantitative Austreiben des Ammoniaks. SCHULEK und VASTAGH vermeiden die Bildung einer größeren Menge Alkalisulfates bei der notwendigen Neutralisation der Lösung durch Abrauchen der Schwefelsäure unter Einblasen eines Luftstromes, der zuvor durch Filtrieren durch einen mit 10%iger Schwefelsäure getränkten und ausgepreßten Wattebausch gereinigt wird. Es lassen sich auf diese Weise 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure innerhalb von etwa 30 Min. im KJELDAHL-Kolben auf 1 bis 1,5 cm³ einengen (die Flamme darf dabei nicht die Wand des Kolbens oberhalb der Säure berühren, da sonst Verluste an Ammoniak möglich sind!).

Solange es sich um einfache Ammoniakdestillationen handelt, bei denen keine Stoffe zugegen sind, die während der Destillation durch Hydrolyse Ammoniak bilden können (s. Bem. V), kann der *Alkaliüberschuß* weitgehend beliebig gewählt werden. Die zur quantitativen Zersetzung der Ammoniumsalze mindestens erforderliche Wasserstoff-Ionen-Konzentration entspricht etwa $p_{\text{H}} = 7,4$; sie darf während der Destillation nicht unterschritten werden (NICHOLS und FOOTE). Zweckmäßig wählt man jedoch den Laugeüberschuß nicht zu groß, da anderenfalls bei etwaigem mechanischen Mitreißen der Lösung — einer sehr zu beachtenden Fehlerquelle — leichter merkliche Fehler auftreten. Die Erhöhung der Laugekonzentration bis zu einem gewissen Grade beschleunigt den Übergang des Ammoniaks (SEBELIEN,

S. 290; KLINGER und KOCH); eine zu hohe Konzentration wirkt jedoch hemmend (REINITZER; KOBER, S. 290). Bei Ausführung der Destillation im Anschluß an einen KJELDAHL-Aufschluß bietet das als Katalysator zugesetzte Kupfersalz durch die Bildung von schwarzem Kupferoxyd einen Indicator für die Annäherung an den Neutralitätspunkt (die Ausfällung von Kupferhydroxyd erfolgt nach BRITTON bei einem p_H-Wert von etwa 5,3); in anderen Fällen kann z. B. etwas Phenolphthalein angewendet werden.

Beim *Ersatz der Alkalilauge* durch andere Basen, der nur dann in Frage kommt, wenn die sekundäre Ammoniakbildung aus Begleitstoffen des Ammoniaks verhindert werden soll (s. Bem. V), muß zu Beginn und während der Destillation unbedingt der angegebene Mindest-p_H-Wert aufrechterhalten werden. Es darf daher z. B. eine stärker saure Lösung nicht mit *Magnesiumoxyd* neutralisiert werden, wenn Magnesiumoxyd zum Austreiben des Ammoniaks verwendet werden soll; denn das entstandene Magnesiumsalz drängt die Dissoziation des aus dem im Überschuß zugesetzten Magnesiumoxyd entstandenen Magnesiumhydroxydes soweit zurück, daß die Hydroxyl-Ionen-Konzentration zur vollständigen Befreiung des Ammoniaks aus den Ammoniumsalzen nicht mehr ausreicht (TÄUFEL und WAGNER). Die Neutralisation der Lösung muß daher zuvor mit Lauge geschehen.

Um mit den *Reagenzien* kein Ammoniak zuzuführen, kocht man die zuzusetzende Lauge und z. B. auch die Aufschlämmung von Magnesiumoxyd zuvor aus bzw. glüht festes Magnesiumoxyd aus. In vielen Fällen ist ein blinder Versuch mit den Reagenzien (insbesondere den verschiedenen, für den KJELDAHL-Aufschluß erforderlichen) sehr zu empfehlen. Bei Mikrobestimmungen ist ganz besonders auf Vermeidung einer Ammoniakaufnahme aus der Luft zu achten.

Ein Verdünnen der vorgelegten 0,1 n Salzsäure oder Schwefelsäure ist im allgemeinen nicht erforderlich; man erschwert dadurch unnötig die acidimetrische Titration des Destillates. Da 1 cm³ 0,1 n Säure 1,4008 mg Stickstoff entsprechen, legt man häufig zur Vereinfachung der Rechnung 1/14 n Säure vor, von der 1 cm³ das aus 1 mg Stickstoff entstandene Ammoniak neutralisiert.

ANDERSEN und JENSEN haben für ihre Arbeitsweise die *Geschwindigkeit des Ammoniaküberganges* geprüft und gefunden, daß bereits 85 bis 90% Ammoniak mit den ersten 25 cm³ Destillat übergehen, wenn die Ammoniakmenge etwa 25 bis 30 mg Stickstoff entspricht; nach Abdestillieren von 125 cm³ enthalten die folgenden 25 cm³ nur noch 0,005 bis 0,02 mg Ammoniak.

III. Absorption des Ammoniaks. In den weitaus meisten Fällen wird das übergehende Ammoniak in abgemessenen Mengen *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* geeigneter, genau bekannter Konzentration aufgefangen. Außerdem kommt noch wäßrige *Borsäurelösung* in Frage, die zuerst von WINKLER zur Absorption von Ammoniak vorgeschlagen worden ist. Sie bietet den praktischen Vorteil, daß sowohl ihr Volumen als auch ihre Konzentration nicht genau bekannt zu sein braucht und daß das Ammoniak direkt mit Säure titriert werden kann. Ein weiterer Vorzug dieser Methode besteht darin, daß nur eine einzige Maßflüssigkeit notwendig ist. Zur Erzielung genauer Ergebnisse müssen jedoch wegen der weitgehenden Hydrolyse des Ammoniumborates (vgl. S. 273) folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

1. Der *Überschuß an Borsäure über die zur Bindung des Ammoniaks erforderliche Menge muß hinreichend groß sein*. WINKLER sowie auch BERNARD geben in die Vorlage 5 g reine kristallisierte Borsäure und 100 cm³ Wasser (die Löslichkeit der Borsäure beträgt bei 18° 4,5 g in 100 cm³ Lösung), um 0,080 bis 0,18 g Ammoniak zu absorbieren und auf wenige Promille genau zu bestimmen; für Mengen bis zu 0,2 g verwendet BERNARD 125 cm³ „5%ige“ Borsäurelösung. Bei den Versuchen von PIETERS und MANNENS haben sich 100 cm³ einer Lösung von 4 g Borsäure in 100 cm³ Wasser noch als ausreichend erwiesen, um 0,34 g Ammoniak auf 0,1 bis 0,2% genau zu bestimmen, während die Ergebnisse mit 50 cm³ der gleichen Lösung

um bis zu mehreren Prozenten zu niedrig waren. Nach SCALES und HARRISON genügen 50 cm^3 zur genauen Bestimmung von $0,12 \text{ mg}$ Ammoniak. BERNARD verwendet für 10 bis 80 mg Ammoniak 50 cm^3 einer Lösung von 3 g Borsäure in 100 cm^3 Wasser.

2. Die Lösung in der Vorlage darf sich während der Destillation nicht erwärmen, da es sonst leicht zu Ammoniakverlusten kommt [WINKLER (b); BERNARD (b); MARKLEY und HANN; MIKA, S. 296]. Man verwendet daher am besten bei der Borsäuremethode das übliche Destillationsverfahren mit gut wirkendem Kühler und sieht von einer Vereinfachung der Apparatur (s. Bem. IV) ab.

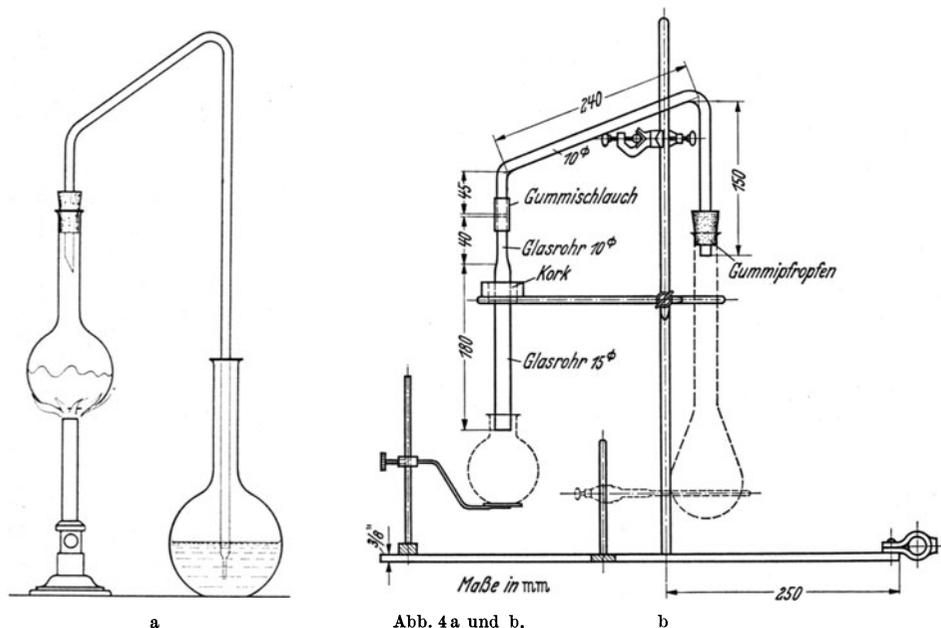
3. Sorgt man bei der gewöhnlichen Destillation dafür, daß zu Beginn, solange das übergehende Ammoniak noch mit viel Luft und wenig Wasser zusammen in die vorgelegte Lösung kommt, durch *feine Verteilung der Gasblasen und genügende Höhe der Flüssigkeitssäule* die Berührung mit der Borsäurelösung eine genügend enge ist, so ist der Verlust an Ammoniak infolge unvollständiger Absorption kleiner als $0,1 \text{ mg}$ Ammoniak [WINKLER (b); s. auch PIETERS und MANNENS (a)]. Dagegen kann sich die gegenüber der stärkeren Säuren geringere Bindungsfähigkeit der Borsäure für Ammoniak recht bemerkbar machen, wenn das Ammoniak mit Hilfe von Luft übergetrieben wird. Durch 30 Min. langes Einleiten von Luft in 50 cm^3 einer Lösung, die neben $0,5$ bis 1 g Borsäure $42,5 \text{ mg}$ Ammoniak enthält, ist ein Ammoniakverlust von $0,8\%$ möglich; bei 120 Min. Versuchsdauer beträgt er unter gleichen Verhältnissen 1% [PIETERS und MANNENS (a)]. Infolgedessen ist die Verbindung der Borsäuremethode mit der Durchlüftungsmethode (s. S. 287, Bem. VI c) wahrscheinlich unzweckmäßig (KOBEL und GRAVES; s. jedoch COX, BRIGGS und HUDSON sowie GERDEL). Wie die Versuche von MIKA über die Ammoniakmikrobestimmung zeigen, kann man jedoch bei geeigneter Arbeitsweise den Verlust soweit herabdrücken, daß er auch bei der Destillation unter vermindertem Druck unter Durchleiten eines mäßigen Luftstromes für eine Gesamtmenge von weniger als 1 mg Ammoniak nicht größer als einige Zehntelpromille ist. Bei einem besonderen Versuch, bei dem eine Lösung von 6 cm^3 , enthaltend weniger als 1 mg Ammoniak neben $0,08 \text{ g}$ Borsäure, 30 Min. lang lebhaft durchlüftet wurde, hat MIKA den Fehler nicht größer als $0,05\%$ gefunden. (Über die Arbeitsweise von MIKA s. S. 295 f.)

Die Borsäuremethode betreffend sind weiterhin zu nennen die Veröffentlichungen von ADLER, von ALLEN, von BALDERSTON, von WATSON, von MEEKER und WAGNER (s. S. 333) und von EISNER und WAGNER¹. Auch TILLMANS (I. Aufl., 1915) hat die Methode geprüft und ihre Brauchbarkeit bestätigt. Die von ADLER vorgeschlagene Verstärkung des Säurecharakters von Borsäure durch Glycerinzusatz ist wegen der dadurch bewirkten Erschwerung der Titration unzweckmäßig. UMBREIT und BOND halten das als Säure etwa gleich starke Phenol für noch etwas geeigneter zur Ammoniakabsorption als Borsäure. Über die Titration des borsäuren Destillates ist S. 332 Näheres angegeben.

IV. Apparatur. Es ist wichtig, daß alle Teile der Apparatur aus einem *gegen Alkalien widerstandsfähigen* und kein Alkali an die Lösung abgebenden *Material* sind. Letzteres ist vor allem bei dem Kühler zu beachten, aus dem alles Gelöste in die Vorlage gespült wird und in dem die Angriffsgefahr für das Material durch den sich kondensierenden Wasserdampf am größten ist. Als Material kommt in erster Linie *Jenaer Glas* in Frage, dessen Angreifbarkeit noch durch Ausdämpfen verringert werden kann. Dabei dämpft man zweckmäßig den Kühler zuerst ohne Anstellen des Kühlwassers aus. Auch bei höheren Anforderungen an die Genauigkeit kann man dadurch die Verwendung von Kühlrohren aus *Zinn*, *Silber* oder *Quarz*, die vielfach für Mikrobestimmungen benutzt werden (s. S. 298, Bem. II), weitgehend

¹ Letztere weisen darauf hin, daß eine Lösung von 4 g Borsäure in 100 cm^3 Wasser in Pyrexglas lange Zeit unverändert aufbewahrt werden kann. Auch bei Verwendung von gewöhnlichen Glasflaschen ist die Änderung nach einigen Monaten offenbar nur bei Mikrobestimmungen bemerkbar.

vermeiden (SCHULEK und VASTAGH). Eine weitere sehr zu beachtende Fehlerquelle sind *Gummistopfen und -verbindungen*; unter dem Einfluß von heißem Wasser geben sie auch nach sehr langem Gebrauch bzw. nach längerem Auskochen in sauren und alkalischen Lösungen, infolge Zersetzung von als Vulkanisationsbeschleunigern zugefügten Stoffen, flüchtige, alkalisch reagierende Stickstoffverbindungen ab; auch mit der Verunreinigung der Lösung durch Schwefelverbindungen muß gerechnet werden (vgl. S. 282; s. auch S. 352). *Der Gebrauch von Gummi ist daher auf ein Mindestmaß zu beschränken*, insbesondere sollen in Gummiverbindungen die zu verbindenden Rohre unmittelbar aneinanderstoßen. Handelt



es sich um sehr genaue Bestimmungen und um kleine Ammoniakmengen, so vermeidet man Gummi am besten vollständig, es sei denn, daß man bei Zimmertemperatur oder bei mittlerer Temperatur arbeitet (s. Mikroanalyse, Vorbemerkung, S. 291). Für viele Anforderungen der gewöhnlichen Praxis sind jedoch Gummistopfen zulässig.

Die Gefahr des *Verlustes von Ammoniak* aus der Vorlage infolge *unvollständiger Absorption* besteht am ehesten zu Beginn der Destillation, solange das Ammoniak noch mit viel Luft vermischt übergeht (MILLER; SPEIRS und MITCHELL). Bei zweckmäßiger Arbeitsweise hat sie bei der Verwendung starker Säuren als Absorptionsmittel keine Bedeutung; sie ist jedoch bei der Borsäuremethode zu beachten (s. Bem. III). Durch Aufsetzen eines Rohres mit Glasperlen, an denen etwas von der vorgelegten Säure haftet, oder mittels einer zweiten Vorlage kann leicht ein möglicher Verlust vermieden werden.

Von *besonders einfachen Destillationsapparaturen* seien die von REINITZER sowie von LUNDIN, ELLBURG und RIEHM verwendeten noch näher angegeben. Sie vermeiden sowohl den Einfülltrichter (der häufig weggelassen wird) als auch einen besonderen Tropfenfänger und die Kühlung mit Wasser. Das in besonderer Weise geformte Ableitungsrohr (Abb. 4a und b) ist durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen mit dem Destillierkolben verbunden. Die Maße der einzelnen Teile der Apparaturen sind aus den Abbildungen zu ersehen. (In ähnlicher Weise haben auch REITMAIR und STUTZER gearbeitet.)

REINITZER — der die angegebene Apparatur (Abb. 4 a) zur genauen Einstellung von 1 n Säure gegen reines Ammoniumchlorid verwendet — gibt in den 300 cm³ fassenden Kochkolben eine Lösung von 2,6 bis 3 g *Ammoniumchlorid*, verdünnt auf etwa 150 cm³ und läßt ein etwa 10 g schweres Stück Kaliumhydroxyd (zweckmäßig verwendet man weniger; s. Bem. II) vorsichtig in den Kolben gleiten, den er sofort mit dem das Ableitungsrohr tragenden Gummistopfen fest verschließt. Der lange, senkrecht absteigende Teil des Rohres taucht in die Vorlage, die einen Überschuß der einzustellenden Säure, verdünnt auf etwa 300 cm³, enthält. Der Destillierkolben wird unmittelbar mit dem BUNSEN-Brenner in der Weise erhitzt, daß die Lösung nach 4 Min. kräftig zu sieden beginnt (ein Siederleichterer ist nicht notwendig). Nach insgesamt 13 Min. etwa siedet auch die Lösung in der Vorlage; diese muß daher hinreichend geräumig sein, damit nichts verspritzen kann. Nach weiteren 2 Min. ist das Ammoniak vollständig übergetrieben. Die Beendigung der Destillation geschieht wie üblich (s. S. 276). REINITZER erhält eine Übereinstimmung der Ergebnisse von Parallelversuchen auf Bruchteile eines Promilles; der Unterschied zwischen dem so gefundenen Säuretiter und dem mit Natriumcarbonat ermittelten ist von gleicher Größenordnung. Eigene Erfahrungen bestätigen, daß man auf diese Weise mindestens eine Genauigkeit von einigen Promillen erreichen kann, auch wenn man in der Vorlage 80 cm³ 1 n Salzsäure, verdünnt mit nur 100 cm³ Wasser, hat. REINITZER hat noch mit etwa 0,25 g *Ammoniumchlorid* (etwa 65 mg Stickstoff) unter Verwendung von 0,1 n Säure eine Übereinstimmung der Parallelversuche auf weniger als 0,1% erhalten. Er hat die Arbeitsweise weiterhin jahrelang mit Erfolg für praktische Aufgaben, insbesondere für die Analyse von Gaswasser, Düngemittel u. dgl. erprobt.

Die einfache Destillationsmethode von LUNDIN, ELLBURG und RIEHM ist bestimmt für den Gebrauch im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß und besonders ausgearbeitet worden zur Ausführung von Massenuntersuchungen. Der als Destillationskolben dienende 500 cm³-KJELDAHL-Kolben aus Jenaer Glas oder Neutralglas ist durch einen Gummistopfen mit dem in Abb. 4 b genau wiedergegebenen Ableitungsrohr verbunden. Die Lösung im Kolben, die etwa 20 mg Stickstoff enthält, wird mit einigen Quarzsteinen (von etwa halber Erbsengröße) als Siederleichterern versetzt und mit einer hinreichenden Menge konzentrierter Natronlauge unterschichtet. Das Anfangsvolumen beträgt etwa 260 cm³. Der Kolben wird verschlossen, die Lösung durchgemischt und das Ammoniak überdestilliert in die 20 cm³ 0,1 n Schwefelsäure und etwa 120 cm³ Wasser enthaltende Vorlage (einen 400 cm³ fassenden Jenaer Stehkolben, dessen Hals bis auf 5 cm abgeschnitten worden ist); das Glasrohr soll etwa 1 cm eintauchen. Man läßt die Lösung 8 Min. kochen. Kommt dabei die vorgelegte Lösung zum Sieden, so senkt man die Vorlage soweit, daß das Rohr gerade noch eintaucht. Danach unterbricht man in üblicher Weise. Nach LUNDIN, ELLBURG und RIEHM liefert die Methode gute Ergebnisse, wenn Säure und Lauge mit einer bekannten Menge reinen Ammoniumsalses genau nach der Arbeitsvorschrift gegeneinander eingestellt werden.

Auch WINKLER (b) arbeitet mit einer den genannten Apparaten ähnlichen vereinfachten Apparatur; bei der von ihm als Absorptionsflüssigkeit benutzten *Borsäurelösung* muß jedoch jedes Erwärmen der Vorlage vermieden werden, da anderenfalls Ammoniak verloren geht (s. Bem. III 2); er stellt deshalb die Vorlage in fließendes Wasser. Besser ist es beim Arbeiten mit Borsäure jedoch, einen gut wirkenden Kühler anzuwenden [WINKLER (b), BERNARD].

Hinsichtlich der Anwendung von *Siederleichterern* zur Vermeidung des Stoßens ist noch zu erwähnen, daß der bereits von KJELDAHL empfohlene Zusatz von fein verteiltem metallischen Zink insofern unzweckmäßig ist, als das durch den sich entwickelnden Wasserstoff veranlaßte feine Versprühen der alkalischen Lösung das Mitgerissenwerden von Lösungsteilchen mit dem Ammoniak stark begünstigt.

Außerdem ist auf Abwesenheit von Nitrat-Ion zu achten, da dieses unter den gegebenen Bedingungen zu Ammoniak reduziert wird.

Über grundsätzlich abgeänderte Methoden zum Austreiben des Ammoniaks vgl. S. 285ff., Bem. VI.

V. Störungen durch anwesende Fremdstoffe. Die anorganischen Kationen und Anionen sind im wesentlichen ohne Einfluß auf die Ammoniakdestillation. Besonders zu beachten ist jedoch die durch *Quecksilber-Ionen* bedingte feste Bindung des Ammoniaks, durch die die Destillation unvollständig wird. Diese Tatsache hat große praktische Bedeutung, da Quecksilbersalz weitgehend als *Katalysator beim KJELDAHL-Aufschluß* verwendet wird. Zur Beseitigung der Störung genügt es, zugleich mit der zum Alkalisieren der Lösung notwendigen Lauge einen hinreichenden Überschuß von Alkalisulfid oder -thiosulfat (s. z. B. ANDERSEN und JENSEN sowie LUNDIN, ELLBURG und RIEHM) zu der Lösung zu geben. Dieser Überschuß ist durch nachträglichen Zusatz eines Überschusses von Kupfersulfatlösung zu beseitigen, da anderenfalls — insbesondere bei Verwendung von Alkalisulfid — Schwefelverbindungen im Destillat auftreten, die sowohl die Titration als auch in noch stärkerem Maße die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks (s. S. 364) stören. Der Zusatz von Kupfersulfat geschieht am besten durch einen auf dem Destillierkolben befindlichen Tropftrichter, nachdem die mit Lauge und Natriumsulfid versetzte und gut durchgemischte Lösung zum Sieden erhitzt worden ist. Die Abtrennung des Quecksilbers als Metall verbietet sich in erster Linie dann, wenn Teile der Apparatur, besonders der Kühler, aus Metall sind, da dieses durch Amalgamation zersetzt werden würde; eine geringe Bildung von metallischem Quecksilber tritt auch bei Verwendung von Thiosulfat ein. Beim Arbeiten mit Natriumsulfid muß die verwendete Natronlauge möglichst nitritfrei sein, da die gleichzeitige Anwesenheit von Nitrit-Ion und Sulfid-Ion Anlaß zur Bildung von Ammoniak gibt; demgegenüber stört Nitrat-Ion nicht (ANDERSEN und JENSEN). — Ein *Nitrit-* oder *Nitratgehalt* der Lauge kann z. B. auch in Gegenwart von Eisen II-salz zur Bildung von Ammoniak durch Reduktion führen; die Lauge ist dann zuvor unter Zusatz von Eisen II-salz auszukochen (KLINGER und KOCH).

Mit Störungen ist bei *anorganischen Begleitstoffen* außerdem dann zu rechnen, wenn diese *stickstoffhaltig* sind und der Stickstoff während der Destillation der alkalischen Lösung durch Hydrolyse als Ammoniak abgespalten werden kann. Hier kommen vor allem das als Düngemittel wichtige Calciumcyanamid [FROIDEVAUX und VANDENBERGHE; PRINCE (a) bis (c)] sowie einfache und komplexe Cyanide (WICK, CUTHILL und JACKSON) in Frage; über das Verhalten von Rhodanid macht ESILMAN Angaben.

Von grundsätzlich gleicher Art sind die *Störungen* der Ammoniak- und Ammoniumbestimmung mittels Destillation *durch gleichzeitig anwesende stickstoffhaltige organische Verbindungen*, wie z. B. Aminosäuren, Säureamide, Proteine u. dgl. Dies ist für die Praxis von ganz besonderer Wichtigkeit; man hat bei der Ammoniak- und Ammoniumsalsbestimmung in Wasser, Düngemitteln, Bodenauszügen, Lebensmitteln und biologischem Material stets darauf zu achten. Die Leichtigkeit, mit der die sekundäre Bildung von Ammoniak in diesen Fällen eintritt, ist sehr verschieden; ganz besonders leicht hydrolysiert der bei der Untersuchung von Düngesalzen sowohl als auch bei physiologischem Material zu beachtende Harnstoff¹. Zur *Beseitigung dieser Fehlerquelle* dienen zweierlei Maßnahmen:

1. Man *begrenzt die Hydroxyl-Ionen-Konzentration* der zu destillierenden Lösung. In den weitaus meisten Fällen ersetzt man zu diesem Zweck die Alkalilauge durch eine Aufschlemmung von einigen Gramm Magnesiumoxyd (eine gesättigte Magnesiumhydroxydlösung hat etwa einen p_H-Wert von 10,6). Außerdem wird Natrium-

¹ S. z. B. PRINCE sowie NICHOLS und FOOTE. Ausführliches über die Hydrolyse des Harnstoffes findet sich bei FAWSITT.

carbonat verwendet, und zwar ist davon soviel zuzusetzen, daß der Anfangs- pH -Wert der Lösung über 9 liegt, da anderenfalls der pH -Wert am Ende der Titration unter 7,4 sinkt (NICHOLS und FOOTE). Gelegentlich wird neben Natriumcarbonat noch eine größere Menge Natriumchlorid zur weiteren Abschwächung der alkalischen Reaktion der Lösung zugesetzt (s. z. B. KEYSSNER und TAUBÖCK, S. 295.) Daneben kommen als schwache Alkalisierungsmittel noch Calciumoxyd und Lithiumcarbonat (FROIDEVAUX; BACH) sowie gesättigte Boraxlösung (s. z. B. PARNAS und MOZŁOWSKI sowie TEORELL) zur Anwendung. Der pH -Wert der letzteren ist nach PARNAS und MOZŁOWSKI bei 18° C 9,35. Sehr zweckmäßig ist es, als Alkalisierungsmittel *Pufferlösungen* zuzusetzen, mit denen man am sichersten der Lösung einen bestimmten pH -Wert geben und diesen während der Destillation aufrechterhalten kann. Es muß stets mindestens ein pH -Wert von 7,4 erreicht werden (s. Bem. II). NICHOLS und FOOTE setzen z. B. 50 cm³ einer geeigneten 0,5 mol Phosphatpufferlösung zu 250 cm³ Lösung bei Vorhandensein von 20 mg Ammoniakstickstoff. (S. weiterhin PARNAS und Mitarbeiter, S. 301; KUISEL, S. 303 sowie PUCHER, VICKERY und LEAVENWORTH, S. 295, ebenso HANSEN.) *Die Herabsetzung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration genügt jedoch im allgemeinen nicht, um jede Neubildung von Ammoniak zu verhindern*; so hat man beim Magnesiumoxyd sowohl mit der Zersetzung von Cyanamid [FROIDEVAUX und VANDENBERGHE; PRINCE (a) bis (c)] als auch besonders mit der Hydrolyse organischer Verbindungen zu rechnen, und selbst mit einer Pufferlösung, deren pH -Wert etwa 7,4 beträgt, bildet sich z. B. aus Harnstoff, Asparagin und Peptonen noch Ammoniak (NICHOLS und FOOTE).

2. Zur weiteren Verhinderung der Hydrolyse der Begleitstoffe dient die *Herabsetzung der Destillationstemperatur*. Die meisten Abänderungen der gewöhnlichen Destillationsmethoden wurden durch das Bestreben veranlaßt, dieses Austreiben des Ammoniaks bei hinreichend niedriger Temperatur genügend sicher und rasch und mit möglichst einfacher Apparatur zu erreichen. Man verwendet dazu die Destillation unter vermindertem Druck und unter Durchleiten von Luft oder Wasserdampf, das Ausblasen des Ammoniaks bei Zimmertemperatur und schließlich auch den freiwilligen Übergang von Ammoniak aus einer Lösung in eine benachbarte, über der der Ammoniakdruck gleich Null ist.

Die gleichen Gesichtspunkte machen die Methode von YEE und DAVIS verständlich (s. S. 286, Bem. VI b), bei der Ammoniak aus methylalkoholischer Natronlaugelösung unter vermindertem Druck abdestilliert wird, ohne daß gleichzeitig anwesender Harnstoff angegriffen wird; HAAS verwendet Äthylalkohol zur Verhinderung der Verseifung des Harnstoffes durch Lauge bei der Ammoniakbestimmung in Düngemitteln.

Unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen ist eine *Verkürzung der Destillationsdauer* von Vorteil, wenn hydrolysierbare Stoffe zugegen sind. Besonders zu erwähnen ist hier die interessante Arbeitsweise von FROIDEVAUX, die darauf beruht, daß die Geschwindigkeiten der Ammoniakbildung aus Ammoniumsalzen und aus den begleitenden stickstoffhaltigen Verbindungen außerordentlich verschieden sind (vgl. auch SCHLENKER). Die Ammoniakbildung durch Hydrolyse erfolgt zwar für die verschiedenen Stoffe sehr verschieden rasch, aber doch viel langsamer als die einfache Bildung aus Ammonium-Ion, so daß der Ammoniakstickstoff zu Beginn der Destillation vollständig frei wird, während gleichzeitig vom Beginn der Destillation an mit gleichmäßiger Geschwindigkeit aus dem andersartig gebundenen Stickstoff Ammoniak entsteht. Sorgt man durch gleichmäßige Zugabe von Wasser für die Aufrechterhaltung des Anfangsvolumens im Destillierkolben, so ist die Menge des durch Hydrolyse entstehenden Ammoniaks proportional dem Volumen des Destillates. Infolgedessen kann man nach geeigneter Ausführung der Destillation graphisch oder rechnerisch auf einfache Weise den um das sekundär entstandene Ammoniak korrigierten Gehalt an Ammoniakstickstoff finden. Bei dieser Arbeitsweise kommt es also nicht darauf an, die hydrolytische Ammoniakbildung zu

verhindern, sie kann sogar in recht beachtlichem Maße eintreten, ohne die Bestimmung zu stören. (Näheres s. S. 290, Bem. VI d.)

Störungen von anderer als der besprochenen Art können in Gegenwart von *organischen Stickstoffverbindungen* dadurch auftreten, daß diese *mit dem Ammoniak überdestillieren* und einen Teil der vorgelegten Säure binden; dies ist z. B. bei den *Alkylaminen* der Fall, desgleichen bei *Anilin* (FUCHS und NISSEL), *Pyridin* [über Störungen, die durch den Pyridingehalt der gewöhnlichen Ammoniumsalze veranlaßt werden, s. z. B. FOLIN und DENIS (b)] sowie bei *Nicotin* (VICKERY und PUCHER; BODNÁR und BARTA; BODNÁR, NAGY und BARTA; PRJANISCHNIKOW und SCHMUCK). In diesen Fällen ist entweder das Destillat in besonderer Weise zu titrieren, z. B. nach der Formaldehydmethode (OKOLOV; BODNÁR und BARTA; Näheres s. S. 338 ff.), oder die Destillationstemperatur ist soweit zu erniedrigen, daß ein Mitdestillieren nicht eintritt (FROIDEVAUX, s. S. 291; BODNÁR, NAGY und BARTA), oder das Ergebnis der gewöhnlichen Titration ist um den auf andere Weise bestimmten Anilin- bzw. Nicotinwert zu verbessern (s. z. B. FUCHS und NISSEL; BODNÁR und BARTA). Vgl. hierzu auch PREISS.

Man kann die durch organische Stickstoffverbindungen veranlaßten Schwierigkeiten auch dadurch umgehen, daß man das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Ammonium zunächst mit Hilfe von Magnesiumchlorid und Natriumphosphat in Form von *Ammoniummagnesiumphosphat* abtrennt und diesen Niederschlag der Ammoniakdestillation unterwirft. Die Fällung ist in der Kälte auszuführen, und es ist dabei soviel Natronlauge zuzugeben, daß gerade Umschlag des zugesetzten Phenolphthaleins erfolgt. BAYER hat auf diese Weise sowohl in reinen Ammoniumchloridlösungen als auch nach Zusatz verschiedener stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wie z. B. Asparagin, bei *3,0 bis 30,0 mg Ammoniak* Ergebnisse mit einem Fehler von etwa —2% erhalten können. Er hat die Methode zur Untersuchung von Abwässern u. dgl. verwendet (s. auch SPLITTGERBER und NOLTE sowie TILLMANS); TILLMANS, SPLITTGERBER und RIFFART haben sie für die Ammoniakbestimmung in Milch übernommen. Höheren Anforderungen genügt sie offenbar nicht. Liegt gut kristallisiertes Magnesiumammoniumphosphat vor, so ist es nach BOUSSINGAULT [s. auch SCHLOESING (a) sowie MÄRCKER] für den raschen quantitativen Übergang des Ammoniaks von Vorteil, wenn der Niederschlag zuvor mit Salzsäure gelöst und die Lösung danach erst alkalisch gemacht wird. — In gleicher Weise verwenden E. SCHULZE und auch BOSSHARD die *Fällung des Ammoniums mit Phosphorwolframsäure*, insbesondere in Anwesenheit von Asparagin und Glutamin.

FUCHS trennt bei der *Ammoniakmikrobestimmung* das aus mit Urease behandeltem Harnstoff entstandene Ammoniak durch *Fällung mit NESSLERSchem Reagens* ab und begünstigt dabei die Filtrierbarkeit der Abscheidung durch Zusatz von Natrium- und Kaliumchlorid. Der auf Asbest gesammelte Niederschlag wird in einem Mikrodestillierapparat nach Zusatz von Natriumchlorid, Talkum und Wasser mit alkalischer Thiosulfatlösung (10%ig an Natriumthiosulfat und 1%ig an Kaliumhydroxyd) umgesetzt, wodurch das Ammoniak vollständig frei wird. Etwa neben dem Harnstoff in der zu untersuchenden Lösung vorhandenes Ammoniak wird auf gleiche Weise bestimmt, aber unter Auslassung der Behandlung mit Urease.

Während in den genannten Fällen Ammoniak bzw. Ammonium-Ion durch Fällung abgetrennt wird, kann man bei der *Ammoniakbestimmung in Cyanidlösung* das Cyanid-Ion als Silbercyanid aus der Lösung entfernen und das Filtrat der Destillation unterwerfen oder das Cyanid-Ion in komplexes Kaliumsilbercyanid überführen und die mit Natronlauge versetzte Lösung unmittelbar destillieren; im letzteren Falle muß allerdings sowohl ein Überschuß an Silbernitrat als auch ein größerer Laugeüberschuß vermieden werden (CUTHILL und JACKSON). Als sicherste Methode empfehlen CUTHILL und JACKSON jedoch die unmittelbare Ammoniakdestillation bei 30° unter vermindertem Druck in Gegenwart von nicht weniger als dem Zweifachen der Menge Natronlauge, die der vorhandenen Blausäure äquivalent ist (Bestimmung von etwa 0,5 bis 25 mg Ammoniakstickstoff neben 0,005 bis 0,5 g Blausäure auf einige Promille genau). Daneben hat sich die FOLINSche Durchlüftungsmethode noch bewährt (KRIEBLE und McNALLY; CUTHILL und JACKSON).

Vorhandenes *Eiweiß* kann natürlich auch durch eine geeignete Methode vor der Ammoniakdestillation ausgefällt werden (z. B. TILLMANS, SPLITTGERBER und RIFFART; KEYSSNER und TAUBÖCK; s. jedoch ALTEN, WANDROWSKY und KNIPPENBERG).

Das *Schäumen* der Lösung während der Destillation, das häufig bei Vorhandensein organischer Begleitstoffe auftritt, läßt sich durch Zugabe von geeigneten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen vermeiden oder wenigstens einschränken. Meist wird eine geringe Menge Paraffinöl oder festes Paraffin verwendet. Viel wirksamer ist nach FOLIN und SVEDBERG ganz wenig schweres, schwarzes Mineralöl.

Außerdem sind unter anderem vorgeschlagen worden: Petroleum, Toluol, Xylol, Äthylalkohol und besonders Capryl- und Octylalkohol.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß bei Verwendung von Magnesiumoxyd zum Austreiben des Ammoniaks in *Gegenwart von Alkaliphosphat* freies Alkali entstehen kann, wodurch die beabsichtigte Beschränkung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration unsicher wird.

VI. Besondere Methoden zur Abtrennung des Ammoniaks. Die in verschiedener Weise abgeänderten Destillationsverfahren haben für die Ammoniakmikrobestimmung eine viel größere Bedeutung erlangt als für die Makrobestimmung. Sie sollen daher bei jener ausführlicher behandelt werden. Hier sei nur die Wasserdampfdestillation nach PARNAS kurz besprochen und einiges über die Destillation unter vermindertem Druck, die z. B. für die Düngemittelanalyse von Bedeutung sein kann, und über das Durchlüftungsverfahren gesagt. Außerdem wird das besondere Verfahren von FROIDEVAUX noch näher angegeben.

a) Ein rasches und bequemes Arbeiten ermöglicht — auch bei Reihenversuchen — die Wasserdampfdestillation nach PARNAS, die aus der entsprechenden Mikromethode (s. S. 296 f. u. 299) hervorgegangen ist. Sie ist im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß anwendbar.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Alles Wesentliche über die Art des Destillationsapparates ist aus Abb. 5 zu ersehen¹. Der Kolben 7 faßt 2 l, die Kugel 4 des Zwischengefäßes 250 cm³ und die Kugel 1 des Destillierkolbens 500 cm³. Das Rohr 11 hat eine lichte Weite von 8 mm. Das Kühlrohr soll aus Quarz oder aus *dünnwandigem* Glas sein; ein Glasrohr von 1,5 mm Wandstärke macht eine Verlängerung des Kühlers auf mindestens das Anderthalbfache erforderlich.

Arbeitsweise. Die Handhabung der Apparatur ist grundsätzlich die gleiche wie bei der Mikrodestillation (s. S. 298). Der bei einem KJELDAHL-Aufschluß (z. B. von 5 cm³ Harn) mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Rückstand wird mit 20 cm³ Wasser verdünnt und in den Destillierkolben gegeben, während der in dem Kolben 7 entwickelte Wasserdampf aus dem unteren Ansatz des Zwischengefäßes entweicht. Zum 2maligen Nachspülen dienen 20 bis 25 cm³ Wasser. Nachdem man die Mündung des Kühlers in die in der Vorlage befindlichen 50 cm³ 0,1 n Salzsäure eingetaucht hat, gießt man 30 cm³ 30%ige Natronlauge, die in 1 l 20 g Natriumthiosulfat enthält, durch den Einfülltrichter 8 und spült mit 5 bis 10 cm³ Wasser nach. Dann klemmt man die am Trichter und an der unteren Öffnung des Zwischengefäßes befindlichen Schläuche ab und vergrößert die Flamme unter dem Wasserdampfentwickler. Das Ammoniak ist vollständig übergetrieben (Prüfung mit Lackmuspapier), wenn das Volumen in der Vorlage um 80 cm³ zugenommen hat, d. h. um so viel wie das Anfangsvolumen der Flüssigkeit im Destillierkolben beträgt; dazu sind 4½ Min. erforderlich (vgl. im übrigen S. 298).

Bemerkungen. Die sehr guten Erfahrungen, die PARNAS mit dieser Arbeitsweise gemacht hat, sind bei der Nachprüfung im Laboratorium FRESSENIUS vollauf

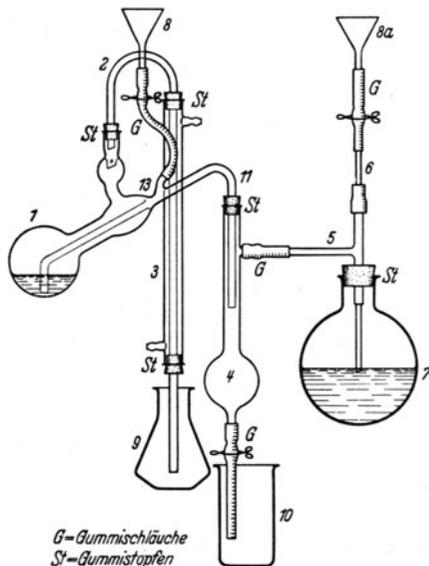


Abb. 5.

¹ Der Apparat wird von der Firma SCHOTT & GENOSSEN, Jena, hergestellt.

bestätigt worden; insbesondere hat sich die Destillierdauer von 4½ Min. auch bei Anwendung von 50 cm³ verdünntem Ammoniak (D 0,96) als ausreichend erwiesen (R. FRESSENIUS). Bestimmungen mit abgemessenen Mengen reiner Ammoniumchloridlösungen haben für etwa 25 bis 120 mg Stickstoff Fehler von einigen Promillen ergeben.

b) Destillation unter vermindertem Druck. Die *Apparatur* ist gegenüber der für die einfache Destillation bestimmten in der üblichen Weise abgeändert: durch die zweite Bohrung des den Destillierkolben verschließenden Gummistopfens führt ein zu einer Spitze ausgezogenes Rohr bis nahezu auf den Boden des Kolbens; das Rohr ist durch einen Gummischlauch mit einer mit verdünnter Schwefelsäure

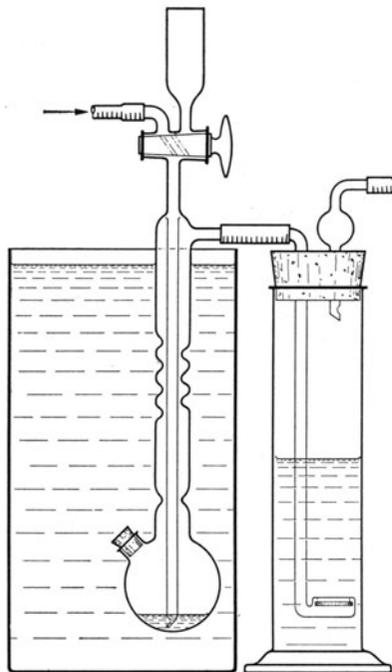


Abb. 6.

gefüllten Waschflasche verbunden, damit der eingesaugte Luftstrom von etwa darin vorhandenem Ammoniak gereinigt wird. Durch einen an dem Schlauch befindlichen Quetschhahn kann der Luftstrom abgedrosselt werden.

An die Vorlage (z. B. eine Saugflasche geeigneter Größe), die durch einen Gummistopf luftdicht mit dem Kühler verbunden wird, ist über ein Manometer und eine Sicherheitswaschflasche die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Die Siedetemperatur soll etwa 40° betragen; das Erhitzen geschieht dabei zweckmäßig mittels eines Wasserbades von geeigneter Temperatur. Der Druck im Kolben beträgt 10 bis 20 mm. Ein feiner in den Destillierkolben eintretender Luftstrom verhindert das Stoßen. Bei der hier angewendeten niedrigen Siedetemperatur sind die durch Gummi veranlaßten Fehler wesentlich geringer als bei der gewöhnlichen Destillation. Die Methode wird für die Makrobestimmung z. B. angewendet von WIESSMANN (s. auch PRJANISCHNIKOW und SCHMUCK). Die besondere Arbeitsweise von YEE und DAVIS für die Bestimmung des Ammoniaks neben Harnstoff sei noch genauer angegeben.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Die recht einfache Apparatur ist in Abb. 6 wiedergegeben. In dem als Vorlage verwendeten Standzylinder dient ein Jenaer Gasverteiler (Löffelfritte) als Einleitungsrohr, um die vollständige Absorption des Ammoniaks durch die vorgelegte Säure sicherzustellen. Der Destillierkolben steht bis zum Ableitungsrohr in einem Wasserbad, dessen Temperatur 40° beträgt; er soll etwa 100 cm³ fassen. Im übrigen gilt das oben Gesagte, nur wird das Manometer weggelassen.

Arbeitsweise. Liegen etwa 5 cm³ Lösung vor mit einem Gehalt von etwa 20 mg Ammoniakstickstoff, so gibt man dazu in den Destillierkolben durch den Einfülltrichter 20 cm³ einer Lösung, die 4 g Natriumhydroxyd und 5 cm³ Caprylalkohol in 1 l Methylalkohol enthält. Zweckmäßig wird vorher der vor der Wasserstrahlpumpe eingeschaltete, 2 l fassende Sicherheitskolben evakuiert, so daß beim langsamen Öffnen des zur Destillationsapparatur führenden Glashahnes die LaugeLösung allmählich eingesaugt wird. Beträgt das Volumen der zu untersuchenden Lösung mehr als 5 cm³, so muß eine entsprechend größere Menge der alkalischen Lösung angewendet werden. Es wird nun weiter evakuiert, bis die Lösung heftig siedet, wobei jedoch zu beachten ist, daß keine Spritzer der alkalischen Lösung in die Vorlage übergerissen werden dürfen und daß der sich in der Vorlage bildende

Schaum nicht zu nahe an das Ableitungsrohr kommt. Die Geschwindigkeit des durch die Lösung tretenden Luftstromes soll, in der vorgeschalteten Waschflasche gemessen, 1 Blase/Sek. betragen.

Die Gesamtdauer der Destillation beträgt etwa 15 Min. (bei 2 cm³ zu untersuchender Lösung genügen 10 Min.). Bereits in den ersten 3 Min. des Siedens geht der größte Teil des Ammoniaks und des Alkohols über, danach ist im allgemeinen keine besondere Aufmerksamkeit mehr erforderlich. Zur Unterbrechung der Destillation wird erst ein wenig mehr Luft zugelassen, dann der zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe befindliche Hahn geschlossen und nun allmählich der Ausgleich mit dem äußeren Luftdruck hergestellt. In der vorgelegten 0,1 n Schwefelsäure wird auf die übliche Weise durch Rücktitration mit 0,1 oder 0,025 n Natronlauge in Anwesenheit von Methylrot die Menge des übergegangenen Ammoniaks bestimmt.

Bemerkungen. Die *Ergebnisse*, die YEE und DAVIS mit reinen Ammoniumsulfat- und Ammoniumnitratlösungen erhalten haben, stimmen mit den nach der üblichen Destillation unter Atmosphärendruck erhaltenen bei etwa 5 bis 24 mg Ammoniakstickstoff recht gut überein, die größte Abweichung beträgt 0,01 mg Stickstoff. In Gegenwart von 30 mg Harnstoff beträgt die Abweichung gegenüber dem ohne Harnstoff gefundenen Wert bei 9,5 mg Ammoniakstickstoff ebenfalls nur 0,01 mg. Die Methode wurde von YEE und DAVIS vor allem auch zur Bestimmung von Harnstoff angewendet; 1 bis 100 mg Harnstoff in 5 cm³ Lösung wurden dazu mit Urease bei 40° in 15 Min. hydrolysiert und das entstandene Ammoniak in der angegebenen Weise bestimmt. Durch einen entsprechenden blinden Versuch mit Urease allein können Fehler durch Verunreinigungen ausgeschaltet werden.

Der *Alkoholzusatz* begünstigt hier die Destillation in verschiedener Hinsicht: Er verringert die Hydrolyse des Harnstoffes und die Löslichkeit des Ammoniaks (s. S. 274) erniedrigt den Siedepunkt der Lösung und verhindert außerdem das Schäumen.

Kurz erwähnt sei hier noch der *Ammoniakdestillationsapparat* von HANAK zur Destillation im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß; mit dem Durchsaugen der Luft wird hier also nur eine Beschleunigung des Ammoniaküberganges bezweckt, nicht jedoch eine wesentliche Temperaturerniedrigung. Eine Prüfung des Apparates im Laboratorium FRESSENIUS hat seine gute Brauchbarkeit erwiesen.

c) Das Ausblasverfahren. Die von FOLIN vorgeschlagene Methode der Austreibung des Ammoniaks aus der alkalischen Lösung bei *Zimmertemperatur* durch einfaches Durchleiten eines hinreichend kräftigen Luftstromes bezweckt in erster Linie eine besonders weitgehende Verhinderung der Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen. Für die Praxis ist außerdem bemerkenswert, daß die Apparatur verhältnismäßig einfach ist, das Erhitzen sich erübrigt und daß die Abtrennung des Ammoniaks wenig Aufsicht erfordert; es läßt sich leicht eine ganze Serie von Bestimmungen zu gleicher Zeit mit ein und demselben Luftstrom ausführen. Die Geschwindigkeit, mit der auf diese Weise das Ammoniak abgetrennt wird, ist wesentlich abhängig von dem Volumen der Lösung, der Stärke des Luftstromes und der angewendeten Temperatur, weiterhin auch von dem Salzgehalt und der Hydroxyl-Ionen-Konzentration der Lösung.

Mit dieser Methode haben sich außer FOLIN und seinen Mitarbeitern eingehender befaßt SEBELIEN, ferner KOBER sowie TÄUFEL und WAGNER. Außerdem seien genannt die Arbeiten von DAVIS, von GILL, ALLISON und GRINDLEY, von GILL und GRINDLEY, von PENNINGTON und GREENLEE und endlich von GRÜNHUT. CUTHILL und JACKSON haben die Methode bei der Ammoniakbestimmung in Blausäurelösungen geprüft (s. auch KRIEBLE und McNALLY). Die Mikromethoden betreffend s. S. 303 ff.

Arbeitsvorschrift von FOLIN. 25 cm³ Lösung, enthaltend bis zu etwa 50 mg Stickstoff, werden in einem zylindrischen Gefäß von etwa 45 cm Höhe und 5 cm Durchmesser mit 8 bis 10 g Natriumchlorid und — für den Fall, daß die Flüssigkeit zum Schäumen neigt — außerdem mit 5 bis 10 cm³ Petroleum oder Toluol und

schließlich mit 1 g wasserfreiem oder der entsprechenden Menge krystallwasserhaltigem Natriumcarbonat versetzt. Danach wird das Gefäß sofort mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch diesen führt ein langes Einleitungsrohr bis nahezu auf den Boden des Gefäßes; das Rohr ist mit einer Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure verbunden, in der die eingesaugte Luft von etwa vorhandenem Ammoniak befreit wird, worauf bei der erforderlichen großen Menge Luft ganz besonders zu achten ist. Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht ein kurzes, rechtwinkelig gebogenes Ableitungsrohr, an das ein Zwischengefäß, z. B. von der Form eines Calciumchloridröhrchens, das mit Watte gefüllt ist, anschließt; dadurch werden Spuren von mechanisch mitgerissenem Alkali zurückgehalten. Dieses Rohr ist durch ein kurzes Stück Gummischlauch

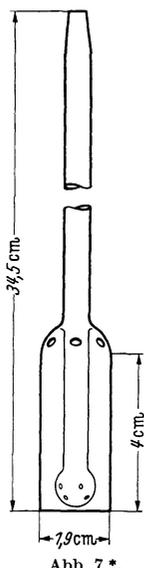


Abb. 7 *.

unmittelbar mit einem rechtwinkelig gebogenen Glasrohr verbunden, das bis auf den Boden der zylindrischen Vorlage führt. Dem Ende dieses Rohres hat FOLIN eine besondere, der vollständigen Absorption des Ammoniaks durch die engere Berührung zwischen Luft und vorgelegter Säure günstige Form gegeben (s. Abb. 7). Zweckmäßig wählt man jetzt statt dessen einen *Jenaer Gasverteiler* (TÄUFEL und WAGNER). Die Vorlage enthält einen bekannten Überschuß über die zur vollständigen Bindung des Ammoniaks erforderliche Menge an 0,1 n Säure, verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen, der die Vorlage verschließt, geht ein Ableitungsrohr, das über eine Sicherheitsflasche zur Wasserstrahlpumpe führt. Durch diese Apparatur wird bei 20 bis 25° ein Luftstrom mit solcher Geschwindigkeit gesaugt, daß 600 bis 700 l Luft/Std. durch die Lösung gehen. Es genügen dann 1 bis 1½ Std., um alles Ammoniak in die Vorlage zu treiben. Bei einem anfänglichen Lösungsvolumen von 50 oder 100 cm³ und entsprechender Vergrößerung der Zusätze ist eine Durchluftsdauer von 1½ bis 2½ Std. notwendig. Bei wesentlich schwächerem Luftstrom muß mit einer Zeitdauer von 3 bis 4 Std. bei 25 cm³ Ausgangslösung gerechnet werden. Schließlich wird der in der Vorlage vorhandene Überschuß an Säure mit Lauge titriert.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. FOLIN erreichte mit dieser Methode bei Verwendung von Ammoniumchloridlösung bekannten Gehaltes eine *Genauigkeit der Bestimmung von einigen Promillen für 34 mg Ammoniak*. Die *Hauptfehlerquellen* der Methode sind bedingt durch die für das quantitative Austreiben des Ammoniaks in praktisch brauchbarer Zeit erforderliche Stärke des Luftstromes. Sie liegen, bei im übrigen geeignet gewählten Arbeitsbedingungen, in dem mechanischen Mitreißen von Lösung aus den verschiedenen Gefäßen und außerdem vor allem in der unvollständigen Absorption des stark mit Luft verdünnten Ammoniaks in der Vorlage infolge ungenügender Berührung zwischen Lösung und eintretendem Gasstrom. Zur Vermeidung der erstgenannten Fehlerquelle wählt man Zersetzungsgefäß und Vorlage hinreichend groß und verwendet geeignete Tropfenfänger (s. z. B. TÄUFEL und WAGNER, S. 290, ferner SEBELIEN sowie die Mikromethoden, S. 303 ff.). Die zur Absorption des Ammoniaks besonders wirksamen Jenaer Glasfritten dürften auch für die Reinigung der eingesaugten Luft mit verdünnter Säure und für das Austreiben des Ammoniaks aus dem Zersetzungscolben sehr geeignet sein.

Zur *Verhinderung des Schäumens* bei stark eiweißhaltigen Flüssigkeiten hat es sich als notwendig erwiesen, neben den angegebenen Zusätzen noch Alkohol zuzufügen und dies nötigenfalls nach einiger Zeit nochmals zu tun. WATSON und

* Die Abbildung ist der Arbeit über die Mikromethode [FOLIN (c)] entnommen; die angegebenen Maße beziehen sich daher auch auf die Mikromethode.

WHITE empfehlen, zur Zerteilung des Schaumes das Ableitungsrohr im Zersetzungsgefäß in bestimmter Weise zu durchlöchern.

Die Methode ist vor allem für die *Ammoniakbestimmung im Harn* verwendet worden [FOLIN (a); FOLIN und MACALLUM]. GILL, ALLISON und GRINDLEY haben sie zur Bestimmung von Harnstoff im Harn nach selektiver Hydrolyse des Harnstoffes unter Bildung von Ammoniak verwendet. Auf die *Bestimmung von Ammoniak in Lebensmitteln* haben z. B. PENNINGTON und GREENLEE sowie GRÜNHUT die Methode übertragen. Ganz ungeeignet ist sie infolge ihrer Langwierigkeit zur Ammoniakbestimmung im Blut, auch wenn die Durchlüftung bei 0° ausgeführt wird, da während der Zeitdauer des Versuches sehr rasche Neubildung von Ammoniak durch Zersetzung organischer Verbindungen eintritt [s. FOLIN und DENIS (a) sowie auch PARNAS und HELLER].

Ist die Vollständigkeit der Absorption des Ammoniaks in der Vorlage gesichert, so können *Reihenbestimmungen* einfach in der Weise ausgeführt werden, daß unmittelbar an die Vorlage des einen Versuches das Zersetzungsgefäß des nächsten angeschlossen wird.

II. *Abhängigkeit der Versuchsdauer von den Arbeitsbedingungen.* Wie bereits erwähnt, ist die zum vollständigen Ausblasen des Ammoniaks notwendige Zeit in erster Linie abhängig von dem Volumen der Lösung, von der Stärke des Luftstromes und von der Temperatur. Die folgende Tabelle 4 veranschaulicht diese Abhängigkeit und gibt zugleich einen Überblick über die von den verschiedenen Bearbeitern angewendeten Verhältnisse (vgl. hierzu Bem. III). Soweit nichts anderes vermerkt ist, beziehen sich die Angaben auf eine etwa 30 mg Stickstoff entsprechende Ammoniakmenge.

Tabelle 4. Abhängigkeit der zum Ausblasen einer Ammoniakmenge, die etwa 30 mg Stickstoff entspricht, mindestens erforderlichen Zeit von den Arbeitsbedingungen.

Volumen der Lösung cm ³	Angewendetes Alkalisierungsmittel	Temperatur	Geschwindigkeit des Luftstromes l/Std. ¹	Erforderliche Zeitdauer (Minimum)	Beobachter	Bemerkungen
25	1 g Na ₂ CO ₃	25—30°	600—700	30 Min.	FOLIN (a)	
25	1 g Na ₂ CO ₃	20°	600—700	60 Min.	FOLIN (a)	
50	2 g Na ₂ CO ₃	0°	600—700	4 Std.	FOLIN (a)	
50	20 g NaOH	Zimmer- temperatur	etwa 0,6	8 Std.	FROIDEVAUX (a)	Für 14 mg N 150—200 Blasen Luft/Min.
75	20 g NaOH	Zimmer- temperatur	70—100	2—3 Std.	SEBELIEN	
150	6 g Na ₂ CO ₃	35°	300	4 Std.	TÄUFEL und WAGNER	In Anwesen- heit von 15 cm ³ Xylol
250	0,5 g MgO	Zimmer- temperatur	1080	2,5 Std.	DAVISSON, ALLEN und STUBBLEFIELD	Besonderes Absorptions- gefäß
250	NaOH-Über- schuß	100°	48	20 Min.	MELDRUM, MELAMPY und MYERS	
250	NaOH-Über- schuß	90°	48	60 Min.	MELDRUM, MELAMPY und MYERS	
250	NaOH-Über- schuß	90°	96	30 Min.	MELDRUM, MELAMPY und MYERS	

¹ Es ist zu beachten, daß die Strömungsgeschwindigkeiten infolge verschiedener Meßmethoden nicht vollständig vergleichbar sind.

SEBELIEN sowie KOBER haben beobachtet, daß die Erhöhung der Laugekonzentration das Ausblasen erleichtert; eine zu hohe Konzentration an Lauge wirkt jedoch nach KOBER verzögernd (die Lösung besitzt bei seinen Versuchen zugleich eine hohe Konzentration an Natriumsulfat).

III. *Abänderungen der FOLINSchen Methode.* Soweit die Art der neben dem Ammoniak in der Lösung vorhandenen Verbindungen eine *Temperaturerhöhung* zuläßt, kann diese zur Beschleunigung des Durchlüftungsvorganges angewendet werden. Eine für eine Temperatur von 35° geeignete Arbeitsweise geben z. B. TÄUFEL und WAGNER an; ihre Apparatur ist in Abb. 8 dargestellt. Eine beliebige Temperaturerhöhung ist natürlich dann ohne weiteres zulässig, wenn die Ausblasmethode *im Anschluß an einen KJELDAHL-Aufschluß* zum Übertreiben des Ammoniaks angewendet wird (s. vor allem SEBELIEN sowie KOBER). Es kann dann nach geeigneter

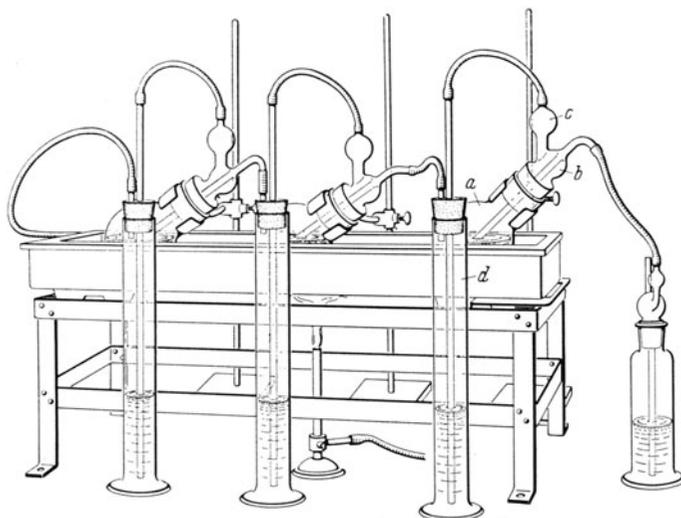


Abb. 8.

Verdünnung des erhaltenen, konzentriert schwefelsauren Rückstandes mit Wasser (KOBER verwendet das Verhältnis 1 : 4) die Neutralisationswärme, die beim Einsaugen der zum Alkalisieren notwendigen Lauge in dem Zersetzungskolben frei wird und die unter geeigneten Bedingungen die Lösung bis zum Siedepunkt zu erhitzen vermag, zur Beschleunigung des Ausblasens verwendet werden. Die Durchlüftung wird so lange fortgesetzt, bis die Lösung wieder Zimmertemperatur angenommen hat. Zu beachten ist bei dieser Arbeitsweise, daß das Einleitungsrohr im Zersetzungskolben nicht durch die sich bildende große Menge an Natriumsulfat verstopft werden darf. Die Durchlüftung bei hoher Temperatur verwenden DAVIS sowie GILL und GRINDLEY und ferner DILLINGHAM. (Vgl. auch die Mikromethode von ABDERHALDEN und FODOR, S. 306.)

d) Methode von FROIDEVAUX (c). Grundsätzliches über die Arbeitsweise von FROIDEVAUX ist bereits S. 283, Bem. V gesagt worden. Sie beruht darauf, daß der Ammoniakstickstoff vollständig zu Beginn der Destillation frei wird und die langsame Abgabe des Ammoniaks infolge Hydrolyse organischer Stickstoffverbindungen dadurch nicht beeinflusst wird.

Arbeitsvorschrift. An der verwendeten Apparatur ist bezeichnend ein auf dem 1 bis 1,5 l fassenden Destillierkolben befindlicher zylindrischer Tropftrichter, der in je 10 cm³ eingeteilt ist und mit dessen Hilfe destilliertes Wasser mit der gleichen Geschwindigkeit zu der Lösung getropft wird, mit der das Volumen des Destillates zunimmt; weiterhin sind charakteristisch die Vorlagen in Form einfacher, mit Stopfen verschließbarer, zylindrischer Flaschen, auf denen ebenfalls je 10 cm³ markiert sind. Zwischen Kolben und Vorlage befindet sich ein Destillieraufsatz und ein senkrecht absteigender Kühler. Zum Erhitzen des Kolbens dient ein

Wasserbad mit Calciumchloridlösung, deren Siedetemperatur etwa 110° beträgt (auch deren Volumen wird durch besondere Einrichtung konstant gehalten).

Die zu destillierende Lösung enthält bei den Versuchen von FROIDEVAUX 5 bis 42 mg Ammoniakstickstoff neben 0,5 bis 1 g der verschiedensten organischen Stickstoffverbindungen, außerdem 2 g Lithiumcarbonat (statt dessen können auch andere Alkalisierungsmittel angewendet werden) und etwas Paraffin in einem Gesamtvolumen von 400 cm³. Die Lösung wird möglichst rasch auf Siedetemperatur gebracht. Das Destillat wird in verschiedenen Anteilen aufgefangen. In den Vorlagen befindet sich 0,1 n Schwefelsäure, z. B. in der ersten 30 cm³ und in den folgenden je 10 cm³. Es werden nun z. B. erst 70 cm³ und dann 3mal je 90 cm³ Destillat aufgefangen. Es sind infolgedessen 4 Titrationen erforderlich. Zur Auswertung der Ergebnisse dient die in Abb. 9 wiedergegebene Kurve. Als Abszisse wird das jeweilige Gesamtvolumen des Destillates aufgetragen, als Ordinate die zugehörige Gesamtmenge an überdestilliertem Ammoniak. Bei Verlängerung der Geraden \overline{ab} (deren Neigung ein Maß für die Zersetzungsgeschwindigkeit der organischen Stickstoffverbindung ist) bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse stellt on die Menge des vorhandenen Ammoniakstickstoffes dar. Rechnerisch ergibt sich entsprechend:

$$y = \overline{on} = n_2 - \left(v_2 \frac{n_2 - n_1}{v_2 - v_1} \right).$$

Das Gesamtvolumen des Destillates betrug bei den verschiedenen Versuchen von FROIDEVAUX 190 bis 340 cm³. Der Fehler der Bestimmungen war im Mittel $\pm 0,2$ mg Ammoniakstickstoff gegenüber den gegebenen Mengen, nur in vereinzelten Fällen war er etwas größer; so betrug er z. B. bei Harnstoff als Begleitstoff auch $-0,4$ und $-0,5$ mg. Vermutlich ist noch eine weitere Ausarbeitung der Methode möglich.

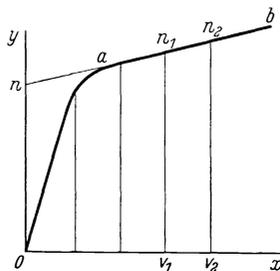


Abb. 9.

FROIDEVAUX hat auf die angegebene Weise Ammoniakstickstoff neben Proteinen, Peptonen, aliphatischen und aromatischen Aminosäuren, Säureamiden von Aminosäuren, Guanidin und Harnsäure bestimmt. Da bei Oxamid die eine NH₂-Gruppe ebenso rasch Ammoniak liefert wie gleichzeitig vorhandenes Ammonium-Ion, während die zweite NH₂-Gruppe nur langsam hydrolysiert wird, muß man in diesem besonderen Falle die insgesamt vorhandene Menge Stickstoff kennen, um den Ammoniakstickstoff berechnen zu können. Auf Monomethylaminchlorhydrat ist die Methode nicht anwendbar, da die Base sich ebenso verhält wie Ammoniak, also auch mit überdestilliert. Dagegen kann man Ammoniak neben Diphenylamin oder *p*-Toluidin auf entsprechende Weise bestimmen, wenn man anstatt bei Siedetemperatur bei Zimmertemperatur nach dem Prinzip des Ausblasverfahrens arbeitet; dabei muß man den Versuch allerdings bei einem Reaktionsvolumen von etwa 50 cm³ ungefähr 30 Std. gehen lassen [s. oben; FROIDEVAUX und VANDENBERGHE; FROIDEVAUX (a)].

B. Abtrennungsverfahren für die Mikrobestimmung des Ammoniaks.

Vorbemerkung. Die Mikrobestimmung des Ammoniaks hat eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden. Dies ist zurückzuführen einmal auf die große Bedeutung der Mikroanalyse organischen Materials — die die Makromethode immer mehr verdrängt hat — und damit auch der Mikro-KJELDAHL-Bestimmung und zum anderen auf die Tatsache, daß es sich bei der Ammoniakbestimmung in Wasser, physiologischem Material und Nahrungsmitteln fast ausschließlich um sehr geringe Ammoniakkonzentrationen handelt. Die Anreicherung des Ammoniaks in diesen Fällen würde mit großem Zeitverlust verbunden oder auch wegen der Art bzw. der geringen Menge des vorhandenen Materials gar nicht möglich sein. Gegenüber den Abtrennungsverfahren für die Makrobestimmung ist hervorzuheben, daß für die Mikrobestimmung infolge der Art des zur Untersuchung kommenden Materials die Abtrennung des Ammoniaks in Gegenwart organischer stickstoffhaltiger Verbindungen eine besonders wichtige Rolle spielt (s. S. 282, Bem. V). Die Beeinflussung der Ergebnisse durch Gummiverbindungen sowie durch das Gefäßmaterial (s. S. 279, Bem. IV) ist hier naturgemäß stärker zu beachten, und zwar in um so größerem Maße, je höher die Destillationstemperatur und je länger die Destillationsdauer ist. Besonders empfindlich gegen die Anwendung von Gummiverbindungen sind die jodometrische Titration und die colorimetrische Bestimmung mit NESSLERSchem Reagens. Weitere Vorbedingungen zur Erzielung einer

hinreichenden Genauigkeit sind natürlich die *Reinheit der Reagenzien und des verwendeten destillierten Wassers* hinsichtlich Ammoniak¹ und ganz besonders auch die möglichst weitgehende Freiheit der *Laboratoriumsluft* von sauren und alkalischen Beimengungen. *Kontrollversuche mit den Reagenzien und Wasser allein sind im allgemeinen sehr ratsam.* — Eine besonders zu beachtende Fehlerquelle ist weiterhin das Hängenbleiben von geringen Mengen Ammoniak in den sich im

Hals des Destillierkolbens und im Tropfenfänger kondensierenden Flüssigkeitstropfen (KÜHNEL HAGEN, S. 293; MIKA, S. 295 f.; PREGL-PARNAS-WAGNER, S. 297; KLINGER und KOCH, S. 300; KIRK, S. 307).

Im folgenden sollen die wichtigsten Methoden genauer angegeben werden, und zwar die einfache Destillation, die Wasserdampfdestillation, das Durchlüftungsverfahren unter gewöhnlichem Druck und unter vermindertem Druck sowie schließlich die Diffusionsmethode.

1. Destillationsmethode von KÜHNEL HAGEN.

Die Methode von KÜHNEL HAGEN, die von diesem sorgfältig ausgearbeitet worden ist, zeigt, daß man auch bei sehr kleinen Ammoniakmengen bereits mit der einfachen Destillation recht weit kommt.

Arbeitsvorschrift. Apparat. Der Apparat besteht aus einem 1 l-Kolben aus *Pyrex-* oder *Jenaer Duranglas*, der mittels eines Schliffes mit einem Tropfenfänger von der aus der Abb. 10 ersichtlichen Form verbunden ist, und einem Kühler, dessen *Quarzrohr* ebenfalls eines Schliffes mit dem Tropfenfänger verbunden ist. Die Dimensionen der Apparatur sind unter der Abb. 10 angegeben. Die Schliffe können mit gutem Hahnfett eingefettet werden. Der Kolben steht auf einem Asbestring und wird direkt mittels eines MÈKER-Brenners erhitzt. Die *Vorlage*, ein Kölbchen besonderer Form von etwa 100 cm³ Fassungsvermögen, ist ebenfalls aus *Pyrex-* oder *Duranglas* hergestellt; das eingeschmolzene Gaseinleitungsrohr, das zur Durchlüftung der Lösung vor Beginn der Titration dient (s. S. 330), endigt 1 bis 2 cm über dem Boden des Kölbchens. Das etwas ausgezogene Ende

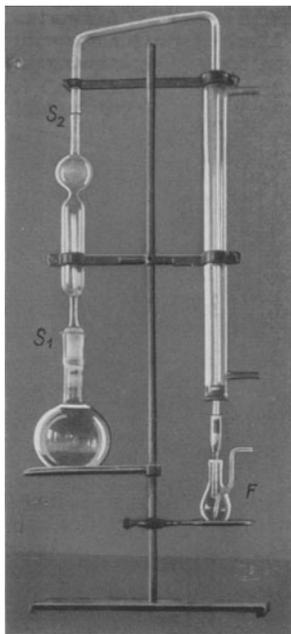


Abb. 10.

S₁, Schliff, mittlerer Durchmesser des inneren Konus 35 mm, Höhe 18 mm; S₂, Schliff, mittlerer Durchmesser des inneren Konus 13 mm, Höhe 11 mm; Waschapparat, Pyrexglas, Höhe S₁-S₂ 410 mm, äußerer Durchmesser des zylindrischen Teiles 40 mm; Quarzrohr, äußerer Durchmesser 14 mm; Kühler, Höhe 550 mm, äußerer Durchmesser 40 mm; F, Vorlage, Pyrexglas, 100 cm³, Höhe 100 mm.

des Kühlrohres taucht während der Destillation der ersten 10 bis 15 cm³ in die vorgelegte Säure ein, eine Maßnahme, die sich als unbedingt notwendig erwiesen hat bei Ammoniakmengen, die mehr als 30 γ Stickstoff entsprechen. Das Vorlagekölbchen ist mit einem eingeschliffenen Stopfen verschließbar, durch den ein kurzes, rechtwinkelig gebogenes Rohr führt.

Arbeitsweise. 350 bis 400 cm³ einer wäßrigen Lösung von Ammoniumsalz, enthaltend 0,01 bis 0,2 mg Stickstoff, werden mit 20 cm³ ammoniakfreier 33%iger Natronlauge alkalisch gemacht. Von dieser Lösung destilliert man 90 cm³ ab. Wird anstatt der Natronlauge Magnesiumoxyd (ammoniakfrei!) zum Zersetzen des Ammoniumsalzes verwendet — man gibt 0,3 g Magnesiumoxyd zu, nachdem man etwa vorhandene freie Säure mit verdünnter Natronlauge neutralisiert hat (s. S. 278,

¹ Darauf ist besonders bei den für den KJELDAHL-Aufschluß erforderlichen Zusätzen zu achten, und zwar in erster Linie bei der konzentrierten Schwefelsäure. Diese enthält leicht 20 bis 30 γ Stickstoff in 20 cm³; SCHULEK und VASTAGH fanden sogar in reinsten Schwefelsäure 150 γ Stickstoff in 20 cm³.

Bem. II) — so sollen von 250 cm³ Lösung 90 cm³ abdestilliert werden. Gegen Ende der Destillation muß man das Erhitzen so ausführen, daß das Kondensat, das sich im aufsteigenden Teil der Apparatur bildet, in den Destillierkolben zurücklaufen kann, damit kein Ammoniak im Tropfenfänger zurückgehalten wird. Die Vorlage enthält 5 cm³ einer etwa n/140 Salzsäure. Näheres über die Titration vgl. S. 330.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. KÜHNEL HAGEN hat Versuche mit bekannten Mengen Ammoniumchlorid gemacht und hat — unter Verwendung von Natronlauge zum Alkalisieren der Lösung — für *Ammoniakmengen, die 0,01 bis 0,2 mg Stickstoff entsprechen, eine größte Abweichung* der Ergebnisse der Einzelbestimmungen gegenüber den Sollwerten von 1,6 γ gefunden; Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die Titrationsmethode diesen Genauigkeitsanforderungen entspricht (s. S. 323 und 330). Destillierte er ein zweites Mal 90 cm³ der Lösung ab, so fand er darin noch höchstens 0,8 γ Stickstoff, wenn er Natronlauge verwendet hatte; bei Ersatz der Natronlauge durch Magnesiumoxyd enthielt die zweite Fraktion von 90 cm³ höchstens noch 2,6 γ Stickstoff. Größere Mengen als 0,3 g Magnesiumoxyd sollen bei der starken Verdünnung nicht angewendet werden.

Die Methode ist von KÜHNEL HAGEN für die *Bestimmung von Ammoniak in Meer- und Süßwasser* ausgearbeitet worden. Die Wasserproben werden dafür nach geeigneter Vorbehandlung¹ nur auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingengt; 250 cm³ werden dann nach Neutralisation der bei der Vorbehandlung zugesetzten Mineralsäure mit verdünnter Natronlauge unter Verwendung von Bromkresolpurpur als Indicator und nach Zusatz von 0,3 g *Magnesiumoxyd* der Destillation unterworfen. Die größte Abweichung der so für das gleiche Wasser gefundenen Ergebnisse voneinander beträgt für *etwa 0,1 mg Stickstoff* 7 γ und für *etwa 0,02 mg Stickstoff* 2,2 γ Stickstoff; die mittlere Abweichung vom Mittelwert beträgt in diesen Fällen etwa 2 γ bzw. 0,7 γ Stickstoff. Die Schwankungen werden zurückgeführt auf die Inhomogenität der Wasserproben und darauf, daß unter den angegebenen Bedingungen — insbesondere infolge der hohen Destillationstemperatur — noch eine sehr geringe Zerstörung der vorhandenen organischen Stoffe eintritt (s. S. 282f., Bem. V).

KÜHNEL HAGEN verwendet die Methode auch *im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß*. Der nach dessen Beendigung bleibende Rückstand von etwa 20 bis 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, der neben dem entstandenen Ammoniumsalz noch die für den Aufschluß notwendigen Zusätze enthält (0,01 g Graphit, 0,75 g QuecksilberII-sulfat, 1,00 g KupferII-sulfat und etwa 10 g Alkalisulfat), wird mit ammoniakfreiem Wasser auf 400 cm³ verdünnt. Die Lösung wird mit etwas mehr als der zur Fällung des QuecksilberII-Ions notwendigen, jedoch für die Kupferfällung unzureichenden Menge Natriumsulfid versetzt (s. S. 282, Bem. V), 10 Min. gekocht, abgekühlt, durch Zugabe von 100 cm³ 33%iger Natronlauge alkalisch gemacht und danach destilliert. Die Methode dient zur Bestimmung des Albuminoidstickstoffes aus je 500 cm³ Meerwasser. Die größte Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittelwert ist hier beträchtlich größer als bei der Bestimmung des Ammoniaks, sie beträgt bis zu 27 γ Stickstoff; die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert beträgt bei den angegebenen Beleganalysen höchstens 5,5 γ für insgesamt *0,1 bis 0,3 mg Stickstoff*.

II. Apparatur. Es ist bei der benutzten hohen Siedetemperatur *unbedingt notwendig, jede Gummiverbindung zu vermeiden* (s. S. 280, Bem. IV). Zu der Anwendung von *Pyrex- oder Duranglas* hat unter anderem besonders die geringere

¹ Die zunächst durch Zusatz von 0,1% Sublimat desinfizierten Meerwasserproben werden nach der Filtration mit wenig Schwefelsäure versetzt und mittels Schwefelwasserstoffes von Quecksilber-Ion befreit; nach dem Abfiltrieren des Quecksilbersulfides wird der Schwefelwasserstoff ausgekocht und die Lösung eingengt. Die mit Thymol desinfizierten Süßwasserproben werden einfach nach Zusatz von wenig Schwefelsäure von 500 cm³ auf 250 cm³ eingengt.

thermische Ausdehnung dieser Glassorten geführt, die die notwendige Dichte der Schliffe gewährleistet. Das *Kühlrohr* darf *nicht aus Glas* sein, da dessen Widerstandsfähigkeit gegen warme alkalische Lösungen für die hier bei der Mikrobestimmung erstrebte Genauigkeit zu gering ist (s. auch S. 298f., Bem. II)*. Die angegebenen Dimensionen der Schliffe haben sich als besonders zweckmäßig hinsichtlich der Vermeidung von Spannungen und des Zusammenwachsens erwiesen. Die Form des Tropfenfängers hat sich nach KÜHNEL HAGEN als die zuverlässigste bewährt.

III. Ähnliche Destillationsmethoden. a) Die Mikromethode von ANDERSEN und JENSEN bezweckt die Bestimmung von *0,5 bis 1 mg Stickstoff im Anschluß an einen Mikro-KJELDAHL-Aufschluß*, der mit etwa $\frac{1}{25}$ der von KÜHNEL HAGEN für

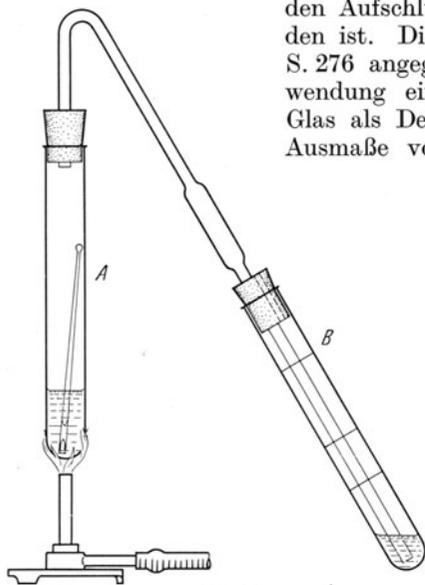


Abb. 11.

den Aufschluß verwendeten Reagenzien ausgeführt worden ist. Die Abänderung der *Apparatur* gegenüber der S. 276 angegebenen besteht im wesentlichen in der Anwendung eines 100 cm³-KJELDAHL-Kolbens aus Jenaer Glas als Destillierkolben und in der Verminderung der Ausmaße von Tropfenfänger und Kühlrohr hinsichtlich Durchmesser und Höhe auf etwa die Hälfte. Der größeren Festigkeit wegen tritt an die Stelle des Zinnrohres ein *Silberrohr* (über das Verhalten eines Zinnrohres vgl. auch S. 298f., Bem. II). Das Volumen der Lösung beträgt zu Beginn der Destillation etwa 40 cm³, davon werden 25 bis 30 cm³ in die Vorlage (ein Jenaer ERLÉNMEYER-Kölbchen von 50 cm³ Inhalt), die 1 cm³ etwa 0,08 n Salzsäure enthält, abdestilliert. Die Zugabe der Lauge kann unmittelbar vor dem Verschließen des Kolbens geschehen. Gegen Ende der Destillation werden einige Kubikzentimeter Wasser durch den kleinen Trichter, der für den bei der Destillation im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß

gegebenenfalls erforderlichen Zusatz von Kupfersulfatlösung (s. S. 282, Bem. V) bestimmt ist, in den Kolben gegeben, damit kein Ammoniak im Trichterrohr zurückbleibt. Die ersten 15 cm³ des Destillates enthalten bereits 99,5% des vorhandenen Ammoniaks. Zur *Titration* dient kohlenstofffreie 0,015 n Natronlauge in Gegenwart von Methylrot und Methylenblau. Die Übereinstimmung der Ergebnisse untereinander beträgt *etwa 0,5% für 1 mg Stickstoff*.

b) Ganz besonders einfach ist die Destillationsmethode von FOLIN und SVEDBERG, die diese zur Bestimmung des durch Hydrolyse von Harnstoff entstandenen Ammoniaks verwenden. Ihre Arbeitsweise ist im wesentlichen aus Abb. 11 ersichtlich. Das Stoßen der Lösung während des Erhitzens wird durch ein feines, oben zugeschmolzenes Glasrohr vermieden, das so eng sein muß, daß kein Ammoniak darin zurückgehalten werden kann. Gegen das Schäumen werden 2 Tropfen einer Mischung von 2 Raumteilen schwerem schwarzen Mineralöl und 10 Raumteilen Toluol zugesetzt. Als Überleitungsrohr dient eine 5 cm³-Pipette. Das Sieden soll langsam begonnen werden. (Über ältere Formen dieser Arbeitsweise vgl. FOLIN und WU sowie WATSON und WHITE.)

c) Methode von KEYSSNER und TAUBÖCK zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff neben organisch gebundenem Stickstoff. Die Vermeidung

* Bereits PILCH hat für die ersten Mikro-KJELDAHL-Bestimmungen ein Platinkühlrohr zur Ammoniakdestillation verwendet (vgl. auch BANG und LARSSON).

der Neubildung von Ammoniak aus organischen Verbindungen während der Destillation geschieht bei KEYSSNER und TAUBÖCK durch *Sieden unter vermindertem Druck*.

Arbeitsvorschrift. Die von KEYSSNER und TAUBÖCK angewendete Destillationsapparatur hat die in Abb. 12 wiedergegebene Form. (Über das Grundsätzliche der Arbeitsweise vgl. S. 286, Bem. VI b) 30 cm³ Lösung werden im Destillierkolben mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und 2 Bimssteinstückchen versetzt und mit einer 5%igen Aufschlammung von Magnesiumoxyd oder einer Lösung von 5 g Natriumcarbonat und 5 g Natriumchlorid in 100 cm³ Wasser alkalisch gemacht. Bei schäumenden Flüssigkeiten setzt man noch einige Tropfen Paraffinöl

zu. Danach wird der Kolben sofort mit einem Stopfen verschlossen, durch den eine Capillare führt. Die Vorlage enthält 5 bis 10 cm³ 0,02 n Schwefelsäure. Man evakuiert dann soweit, daß der Druck in der Apparatur 50 bis 60 mm Quecksilber beträgt und erhitzt zugleich den Destillierkolben im Wasserbad auf 40 bis 50°. Die eingesaugte Luft wird mittels einer Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure von etwa vorhandenem Ammoniak befreit. Nach 10 bis 20 Min. ist die Destillation beendet. Man schließt dann die Verbindung zur Vakuumpumpe, läßt durch die Capillare einige Zeit Luft eintreten und nimmt die Apparatur auseinander. Der Kühler muß von oben mittels Spritzflasche mit etwas Wasser nachgespült werden.

KEYSSNER und TAUBÖCK verwenden diese Methode zur *Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Auszügen von pflanzlichem Material* nach geeigneter Ausfällung vorhandenen Eiweißes (z. B. mit Trichloressigsäure). Da festes Magnesiumoxyd Anlaß zum Stoßen während des Siedens gibt, ziehen sie die angegebene Sodalösung zum Alkalisieren der Lösung vor.

Eine ganz *ähnliche Arbeitsweise* empfehlen PUCHER, VICKERY und LEAVENWORTH für denselben Zweck. Ihre Apparatur unterscheidet sich von der von KEYSSNER und TAUBÖCK angegebenen im wesentlichen nur dadurch, daß der Kühler weggelassen und statt dessen die Vorlage in kaltes Wasser gestellt wird. Die Arbeitsweise weicht insofern ab, als die Lösung durch gleichzeitigen Zusatz einer Phosphat-Borax-Lösung und einer Borax-Natronlauge-Lösung gepuffert wird, und zwar kommen auf 20 bis 25 cm³ der zu untersuchenden Lösung 10 cm³ der ersten (1000 cm³ enthalten 750 cm³ 0,1 mol Kaliumdihydrophosphatlösung und 250 cm³ 0,05 mol Boraxlösung) und 3 cm³ der zweiten Lösung (5 g Borax, gelöst in 100 cm³ reinsten ammoniakfreier 0,5 n Natronlauge). Diese Zusätze haben sich als zur weitgehenden Verhinderung der Ammoniakbildung aus *Glutamin* und *Asparagin* etwas günstiger erwiesen als Magnesiumoxyd (vgl. auch ALTEN, WANDROWSKY und KNIPPENBERG). Die Bestimmung des Ammoniaks im Destillat geschieht colorimetrisch mit Hilfe von NESSLERSchem Reagens. Die Methode ist mit Erfolg zur Bestimmung von 0,01 bis 4,0 mg Ammoniakstickstoff angewendet worden. Als geeignetste Mengen werden 0,1 bis 0,5 mg Stickstoff angegeben. Die Abweichung des Ergebnisses der Einzelbestimmung vom gegebenen Wert ist für bekannte Ammoniumsulfatlösungen *etwas geringer als ± 3%*; dies entspricht der Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung. Alle gefundenen Werte sind dabei zuvor um den bei den bei allen Destillationen sehr kleiner Ammoniakmengen unbedingt notwendigen *Blindversuchen* gefundenen Wert von 6 bis 9 γ Stickstoff korrigiert worden.

d) Über die Methode von MIKA sei nur das Wesentliche erwähnt, da sie dadurch unzuweckmäßig ist, daß — wegen zu starker Luftkühlung, insbesondere in dem langen Tropfenfänger —

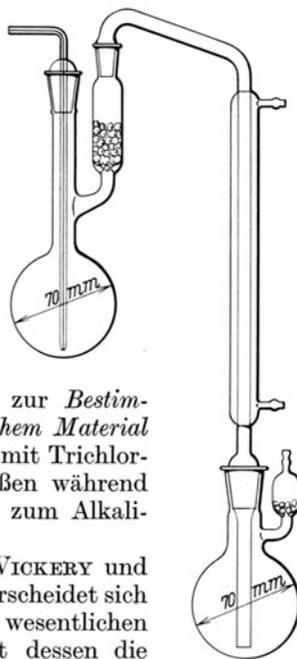


Abb. 12.

die zur Destillation von 2 bis 4 cm³ Lösung erforderliche Zeit unverhältnismäßig groß (etwa 45 Min.) ist. MIKA destilliert 2 cm³ Lösung, enthaltend 0,5 bis 1 mg Ammoniak nach Zugabe von 2 cm³ 30%iger Natronlauge bei etwa 100 mm Quecksilberdruck in dem in Abb. 13 wiedergegebenen Apparat. Das Destillierkölbchen besteht aus Jenaer Duranglas, während im übrigen Jenaer Geräteglas verwendet worden ist. Kolben und Vorlage sind mit Gummi-

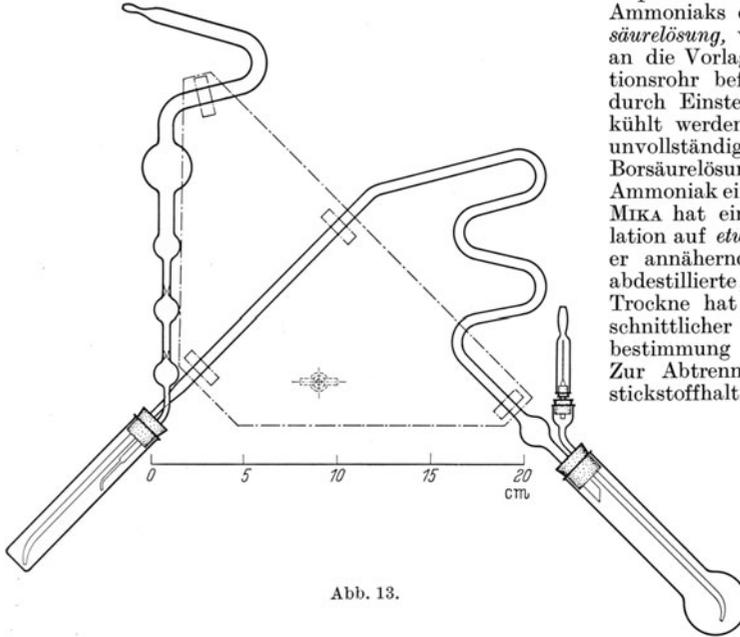


Abb. 13.

stopfen verschlossen. Zur Absorption des Ammoniaks dienen 2 cm³ 4%ige Borsäurelösung, von der sich 1 cm³ in dem an die Vorlage anschließenden Absorptionsrohr befindet. Die Vorlage muß durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden, da anderenfalls, infolge unvollständiger Absorption durch die Borsäurelösung, merkliche Verluste an Ammoniak eintreten (s. S. 279, Bem. III). MIKA hat eine Genauigkeit der Destillation auf etwa — 1,7% erhalten, wenn er annähernd die Hälfte der Lösung abdestilliert; beim Eindampfen zur Trockne hat sich dagegen ein durchschnittlicher Fehler der Ammoniakbestimmung von nur — 0,6% ergeben. Zur Abtrennung des Ammoniaks von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen dürfte sich die Arbeitsweise auch bei Ersatz der Natronlauge durch ein schwächeres Alkalisierungsmittel, insbesondere wegen der langen Destillierdauer bei hoher Temperatur (mindestens 80 bis 90°), nicht eignen.

e) Methode von

BALACHOWSKI und

BRUNS (HINSBERG). Eine besondere Art der Destillation in luftverdünntem Raum (im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß) ist von BALACHOWSKI und BRUNS vorgeschlagen und dann von HINSBERG etwas abgeändert worden. Die Genannten

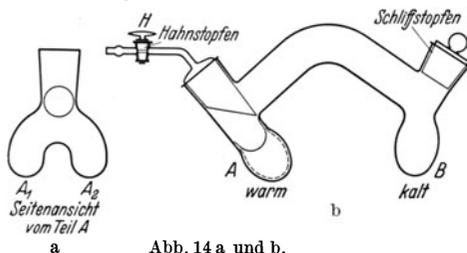


Abb. 14 a und b.

füllen Ammoniumsazlzlösung, Lauge und Säure zunächst in drei voneinander getrennte Teile ein und desselben Gefäßes ein, evakuieren dieses und vermischen danach Ammoniumsazlzlösung und Lauge miteinander (s. Abb. 14a und b). Bei Aufrechterhaltung einer Temperaturdifferenz von 30 bis 50° zwischen dem Zersetzungsgefäß und dem Säurebehälter beträgt die Destillier-

dauer 15 bis 30 Min. Die Apparatur von HINSBERG hat sich bei der Prüfung im Laboratorium FRESSENIUS als sehr gut brauchbar erwiesen; besonders zu achten ist dabei darauf, daß die Glasschliffe gut schließen.

2. Wasserdampfdestillation.

Die Destillation des Ammoniaks durch Einleiten von Wasserdampf ist die in der Mikroanalyse am häufigsten angewendete Methode, da sie ein sehr rasches und auch bei kleinen Flüssigkeitsmengen sicheres Arbeiten gestattet; insbesondere bietet die Kondensation des mit dem Ammoniak übergehenden Wasserdampfes die Gewähr, daß keine Verluste durch Entweichen des Ammoniaks aus der Vorlage eintreten. Im Anschluß an den Mikro-KJELDAHL-Aufschluß geschieht die Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Bei der Abtrennung des Ammoniaks

von anderen Stickstoffverbindungen, die durch Hydrolyse Ammoniak abspalten können, wird auch hier unter vermindertem Druck gearbeitet (s. S. 300, Bem. III).

Die sorgfältige Ausarbeitung dieser Methode ist vor allem gebunden an die Namen PREGL, ferner PARNAS und WAGNER sowie PARNAS und HELLER bzw. PARNAS und KLISIECKI. Einfachere, in Anlehnung an die Methode von BANG entwickelte Ausführungsformen finden sich bei LÜHRIG sowie bei GERNGROSS und SCHAEFER. Über die Destillation unter vermindertem Druck machen KUISEL sowie BACH nähere Angaben.

Im folgenden wird zunächst die *Destillation bei gewöhnlichem Druck nach der von PREGL etwas abgeänderten Arbeitsweise von PARNAS und WAGNER* wiedergegeben. Über die Destillation bei vermindertem Druck s. S. 300, Bem. III.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Abb. 15 gibt den von PREGL ausprobierten Apparat. Kolben *A* aus Jenaer Glas, der zur Entwicklung des Wasserdampfes

dient, faßt 1 l. Er ist zur Hälfte mit Brunnenwasser gefüllt, dem man einige Tropfen Schwefelsäure und einige Stückchen Bimsstein zugesetzt hat. Durch den Gummi- oder Korkstopfen des Kolbens führt ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, das mittels eines Gummischlauches mit einem zylindrischen Zwischengefäß *D* von etwa 400 cm³ Fassungsraum verbunden ist. Dieses Zwischengefäß trägt an seinem unteren ausgezogenen Ende einen Gummischlauch mit Quetschhahn, so daß angesammelte Flüssigkeit leicht abgelassen werden kann; oben ist es durch

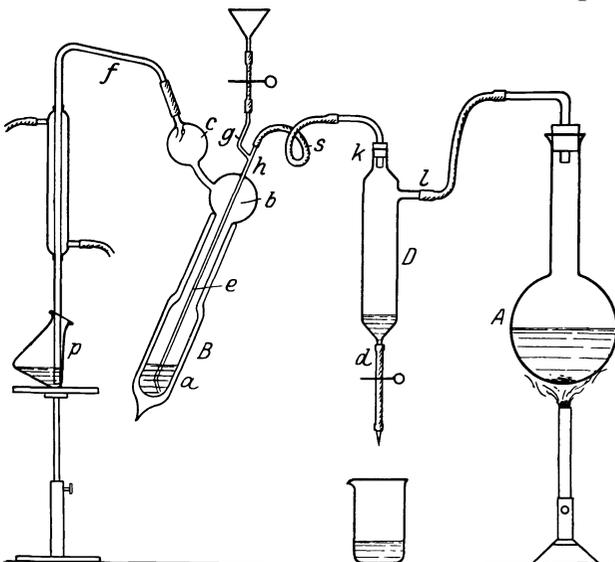


Abb. 15.

Gummistopfen, Glasrohr und Gummischlauch mit dem Destillierkolben *B* verbunden, der vollständig aus *Jenaer Geräteglas* besteht. Seine Höhe bis zum oberen Rand der ersten Kugel beträgt etwa 30 cm, der äußere Durchmesser ist unten 5 cm, oben dagegen 3 cm. Das Einleitungsrohr für den Wasserdampf ist in die erste Schaumkugel *b* eingeschmolzen; es soll bis auf die tiefste Stelle des Kolbens reichen. Über dem Destillierkolben befindet sich an dem Einleitungsrohr noch ein seitlicher Ansatz, der durch einen mit Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch mit einem kleinen Einfülltrichter verbunden ist. Zur Verhinderung einer zu starken Kondensation von Wasserdampf im Destillierkolben infolge Abkühlung und zur Vermeidung der anderenfalls notwendigen besonderen Erhitzung des Kolbens ist dieser bis zur ersten Schaumkugel mit einem *Glasmantel* umgeben und der *Mantelraum weitgehend evakuiert*. Die zweite Schaumkugel muß so an die erste angesetzt werden, daß das Kondensat bequem in den Kolben zurückfließen kann; das Ansatzrohr, das durch ein Stück Gummischlauch unmittelbar anschließend (!) mit dem ansteigenden Ende des *Kühlrohres aus Silber* verbunden ist, soll wie dieses vertikal stehen bei schief liegendem Destillierkolben (aus der Zeichnung nicht ersichtlich). Das Silberkühlrohr verläuft dann zunächst schräg aufwärts, so daß die sich hier kondensierenden Dämpfe noch zurückfließen müssen. Als *Vorlage* wird ein 100 cm³-Kölbchen aus *Jenaer Geräteglas* verwendet.

Bei Neuaufstellung des Apparates muß man die Glas- und Gummiteile zuvor sorgfältig waschen (Bem. II) und nach der Zusammensetzung $\frac{1}{2}$ bis 1 Std. lang

Wasserdampf durchleiten. *Die als Vorlage dienenden ERLÉNMEYER-Kölbchen müssen vor jeder Versuchsreihe gründlich ausgedämpft werden* (s. Bem. II). *Die Zuverlässigkeit der Apparatur ist vor Ingebrauchnahme und nach längerer Pause stets in der Weise zu prüfen*, daß man in die Vorlage 5 cm³ der 0,01 n Salzsäure gibt und dann 4 Min. lang, bei sonst leerem Apparat, Wasserdampf übertreibt. Ergibt sich durch Titration der Säure mit 0,01 n Lauge ein Verbrauch an Säure infolge der Destillation (bei einer Genauigkeit der Titration von ± 0,01 cm³), so ist dies ein Hinweis auf Verunreinigungen der Schlauchverbindungen oder auf Undichtigkeiten.

Arbeitsweise. Die ammoniakhaltige Lösung wird durch den Trichter in den Kolben eingeführt, während der in *A* entwickelte Wasserdampf durch den Quetschhahn *d* am Zwischengefäß *D* entweichen kann. Mit dem zum Nachspülen notwendigen Wasser soll das Volumen der Lösung im Kolben etwa 10 cm³ betragen. (Bei dem nach PREGL ausgeführten KJELDAHL-Aufschluß befindet sich schließlich das Ammoniumsalz in etwa 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst; vor dem Einfüllen in den Kolben verdünnt man diese Lösung mit 1 cm³ Wasser und läßt das Gemisch abkühlen.) Die Lösung wird dann mit ammoniakfreier 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht. Man gibt dazu zweckmäßig als Indicator einige Tropfen Phenolphthaleinlösung (0,05 g Phenolphthalein in 100 cm³ 50%igem Alkohol) in den Kolben (KEYSSNER und TAUBÖCK). (Bei Vorhandensein von 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure verwendet PREGL 7 cm³ Lauge, die bei Anwesenheit von Quecksilbersalz noch 5% Natriumthiosulfat enthalten soll.) Der Trichter wird mit möglichst wenig Wasser nachgespült. Dann werden die Quetschhähne am Trichter und am unteren Ende des Zwischengefäßes geschlossen, so daß der Wasserdampf durch den Destillierkolben tritt. In der Vorlage befinden sich 5 bis 10 cm³ 0,01 n Salzsäure, versetzt mit einer geringen Menge Indicator; das Kühlrohr taucht in der aus der Abb. 15 ersichtlichen Weise ein. Das Ammoniak ist bereits in 3 Min. vollständig übergetrieben. Man destilliert vorsichtshalber 4 Min., senkt dann die Vorlage so weit, daß das Kühlrohr nicht mehr eintaucht, und destilliert noch 1 Min. länger; inzwischen spült man das Kühlende mit wenig Wasser sorgfältig nach. Hinsichtlich der Titration der überschüssigen Salzsäure im Destillat s. S. 327 ff. 1 cm³ 0,01 n Salzsäure entspricht 0,14 mg Stickstoff.

Nimmt man am Ende der Destillation den Brenner unter dem Dampfentwickler *A* weg, so wird die Lösung aus dem Destillierkolben vollständig in das Zwischengefäß gesaugt und kann aus diesem abgelassen werden; der Apparat ist so auf einfache Weise für die folgende Destillation fertig.

Zur Prüfung der für die Bestimmung *notwendigen Reagenzien* ist ein blinder Versuch in gleicher Weise wie der Hauptversuch auszuführen. Der Verbrauch an Salzsäure soll dabei nicht größer sein als 0,02 cm³ 0,01 n Lösung (entsprechend 2,8 γ Stickstoff), anderenfalls ist eines der Reagenzien nicht einwandfrei.

Bemerkungen. I. **Genauigkeit und Anwendungsbereich.** Aus dem Gesagten ergibt sich, daß mit der angegebenen, von PREGL sehr sorgfältig geprüften Arbeitsweise Stickstoffmengen von *weniger als 1 mg bis zu etwa 1 mg auf einige Gamma genau* bestimmt werden können. Die Methode dient nahezu ausschließlich der Ammoniakdestillation im Anschluß an den Mikro-KJELDAHL-Aufschluß. Hinsichtlich der für die Ammoniakbestimmung neben organischen Stickstoffverbindungen notwendigen Abänderungen vgl. Bem. III. PREGL bezeichnet den angegebenen Apparat als den leistungsfähigsten und am leichtesten zu handhabenden. Von anderen Autoren seien nur noch KEYSSNER und TAUBÖCK genannt, die die Arbeitsweise mit unwesentlicher Änderung der Apparatur sehr empfehlen. Ihre in Abb. 16 wiedergegebene Apparatur ist für den Gebrauch bei etwas größeren Ammoniakmengen bestimmt, für die Destillation sehr kleiner Mengen kann sie entsprechend verkleinert werden.

II. **Apparatur.** Anstatt des Kühlrohres aus *Silber* kann ebensogut ein *Quarzrohr* verwendet werden (s. auch PARNAS); von Nachteil ist nur dessen Zerbrechlichkeit.

Zinnrohre dagegen sind nur dann von gleicher Zuverlässigkeit, wenn sie nicht zu lange im Gebrauch sind; nach etwa 1 Jahr fand PREGL bei den blinden Versuchen stets zu hohe Werte. Die Ursache dafür vermutet er im Undichtwerden des Zinns infolge Auftretens der Zinnpest (PREGL, 1930). Für weniger hohe Ansprüche an die Genauigkeit der Bestimmung genügt auch ein Kühlrohr aus *Jenaer Geräteglas* (KEYSSNER und TAUBÖCK; KUISEL). Mit einem *Pyrexglasrohr* haben CLARK und COLLIP die von PREGL angegebene Genauigkeit erreicht (vgl. hierzu die folgenden Angaben über Abänderungen der Apparatur). Hinsichtlich der Korrosion des Silberrohres bei Berührung mit Gummi vgl. PARNAS und KLISIECKI, S. 301, † Bem. III. Man wählt den Kühlmantel zweckmäßig möglichst eng (2 bis 3 mm lichte Weite zwischen Kühlrohr und Mantel), um das Gewicht nicht unnötig

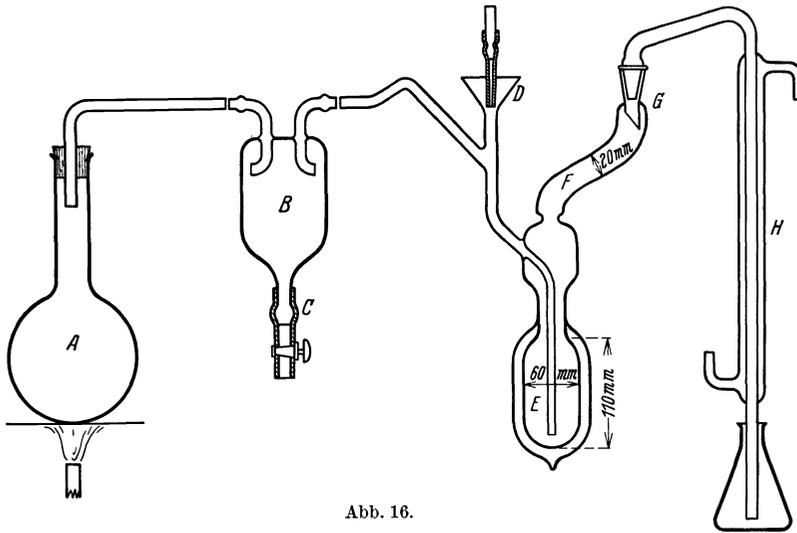


Abb. 16.

zu vergrößern. — Will man das häufige Ausdampfen des Vorlagekölbchens vermeiden, so verwendet man Kölbchen aus Quarzglas. Eine *besonders wichtige Anforderung* an die Apparatur ist die, daß die Vorrichtung zur Verhinderung des Überganges der kleinsten verspritzten Flüssigkeitsteilchen hinreichend wirksam ist. KEYSSNER und TAUBÖCK prüfen die Apparatur daraufhin in der Weise, daß sie blinde Versuche mit verschieden langer Destillierdauer machen; die Ergebnisse dürfen mit der Zeit nicht wesentlich zunehmen. — Vor der Zusammensetzung einer neuen Apparatur sind alle Glasteile gründlich mit Chromschwefelsäure und Wasser zu waschen und die Gummischläuche auszukochen (vgl. hierzu noch FRIEDRICH).

PARNAS gibt auf Grund jahrelanger Erfahrungen mit der Wasserdampfdestillation des Ammoniaks schließlich eine Apparatur an, die sich im wesentlichen nur durch die Art des Destillierkolbens, der gleich dem in Abb. 17 (S. 300) wiedergegebenen ist und aus dickwandigem Jenaer Glas besteht, von dem in Abb. 15 wiedergegebenen Apparat unterscheidet. Vgl. die daraus hervorgegangene Apparatur für die Destillation größerer Ammoniadmengen S. 285, Abb. 5. Bezüglich der ausführlichen Einzelangaben muß hier auf die Originalarbeit von PARNAS verwiesen werden. Als Material für den Kühler wird Quarz empfohlen. Die Destillation ist in 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 $\frac{1}{2}$ Min. ausführbar.

Obwohl die Gummiverbindungen bei der angegebenen Arbeitsweise, insbesondere der sehr kurzen Destillierdauer, keine merklichen Fehler bedingen, haben KEMMERER und HALLETT einen bis auf den fehlenden evakuierten Mantel des Kolbens grundsätzlich gleichen Apparat aus *Pyrexglas* gebaut, bei dem jede Gummiverbindung und auch jeder Glasschliff mit Ausnahme einiger Glashähne vermieden wird. Den Anlaß dazu gab das Bestreben, eine zu starke Kondensation des Wasserdampfes an den leicht weich werdenden Gummiverbindungen zu vermeiden.

Der Destillierkolben wird hier mit einer kleinen Flamme erhitzt. Einen ganz aus Glas bestehenden Apparat verwenden auch KLINGER und KOCH. Um durch Kondensation im aufsteigenden Teil des Apparates kein Ammoniak zu verlieren, umwickeln sie den Hals des Destillierkolbens und den Tropfenfänger mit Asbest. (Vgl. weiterhin die Apparate von ALLEN und von FIFE.)

Bei der Apparatur von HOPPE-SEYLER tritt an Stelle des von PREGL angewendeten evakuierten Mantels das Zwischengefäß, so daß der Wasserdampf unmittelbar in den Kolben umschließenden Mantel und von da durch ein in den Destillierkolben führendes Rohr in diesen eintritt. Der Wasserdampf übernimmt also den Schutz gegen Wärmeverluste. KIRK hat den Gedanken weiter ausgebaut und eine Apparatur zusammengesetzt, bei der auch der Wasserdampfentwickler fortfällt und die Entwicklung des Dampfes unmittelbar in dem Mantel des Destillierkolbens erfolgt. Alle Teile

sind aus Pyrexglas und sind miteinander verschmolzen, so daß die Apparatur nur wenig Raum beansprucht und sehr handlich ist. Nach den Beleganalysen KIRKS genügt sie den gleichen Genauigkeitsansprüchen wie die ursprüngliche Apparatur.

III. Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck zur Bestimmung von Ammoniak neben anderen stickstoffhaltigen Verbindungen. a) Die folgende Methode von PARNAS und HELLER, die PARNAS und KLISIECKI noch etwas abgeändert haben, ist zur Bestimmung sehr kleiner

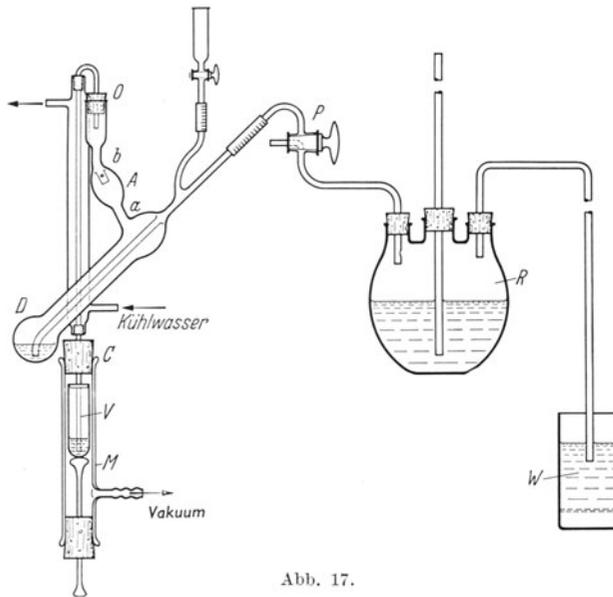


Abb. 17.

Ammoniakmengen, entsprechend 2 bis 10 γ Stickstoff, in physiologischem Material, und zwar im Blut, ausgearbeitet worden. Die Formen und Maße des Tropfenfängers sowie auch die Destillationsbedingungen sind daher wesentlich veranlaßt durch das Verhalten dieses Untersuchungsmaterials, insbesondere durch dessen Neigung zum starken Schäumen, bzw. durch die leichte Hydrolysierbarkeit der anwesenden Fremdstoffe. Im Anschluß an die Destillation führen PARNAS und Mitarbeiter die Ammoniakbestimmung colorimetrisch mit NESSLERSchem Reagens aus, was die Einschränkung des Gebrauches von Gummiverbindungen erforderlich macht (s. S. 291).

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Die in Abb. 17 wiedergegebene Apparatur von PARNAS und KLISIECKI unterscheidet sich von dem PARNAS-PREGL-Apparat hauptsächlich durch die Vermeidung längerer Gummiverbindungen, durch das Fehlen des Schutzmantels um den Destillierkolben und durch das Einbringen des Vorlageröhrchens in ein weiteres, an beiden Seiten mit Gummistopfen verschlossenes Rohr, durch dessen oberen Stopfen das silberne Kühlrohr geht, während der untere Stopfen einen oben abgeplatteten, in dem Stopfen verschiebbaren Glasstab hält, der das Höher- und Tieferstellen der Vorlage ermöglicht; ein seitlicher Ansatz an dem Rohr führt zur Wasserstrahlpumpe. Die Höhe des Destillierkolbens vom Scheitel der unteren zum Scheitel der oberen Kugel beträgt 200 mm; der Durchmesser der unteren Kugel ist 48 mm. Der an die obere Kugel des Kolbens angesetzte Vorstoß soll bei a mindestens 10 mm und bei b mindestens 12 mm weit sein. Der

Vorstoß ist mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den das *Silberrohr des Kühlers*, das 3 bis 4 mm lichte Weite hat, geht. Um ein Undichtwerden dieser Verbindung infolge von Korrosion zu vermeiden, wird das Ende des Silberrohres in der Wärme mit DE KHOTINSKY-Zement bedeckt, bevor der Stopfen übergeschoben wird. Die Länge des Kühlermantels beträgt etwa 250 mm; das Silberrohr soll unten noch mindestens 150 mm herausragen. Das Mantelrohr der Vorlage ist 160 mm lang und hat eine lichte Weite von 20 bis 22 mm; die Vorlage selbst hat 18 bis 20 mm äußere und mindestens 16 mm lichte Weite. Der Wasserdampf wird in einem mit drei Tuben versehenen Rundkolben, der nur mit Korkstopfen verschlossen ist, aus mit etwas Phosphorsäure angesäuertem Wasser entwickelt. Überschüssiger Wasserdampf kann durch ein seitlich stehendes Gefäß mit Wasser entweichen. Als Material für den Glashahn zwischen Wasserdampfentwickler und Destillierkolben, der zugleich den Zutritt von Außenluft in den Apparat ermöglichen soll, hat sich Pyrexglas infolge seiner Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturänderungen besonders gut bewährt.

Arbeitsweise. Zur Herstellung der zum Alkalisieren zu verwendenden *Pufferlösung* werden 250 cm³ einer Lösung, die 12,404 g Borsäure und 100 cm³ 1 n Natronlauge im Liter enthält, mit 100 cm³ 0,1 n Natronlauge (unter Paraffin aufbewahrt) versetzt. Die Lösung soll Thymolphthalein bläuen und der zu destillierenden Lösung einen p_H-Wert von 9,2 erteilen(?)¹. Da es sich hier um die Bestimmung von nur 2 bis 10 γ *Ammoniakstickstoff* in einem Material handelt, das unter ungeeigneten Bedingungen sehr leicht hydrolytisch Ammoniak abspaltet, sind die von PREGL vorgeschriebenen *Kontrollversuche* hier von noch größerer Bedeutung; sie werden durch die folgenden vier Destillationen unmittelbar mit dem Hauptversuch verbunden:

1. Die Hähne zwischen Wasserdampfentwickler und Kolben und am Einfülltrichter und die Verbindung zur Vakuumpumpe sind zunächst geschlossen, während das Wasser im Kolben siedet, das Kühlwasser läuft und die Pumpe im Gang ist. Man gibt dann in den Einfülltrichter 2 cm³ Paraffinöl und 1 bis 2 cm³ der Boratpufferlösung, öffnet den Hahn zur Wasserstrahlpumpe und läßt das Gemisch durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes am Trichter in den Kolben fließen. Durch langsames Öffnen des Hahnes zum Wasserdampfentwickler beginnt man dann mit der Destillation, deren Geschwindigkeit weiterhin so zu regeln ist, daß die Temperatur im Destillierkolben nicht über 30 bis 40° steigt (mit der Hand zu schätzen). Das Ende des Kühlerrohres ist zu Beginn in Berührung mit den in der Vorlage befindlichen 2 Tropfen 0,1 n Salzsäure. Je mehr das Volumen in der Vorlage zunimmt, um so tiefer stellt man diese, damit das Kühlrohr immer nur wenig eintaucht. Nachdem sich 4 cm³ kondensiert haben, wird die Vorlage so tief gestellt, daß noch 1 cm³ Wasser abtropfen kann. Dann wird erst der Hahn für die Wasserdampfzufuhr und hierauf die Verbindung zur Pumpe geschlossen und schließlich durch den Hahn des Trichters Außenluft zugelassen. Das Destillat ist mit NESSLERs Reagens auf Ammoniakfreiheit zu prüfen. Bei positiver Reaktion müssen nochmals 4 cm³ Wasser überdestilliert werden, ehe die eigentliche Bestimmung ausgeführt wird.

2. Nach Austausch der Vorlage durch eine andere, ebenfalls 2 Tropfen 0,1 n Salzsäure enthaltende, füllt man ein oder einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Lösung durch den Trichter ein. Bei leicht hydrolysierbarem Material soll danach der Wasserdampf so lebhaft in den Kolben einströmen, daß die Temperatur im Kolben nicht über 25° steigt. Im übrigen wird die Destillation ebenso ausgeführt wie der Blindversuch. Es werden dabei 4 bis 8 cm³ Destillat

¹ Nach den von SÖRENSEN sowie WALBUM für die Borat-Natronlauge-Pufferlösungen bestimmten Werten entspricht dem angegebenen Mischungsverhältnis bei 18° ein p_H-Wert von etwa 9,7; für 30 bzw. 40° sinkt der Wert auf 9,5 bzw. 9,4. Der Umschlag des Thymolphthaleins von Farblos nach Blau erfolgt zwischen den p_H-Werten 9,3 (farblos) und 10,5 (blau). (Vgl. KOLTHOFF sowie JÖRGENSEN.)

aufgefangen, dessen Ammoniakgehalt man colorimetrisch bestimmt. 3. Die in einer frischen Vorlage gesammelten, folgenden 4 cm³ Wasser müssen ammoniakfrei sein oder dürfen nur Mengen von der Größenordnung 0,1 γ enthalten; anderenfalls muß das Destillat zu dem der Hauptdestillationen hinzugefügt und eine nochmalige Kontrolle ausgeführt werden. 4. Schließlich ist die Zuverlässigkeit der Arbeitsweise noch dadurch zu prüfen, daß man ebensoviel Ammoniumsalszlösung bekannten Gehaltes in den Kolben gibt, wie dem Stickstoffgehalt der zu untersuchenden Lösung entspricht. In 4 cm³ Destillat muß die zugesetzte Menge quantitativ wiedergefunden werden. Die einzelnen Destillationen dauern nur 3 bis 4 Min.

Bei einem Druck von 26 mm ist die Temperatur im Kolben 30 bis 35° für den Fall, daß 10 cm³ Flüssigkeit im Kolben enthalten sind; einem Druck von 30 mm entspricht eine Temperatur von etwa 39° (PARNAS und MOZŁOWSKI).

Bemerkungen. *I. Genauigkeit.* PARNAS und HELLER haben zur Prüfung des Verfahrens Versuche mit bestimmten Mengen einer bekannten Ammoniumsulfatlösung ausgeführt. Der Destillierkolben enthielt dabei 1 bis 5 cm³ dieser Lösung, entsprechend 2 bis 10 γ Stickstoff, und 2 cm³ der Boratpufferlösung. Die mit 5 cm³ Destillat übergegangene Ammoniakmenge wurde nach Zusatz von NESSLERS Reagens colorimetrisch mit der gleichen Menge Standardlösung, die unmittelbar mit NESSLERS Reagens versetzt worden war, verglichen. Die *größte Abweichung vom Sollwert* betrug bei diesen Versuchen 2%. Bei den im Anschluß an die Ammoniakdestillationen aus Blut, für die die Methode in erster Linie ausgearbeitet worden ist, überdestillierten bekannten Ammoniakmengen ergab sich ebenfalls eine Unsicherheit der Bestimmung von einigen Prozenten. — *Die angegebene Genauigkeit ist nur zu erreichen bei besonders sorgfältiger Behandlung der Reagenzien und Vermeidung jeder zufälligen Verunreinigung durch Ammoniak aus der Luft.*

II. Apparatur. Destillierkolben und Aufsatz bestehen nicht aus Hartglas, wohl aber aus hinreichend dickwandigem Glas. Von PARNAS wird betont, daß ein *genaues Einhalten der Formen und Maße der Apparatur wesentlich ist für das Gelingen der Bestimmung*. Gelegentlich müssen alle Gefäße mit Chromschwefelsäure gereinigt werden. Der Gummi ist sehr sorgfältig mechanisch zu reinigen und dann stark zu vaselinieren (vgl. PREGŁ). — Infolge der starken Störungen durch Gummi- und Korkverbindungen bei der Bestimmung von *etwa 1 bis 20 γ Ammoniakstickstoff* mit Hilfe von *Hypobromit* arbeitet TEORELL mit einem im wesentlichen gleichen (ganz aus Jenaer Normalglas bestehenden) Apparat, der einschließlich der Stopfen am Wasserdampfentwicklungskolben, an den Verbindungsstellen *nur Glasschliffe* hat. Ein möglichst kurzes, vaselinirtes Stück Gummischlauch verbindet nur den Wasserdampfentwickler mit dem Destillierkolben. Die untere Kugel des letzteren ist, wie bei PARNAS und MOZŁOWSKI, durch Schliff mit dem Kolbenhals verbunden. — POLONOVSKI und BOULANGER haben an dem von PARNAS und HELLER angegebenen Apparat noch einen Wärmemantel angebracht, der die Kondensation kleiner, Ammoniak zurückhaltender Wassertropfen verhindern soll.

III. Arbeitsweise von KUISEL zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Seewasser. KUISEL hat im wesentlichen die von PARNAS und Mitarbeitern angegebene Methode übernommen, um in Binnenseewasser Ammoniak und Ammoniumsalsze neben organisch gebundenem Stickstoff zu bestimmen.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. KUISEL verwendet für Destillierkolben und Aufsatz Jenaer Glas (s. PREGŁ; TEORELL). Da er außerdem unter der oberen Erweiterung des Kolbens einen Schliff anbringt, kann er den Kolben auch für einen der Ammoniakdestillation vorausgehenden KJELDAHL-Aufschluß benutzen¹. Der Schliff wird mit reiner Vaseline eingefettet, seine Dichtigkeit wird außerdem mit Hilfe von mehreren Glashäkchen gesichert. Das *Kühlrohr* besteht aus Quarz anstatt aus Silber (s. S. 298, Bem. II). Als Vorlagen verwendet KUISEL

¹ Ein solches Verfahren führt allerdings zur wesentlich rascheren Zerstörung des Kolbens (PARNAS).

60 cm³ fassende Zentrifugengläser aus Jenaer Geräteglas, in denen er das Destillat unmittelbar titrieren kann. Er hat außerdem an dem Glasmantel der Vorlage noch einen oberen, seitlichen (mit einem mit Stanniol belegten Korkstopfen verschließbaren) Stutzen angebracht, um das Kühlrohr am Ende der Destillationen bequemer abspülen zu können. Der als Wasserdampfentwickler dienende, 3fach tubulierte Rundkolben trägt in dem zweiten Tubus ein ausgezogenes Glasrohr, durch das ein feiner Luftstrom eingesaugt wird, der so zu regeln ist, daß der Druck in der Apparatur 80 bis 100 mm Quecksilber beträgt. Der Luftstrom wird zuvor in 2 Jenaer Glasfilterwaschflaschen gereinigt, von denen die erste eine Lösung von Pikrinsäure und Kupfersulfat und die zweite konzentrierte Schwefelsäure enthält. In dem dritten Tubus befindet sich ein Thermometer; die Temperatur des Wasserdampfes soll während der Destillation 70° betragen. Die Korkstopfen am Dampfentwicklungskolben sollen mehrfach mit Wasser ausgekocht und danach mit Acetylcellulose getränkt werden.

Arbeitsweise. Die erforderliche *Pufferlösung* wird bereitet durch Vermischen von 5,4 Teilen ausgekochter 0,05 mol Boraxlösung und 4,6 Teilen 0,1 n Salzsäure. Dieser Mischung entspricht bei 70° ein pH-Wert von etwa 7,6.

Nach Einfüllen von 5 cm³ des auf $\frac{1}{50}$ seines Volumens eingeeengten Seewassers in den Destillierkolben und Einsetzen des Kolbens in die Apparatur werden 15 cm³ der Boraxpufferlösung durch den Hahntrichter zugegeben. Die Vorlage enthält bereits 1 cm³ n/170 Kaliumhydrosulfatlösung (s. S. 323, Bem. I) und 4 Tropfen Mischindicator. Nach langsamem Öffnen des Hahnes zum Wasserdampfentwickler kommt die Lösung im Destillierkolben in wenigen Sekunden zum Sieden. Von da an destilliert man 5 Min. (Stoppuhr) bei eingetauchtem Kühlrohr und läßt dann noch weitere 3 Min. das Destillat abtropfen, indem man die Vorlage herunterzieht. Nun wird der Hahn zum Wasserdampfentwickler geschlossen und Luft in den Kolben gelassen. Man spült hierauf das Ende des Kühlrohres noch durch den oberen Stutzen des Vorlagemantels mit wenig Wasser ab. Das überschüssige Kaliumhydrosulfat wird schließlich mit Lauge zurücktitriert (s. S. 329). Hinsichtlich der bei der Destillation einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln, insbesondere der Kontrollversuche, vgl. das oben bei PREGEL sowie bei PARNAS und HELLER Gesagte.

KUISEL bestimmt mit dieser Methode Mengen von etwa 15 γ Ammoniak mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten.

Bei Verwendung der angegebenen Arbeitsweise im Anschluß an einen Mikro-KJELDAHL-Aufschluß verwendet KUISEL eine Wasserdampftemperatur von etwa 90° und einen Druck von etwa 150 mm und alkalisiert die Lösung mit 30%iger Natronlauge (s. PREGEL, S. 298). Für 0,12 bis 0,7 mg Stickstoff hat er dabei eine Unsicherheit von $\pm 10 \gamma$ erhalten. Bei dieser Genauigkeit genügt bereits ein Kühlrohr aus Jenaer Glas (s. S. 299, Bem. II).

b) Zur Charakterisierung der Methode von BACH zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffes neben organisch gebundenem Stickstoff durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck mögen folgende Angaben dienen: Der Kühler wird weggelassen und dafür die Vorlage in ein Gefäß mit fließendem Wasser gestellt, während sich der Destillierkolben und der Wasserdampfentwicklungskolben zusammen in einem Thermostaten von 70° befinden. Unter Durchsaugen eines schwachen Luftstromes wird ein Druck von 60 bis 80 mm aufrechterhalten. 5 cm³ Lösung, enthaltend 0,4 bis 7 mg Stickstoff, werden durch Zusatz von festem Lithiumcarbonat schwach alkalisch gemacht und 10 Min. destilliert; für größere Stickstoffmengen muß die Destillierdauer erhöht werden. In der Vorlage befinden sich 5 cm³ etwa 0,03 n Salzsäure. Die größten Abweichungen vom Sollwert betragen bei den angegebenen Stickstoffmengen 20 bis 40 γ ; die Genauigkeit der Bestimmung von 1,7 mg Stickstoff ist etwas größer als 1%. Die durch organische Verbindungen wie Glykokoll, Harnstoff, Asparagin, Pepton, veranlaßten Überwerte liegen bei den gewählten Arbeitsbedingungen innerhalb der Fehlergrenze, wenn etwa 0,05 g dieser Stoffe zugegen sind; sie werden jedoch merklich, wenn die Lösung im Destillierkolben 0,2 n an Natronlauge ist. Auch je 1 cm³ Harn oder Blut veranlaßt keine größeren Fehler.

3. Durchlüftungsmethode (Ausblasverfahren).

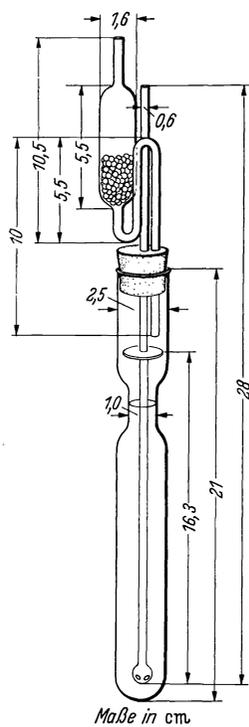
Grundsätzliches über diese Methode der Abtrennung des Ammoniaks findet sich unter den Makrobestimmungen, S. 287 ff. (s. besonders die Bemerkungen S. 288 f.). *Bei der Mikromethode ist naturgemäß in besonderem Maße auf die vollständige Absorption der stark mit Luft verdünnten kleinen Ammoniakmengen in der Vorlage zu achten; außerdem muß die Reinigung des Luftstromes von Ammoniak sehr sorgfältig geschehen.*

Bereits FOLIN und FARMER haben das Ausblasverfahren den Zwecken der Mikroanalyse angepaßt. Die Methode wurde dann von FOLIN (b), FOLIN und MACALLUM sowie FOLIN und DENIS zur Untersuchung von physiologischen Lösungen verwendet. FOLIN (c) selbst hat bedeutend später die Unsicherheiten dieser Arbeitsweise hervorgehoben (s. Bem. III a) und sie zu beseitigen gesucht. Besonders sorgfältig haben sich danach WILLIAMS und NASH mit der genauen Ausführung der Mikromethode befaßt. THOMAS und VAN HAUWAERT haben eingehender

die Abhängigkeit der Versuchsdauer von den Arbeitsbedingungen geprüft. Im Anschluß an den Mikro-KJELDAHL-Aufschluß ist das Ausblasverfahren von ABDERHALDEN und FODOR sowie von UMBREIT und BOND verwendet worden.

Die im folgenden angegebene **Methode von WILLIAMS und NASH** dient zur *Bestimmung von 0,3 bis 0,6 mg Ammoniakstickstoff* mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% in Lösungen, die zugleich Alkaliproteinate enthalten.

Arbeitsvorschrift. Apparat. Das für die Arbeitsweise besonders charakteristische *Absorptionsgefäß* ist in Abb. 18 wiedergegeben. Ein Pyrexglasrohr von der Art eines Reagensglases hat in etwa $\frac{2}{3}$ seiner Höhe eine Einschnürung, an der



Maße in cm
Abb. 18.

sich für 50 cm³ Inhalt eine Marke befindet. Durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, der das Gefäß verschließt, geht ein Einleitungsrohr aus Pyrexglas, das unten in einer kleinen Kugel mit kleinen Öffnungen endet und außerdem kurz oberhalb der Einschnürung des Gefäßes eine mit etwa 1 mm Zwischenraum in den Querschnitt passende Glasscheibe¹ von 2 mm Dicke trägt. Einschnürung und Glasscheibe dienen in erster Linie zur Verhinderung des Verspritzens der Lösung. In der zweiten Bohrung des Stopfens befindet sich eine Vorrichtung, mit der durch mit Säure befeuchtete Glasperlen die dauernd unsichtbar versprühende Lösung aufgefangen wird.

Das Gefäß, in dem das Ammoniak mit Alkali freigemacht wird, hat die gleiche Form wie das Absorptionsgefäß; an dem Einleitungsrohr fehlt jedoch unten die besondere kugelförmige Erweiterung und an die Stelle des mit Glasperlen gefüllten Schutzrohres tritt ein einfaches Ableitungsrohr. Ein U-förmiges Glasrohrstück verbindet mit kurzen Stücken Gummischlauch (es soll Glas an Glas stoßen) das Zersetzungsgefäß mit dem Absorptionsgefäß. Wenn mehrere solche Paare von Gefäßen hintereinander geschaltet werden, so können die Verbindungen zwischen den einzelnen Apparaturen, durch die nur die gewaschene Luft hindurchgeht, vollständig aus Gummi sein.

Arbeitsweise. Nachdem man in das Zersetzungsgefäß die zu untersuchende Lösung und in das Absorptionsrohr 5 cm³ 0,04 n Salzsäure gegeben und die Apparatur zusammengesetzt hat, fügt man zu der Lösung durch das

Einleitungsrohr Alkalilösung und 1 Tropfen *Caprylalkohol*. WILLIAMS und NASH setzen je 3 Parallelversuche und einen Kontrollversuch an und durchlüften 12 Gefäßpaare gleichzeitig. (Die Gefäße stehen dabei zweckmäßig in einem großen zweireihigen Reagensglasgestell.) Bevor die durch eine kräftige Wasserstrahlpumpe eingesaugte Luft in das erste Zersetzungsrohr gelangt, geht sie durch 6 Schutzrohre, die abwechselnd Alkali und Säure enthalten und von denen die 3 Alkalirohre außerdem 12, 8 bzw. 4 Tropfen *Caprylalkohol* enthalten, so daß die Luft nicht nur gereinigt, sondern auch mit *Caprylalkohol* gesättigt wird. Die Schutzrohre dienen zugleich zur Erzielung eines geringen Unterdruckes in dem ganzen System. Vor den Schutzrohren steht noch eine große Waschflasche mit Säure, in die die Luft durch ein Absorptionsrohr nach FOLIN (s. S. 288) eintritt, und ein Luftströmungsmesser. Die Durchlüftung soll während der ersten 3 Min. mit einer Geschwindigkeit von 1 l Luft/Min. erfolgen, während 5 Min. mit 2 l/Min. und schließlich mit etwas mehr als 3 l/Min. Die Durchlüftungsdauer beträgt insgesamt 45 Min. Nach dieser Zeit wird jedes Absorptionsrohr einzeln durchlüftet

¹ Diese ist sicher zweckmäßiger als die Gummischeibe, die FOLIN und FARMER in gleicher Weise im Zersetzungsröhrchen anbringen.

zwecks weitgehender Entfernung des Caprylalkohols (erkennbar am beginnenden Schäumen); dann werden das Einleitungs- und das Schutzrohr mit den Glasperlen gründlich in das Absorptionsgefäß abgespült. Es darf dabei nur soviel Wasser verwendet werden, daß noch genug Raum vorhanden ist für die erforderliche Menge an NESSLERSchem Reagens und für das genaue Auffüllen der Lösung bis zur 50 cm³-Marke. Danach wird colorimetriert.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. WILLIAMS und NASH haben die Methode mit 0,450 mg Ammoniakstickstoff enthaltenden Ammoniumsulfatlösungen geprüft; die Lösungen waren zugleich 4 n an Schwefelsäure, entsprechend dem Säuregehalt der bei der Proteinamidstickstoffbestimmung vorliegenden Lösungen. Die Ergebnisse liegen zwischen 0,442 und 0,461 mg Ammoniakstickstoff; die mittlere Abweichung der Einzelwerte von dem Sollwert beträgt $\pm 0,006$ mg, d. h. $\pm 1,3\%$. Von etwa gleicher Größenordnung sind auch die Schwankungen der Einzelergebnisse um den Mittelwert bei der Bestimmung von Proteinamidstickstoff im Blut. — Über Menge und Art des Alkalis werden keine Angaben gemacht, vermutlich wird die Säure zunächst mit Lauge neutralisiert und das Ammoniak danach mit Alkali-carbonat freigemacht (vgl. KEYSSNER und TAUBÖCK). Um zufällige Fehler zu beseitigen, sollen die Gefäßpaare für die einzelnen Bestimmungen innerhalb der Serie in ganz beliebiger Reihenfolge aneinandergeschlossen werden, so daß auch die colorimetrische Bestimmung möglichst vorurteilsfrei erfolgt.

II. Hinsichtlich des Einflusses verschiedener Ionen auf die Flüchtigkeit des Ammoniaks sei auf die Beobachtungen von HOFF-JØRGENSEN hingewiesen. Danach sind Kalium-Ionen günstiger als Natrium-Ionen und Fluor- und Hydroxyl-Ionen erheblich günstiger als Chlor-Ionen. Zum Austreiben des Ammoniaks in Gegenwart von Eiweißstoffen mittels Pufferlösungen wird daher ein größerer Zusatz von Kaliumfluorid empfohlen. Vgl. auch S. 310, Bem. III.

III. Sonstige Arbeitsweisen. a) FOLIN (c) verwendet für das Absorptionsgefäß — ein einfaches Jenaer Reagensglas von etwa 20 mm innerer Weite — ein Einleitungsrohr von der Form, die er für die Makromethode vorgeschlagen hat (s. S. 288), jedoch von entsprechend kleineren Abmessungen¹. Er kann damit 1 bis 10 mg Ammoniakstickstoff durch Einpressen von etwa 12 l Luft/Min. hinreichend vollständig absorbieren. 0,05 mg Ammoniakstickstoff werden von einem Gemisch von 10 cm³ Wasser und 1 cm³ 0,1 n Säure bei einer Geschwindigkeit des Luftstromes von etwa 14 l/Min. nur zu $\frac{2}{3}$ absorbiert; auch mit 8,5 l/Min. beträgt der Verlust noch etwa 5%. Die geeignetste Geschwindigkeit ist hier 6 bis 7 l/Min. Die Durchlüftungsdauer beträgt etwa 10 Min. Das Ammoniak wird dabei aus etwa 10 cm³ einer Lösung ausgetrieben, die mit einer Lösung, die zugleich 10% Kaliumcarbonat und 15% Kaliumoxalat enthält, alkalisch gemacht worden ist [FOLIN und MACALLUM; FOLIN und DENIS (a)]. Zum Schutz gegen das Überspritzen der alkalischen Lösung in die Vorlage befindet sich an dem Einleitungsrohr des Zersetzungsgefäßes eine Gummischeibe, die mit genügendem Spielraum in das Gefäß paßt (s. S. 304, Fußnote) und am Ableitungsrohr ein einfacher Tropfenfänger. — BARNETT bestimmt unter im wesentlichen gleichen Bedingungen noch bis zu 12 γ Ammoniak auf etwa 1 γ genau [über seine Titrationsmethode s. S. 329, Bem. VIc]. Weiterhin ist GOTTLIEB zu erwähnen.

Mit einer ähnlichen Apparatur haben THOMAS und VAN HAUWAERT sehr eingehend die Abhängigkeit der in die Vorlage übergegangenen Ammoniakmenge von der Geschwindigkeit des Luftstromes, der Menge der insgesamt durchgeblasenen Luft und dem Lösungsvolumen untersucht. Sie pressen im allgemeinen einen Luftstrom von 240 l/Std. in die Lösung, dessen Geschwindigkeit sie mit einer besonderen Apparatur regulieren und messen. Die Einleitungsrohre im Zersetzungs-

¹ Im Gegensatz zu FOLIN und FARMER, deren Einleitungsrohr einfach in einer mit einer Anzahl von Löchern versehenen kleinen Kugel endigt.

und Absorptionsgefäß endigen je in einer mit einer Anzahl kleiner Löcher versehenen Kugel. Im Zersetzungsgefäß befinden sich anstatt einer zwei Gummischeiben in einem gewissen Abstand voneinander. THOMAS und VAN HAUWAERT geben in das Zersetzungsgefäß 25 cm³ Ammoniumchloridlösung, entsprechend 1,5 mg Ammoniakstickstoff, 175 cm³ Wasser, 1 cm³ gereinigtes (amerikanisches) Petroleum und 2 cm³ Kaliumcarbonatlösung, die in 100 cm³ 50 g wasserfreies Kaliumcarbonat enthält. In der Vorlage befinden sich 25 cm³ 0,02 n Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser. Die Kontrollversuche enthalten anstatt der 25 cm³ Ammoniumchloridlösung die gleiche Menge Wasser.

Unter diesen Bedingungen werden bei einer Geschwindigkeit des Luftstromes von 150 bis 265 l/Std. innerhalb 2 Std. etwa 50 % des Ammoniaks übergetrieben. Zur Austreibung des Ammoniaks bis zu $99,0 \pm 0,5\%$ müssen insgesamt — unabhängig von der Geschwindigkeit des Luftstromes — etwa 2200 l Luft durch die Lösung gehen. Eine Verstärkung des Luftstromes führt bei der angewendeten Arbeitsweise zu den bereits hervorgehobenen Fehlern (vgl. S. 288, Bem. I). Sind 1,5 mg Ammoniakstickstoff jedoch in 50 cm³ Wasser gelöst anstatt in 200 cm³, so genügen bereits insgesamt etwa 1000 l Luft. Die Geschwindigkeit des Ausblasens wird auch merklich vergrößert, wenn die Lösung anstatt 200 cm³ Wasser 75 cm³ Alkohol und 125 cm³ Wasser enthält. Hier sind 1500 l Luft ausreichend. (Der Zusatz von Petroleum und Alkohol und das große Lösungsvolumen sind bei diesem Arbeitsverfahren bedingt durch den beabsichtigten Verwendungszweck der Methode — die Bestimmung von locker gebundenem Stickstoff in Eiern.)

Infolge der Art der hier in der Lösung vorhandenen organischen Stickstoffverbindungen darf die Kaliumcarbonatmenge nicht wesentlich gesteigert werden, anderenfalls entstehen durch Hydrolyse merkliche Mengen Ammoniak; Gleiches geschieht bei Ersatz von Kaliumcarbonat durch Magnesiumoxyd (s. auch HENDRICKSON und SWAN). Für die zur Ammoniakstickstoffbestimmung in Eiern bestimmte besondere Arbeitsweise geben THOMAS und VAN HAUWAERT eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ an bei Mengen von 0,3 bis 1,5 mg Stickstoff.

b) Im Anschluß an den Mikro-KJELDAHL-Aufschluß verwenden ABDERHALDEN und FODOR das Ausblasverfahren. Zur Verkürzung der Versuchsdauer machen sie sich die bei der Neutralisation der im Aufschlußrückstand vorhandenen Schwefelsäure auftretende Wärme in folgender Weise zunutze: Nach Aufschluß der 1,4 bis 2,8 mg Stickstoff enthaltenden Substanz im Jenaer Mikro-KJELDAHL-Kolben mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Vermeidung unnötig großer Mengen der erforderlichen Salzzusätze fügt man 0,5 cm³ Wasser zu dem Rückstand und gibt nun (durch das Einleitungsrohr des Kolbens) soviel 33%ige Lauge zu, daß das für den Aufschluß als Katalysator zugesetzte Kupfer-Ion ausfällt. Das Gesamtvolumen der Lösung soll 6 bis 8 cm³ betragen; die Temperatur steigt dann infolge der Neutralisationswärme auf 70 bis 80°. Bei einer Geschwindigkeit des Luftstromes von solcher Größe, daß jede einzelne Blase deutlich wahrnehmbar ist, beträgt so die Versuchsdauer 20 Min.; am Ende dieser Zeit hat die Lösung Zimmertemperatur angenommen. Der auf dem Zersetzungskolben befindliche Tropfenfänger soll zu Beginn des Versuches trocken sein, damit in ihm kein Ammoniak hängen bleiben kann (vgl. KIRK, S. 307). Die Vorlage enthält höchstens 10 bis 20 cm³ 0,01 n Schwefelsäure, deren Überschuß mit 0,01 n Lauge zurücktitriert wird. Bei dieser Arbeitsweise ist zu beachten, daß infolge der Temperaturerhöhung eine Beeinflussung des Ergebnisses durch Alkaliabgabe des Glases und durch Angriff von Gummiverbindungen von Bedeutung sein kann. Man muß die Gefäße daher zuvor ausdämpfen und den Gebrauch an Gummi möglichst einschränken.

Das Ausblasverfahren wird z. B. auch von UMBREIT und BOND bei der Untersuchung von Pflanzengewebe im Anschluß an den Halbmikro-KJELDAHL-Aufschluß angewendet; sie arbeiten jedoch bei Zimmertemperatur. Ihre Methode erfordert bei etwa 50 cm³ Lösungsvolumen und 1,5 l Luft/Min. mindestens 4 Std.

c) KIRK hat die Durchlüftungsmethode den Maßstäben der zur Untersuchung biologischer Flüssigkeiten wichtigen quantitativen Tropfenanalyse angepaßt. Er

verwendet die Methode vorzugsweise für die Abtrennung des Ammoniaks im Anschluß an einen Mikro-KJELDAHL-Aufschluß, der mit Substanzmengen, die 3 bis 20 γ Stickstoff enthalten, und 0,1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure in geeigneter Weise ausgeführt worden ist.

Arbeitsvorschrift. Der Aufschlußrückstand wird in den Kolben des *Destillierapparates* gefüllt (Abb. 19), der im wesentlichen von der Art des für die Wasserdampfdestillation verwendeten (s. S. 297) ist. Zwischengefäß und Destillierkolben sind zum Schutz gegen Wärmeverlust mit Asbestpapier umwickelt, und der Kühlermantel ist durch mehrfache Lagen von Filtrierpapier ersetzt, die während der Destillation feucht gehalten werden. Der Wasserdampfentwickler dient nur zum Ausdämpfen und zum Reinigen der Apparatur vor bzw. nach einer Bestimmung. Die eigentliche *Destillation des Ammoniaks* geschieht durch Erhitzen des Destillierkolbens mit einem Mikrobrenner unter gleichzeitigem Einblasen von komprimierter Luft, die in der zur Druckregelung dienenden, mit konzentrierter

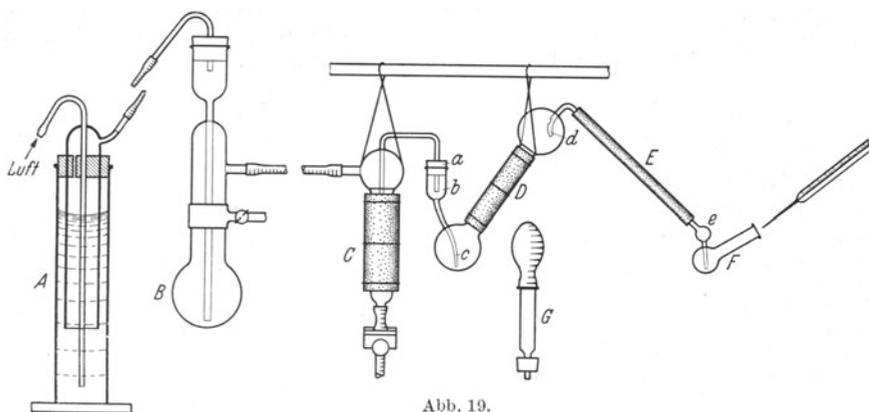


Abb. 19.

Schwefelsäure gefüllten Waschflasche A von Ammoniak gereinigt wird und dann durch den als Blasenähler benutzten Wasserdampfentwicklungskolben B tritt. Die Vorlage enthält 0,040 cm³ 0,05 n Salzsäure und die doppelte Menge Wasser. Die Lösung im Destillierkolben soll nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol und nach Alkalisieren mit 50%iger Natronlauge nicht mehr als die Hälfte des Kolbens (das ist etwa 2,5 cm³) füllen. Unter Einleiten von Luft (3 Blasen in 2 Sek.) wird dann die Temperatur der Lösung 2 bis 3 Min. lang gerade unter dem Siedepunkt gehalten; dabei soll der zunächst mit dem Ammoniak destillierende Alkohol unter Zurückfließen in den Kolben die im Kolbenhals befindlichen Wassertropfen zurücksülen, die anderenfalls Ammoniak lösen und zurückhalten können. Danach wird bis zu heftigem Sieden erhitzt, um die letzten Spuren Ammoniak überzutreiben und zugleich den Kühler gründlich auszuspülen. Die insgesamt überdestillierte Flüssigkeitsmenge soll die Kugel der Vorlage füllen, d. h. etwa 0,2 bis 0,3 cm³ betragen; eine größere Verdünnung veranlaßt einen unscharfen Endpunkt bei der Titration.

Die *Titration* geschieht unmittelbar in der Vorlage mit carbonatfreier 0,05 n Natronlauge (s. PREGL, S. 327). Das als Indicator verwendete Methylrot wird der 0,05 n Salzsäure bereits bei der Herstellung in der nötigen Menge zugesetzt. Das erforderliche Durchmischen der kleinen Flüssigkeitsmenge wird mit Hilfe eines auf den Einfülltrichter a aufgesetzten kleinen Gummiballes G bewirkt. Kurz vor dem Erreichen des Endpunktes kocht man die Lösung mittels eines Mikrobrenners unter Durchmischen mit Hilfe des Gummiballes aus und titriert danach sofort heiß zu Ende. Der erforderliche *Blindversuch*, der mit Wasser anstatt mit der zu untersuchenden Probe ausgeführt wird, soll unter Einschluß des KJELDAHL-Aufschlusses nicht mehr als 0,0005 cm³ 0,05 n Salzsäure verbrauchen.

Bemerkungen. Erste Voraussetzung für die Ausführbarkeit der Mikrobestimmung in den angegebenen Maßstäben ist die *Verwendung besonderer Capillarpipetten und -büretten*, die die genaue Ablesung kleinster Raumteile ermöglichen. Auch die außerdem erforderlichen Gerätschaften, wie Gefäße und Brenner, müssen natürlich der Arbeitsweise angepaßt sein. Vgl. hierzu KIRK (a). KIRK hat mit der angegebenen Methode bei Versuchen mit bekannten Mengen Ammoniumsulfat entsprechend 4 bis 16 γ Stickstoff eine *mittlere Genauigkeit von 1%* erzielt; der maximale Fehler seiner Bestimmungen beträgt *etwa 3%*. Die gleichen Abweichungen zeigen auch seine Versuche über die Stickstoffbestimmungen in reinen organischen Substanzen von den berechneten Werten und die Versuche mit physiologischem Material (von Eiweiß befreitem Blut) von den Mittelwerten. Für die unmittelbare *Ammoniakbestimmung im Harn* ist die Methode gleich gut brauchbar, wenn zum Alkalisieren der Lösung anstatt der Natronlauge eine gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat angewendet wird. Bei der *Ammoniakdestillation im Anschluß an eine Harnstoffzersetzung* mittels einer mit Phosphat gepufferten Ureaselösung ist die Methode jedoch nicht zuverlässig; in diesem Falle wird sie von der Diffusionsmethode übertroffen (GIBBS und KIRK; s. auch S. 310, Bem. III).

4. Diffusionsmethode („Glockenverfahren von SCHLOESING“).

Läßt man die zu untersuchende, mit einem geeigneten Alkalisierungsmittel versetzte Lösung neben einem Gefäß mit Säure in einem abgeschlossenen Raum stehen, so diffundiert das freigewordene Ammoniak quantitativ in die Säure, wenn gewisse Bedingungen hinsichtlich Apparatur und Arbeitsweise eingehalten werden.

SCHLOESING hat bereits 1851 eine derartige Trennungsmethode für Ammoniak empfohlen und auf die verschiedenen Gesichtspunkte hingewiesen, die für die Länge der Versuchsdauer von Bedeutung sind. Die Methode wurde dann nach dem Vorschlag NEUBAUERS (1855) vor allem für die Harnanalyse verwendet (s. auch NEUBAUER-HUPPERT). Da die bei dieser makrochemischen Ausführung erforderliche Versuchsdauer von mehreren Tagen (s. auch C. R. FRESENIUS) für die Praxis lästig und außerdem der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen günstig ist, verlor die Diffusionsmethode stark an Interesse und gewann erst wieder an Bedeutung, als sie für die Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Ammoniak in physiologischen Flüssigkeiten in Betracht gezogen wurde und sich hier besonders in technischer Hinsicht als der Destillations- und der Durchlüftungsmethode überlegen erwies. Besonders eingehende Versuche darüber haben CONWAY und BYRNE (1933) gemacht. An weiteren Veröffentlichungen sind vor allen zu nennen diejenigen von CONWAY (a), (c), von LINDERSTRØM-LANG und HOLTER (c), von GIBBS und KIRK sowie von BENTLEY und KIRK.

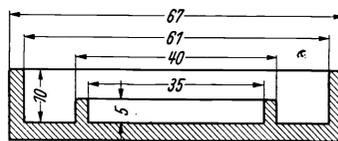
Die Methode von CONWAY und BYRNE vereinigt äußerste Einfachheit mit großer Genauigkeit bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen Ammoniak; noch bei 10 γ Ammoniak ist eine *Genauigkeit von 0,5%* erreichbar. Da der Diffusions- und Absorptionsvorgang keinerlei Aufmerksamkeit erfordert, können bis zu 50 Versuche nebeneinander ausgeführt werden.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Das außerordentlich einfache Diffusionsgefäß hat die Form einer kleinen PETRI-Schale, in die konzentrisch ein Glasring eingeschmolzen ist, dessen Wand halb so hoch ist wie der Rand der Schale. Es entsteht so eine äußere Zelle zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösung und des Alkalis und eine innere Zelle zur Aufnahme der absorbierenden Säure. Der äußere Gefäßrand ist abgeschliffen, so daß eine passende Glasplatte mit Hilfe einer kleinen Menge eines Schmiermittels (s. Bem. IV) das Gefäß luftdicht abschließen kann. Das Glas soll dickwandig sein und darf kein Alkali an die in der inneren Zelle befindliche Säure abgeben. Die Dimensionen des von CONWAY und BYRNE verwendeten Gefäßes sind aus der Abb. 20, die den Querschnitt wiedergibt, zu ersehen. Hinsichtlich der Reinigung des Gefäßes vgl. Bem. IV.

Arbeitsweise. Man gibt in die innere Zelle mittels einer 2 cm³-Mikrobürette 1 cm³ eingestellte Säure von einer der Menge des zu bestimmenden Ammoniaks entsprechenden Konzentration (Genauigkeit der Abmessung etwa 0,1%.) Dann mißt man in die äußere Zelle höchstens 2 cm³ der zu untersuchenden Lösung ein,

reibt den Deckel etwas mit dem Dichtungsmittel ein und legt ihn auf das Gefäß. Man neigt dann dieses, indem man einen kleinen Teil des Randes auf einen zweiten Deckel stellt, so daß sich die Lösung an einer Seite sammelt, schiebt den Deckel an der höchsten Stelle etwas beiseite, gibt mit einer rasch auslaufenden Pipette 1 cm³ gesättigte Kaliumcarbonatlösung zu (ein Ablesefehler von 10% ist zulässig; jedes Verspritzen von Lösung beim Einfüllen ist zu vermeiden) und verschließt das Gefäß sofort wieder. Dann wird es etwa 10 Sek. vorsichtig kreisförmig bewegt, um die Lösungen in der äußeren Zelle vollständig zu vermischen, und entweder bei Zimmertemperatur 90 bis 100 Min. oder in einem Heizschrank bei 38° 60 Min. stehen gelassen. Die Absorption ist dann auf 99,5% vollständig.

Die *Ammoniakbestimmung* in der inneren Zelle geschieht *durch Rücktitration* des Säureüberschusses mit Lauge (2 cm³-Mikrobürette), die bei Ammoniakmengen unter 0,14 mg kohlenstofffrei sein soll, unter Verwendung eines Mischindicators aus Methylrot und Methylenblau. Der Indicator kann der Säure bereits bei deren Herstellung zugesetzt werden. Näheres über die Titration ist S. 328, Bem. VI b angegeben. Sollen sehr kleine Ammoniakmengen von etwa 50 γ und weniger *colorimetrisch* bestimmt werden, so gibt man zu Beginn 1 cm³ 0,1 oder 0,01 n Schwefelsäure in die innere Zelle und pipettiert die Lösung nach vollständiger Absorption unter ausreichendem Nachwaschen von Pipette und Zelle mit ammoniakfreiem Wasser in einen kleinen 25 cm³-Meßkolben, in den man vor dem Auffüllen noch 5 cm³ NESSLERS Reagens nach FOLIN und WU (s. S. 370) gibt. Als Vergleichslösung dient eine Ammoniumsulfatlösung annähernd gleichen Ammoniakgehaltes.



Maße in mm

Abb. 20.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Bei Einhaltung gewisser Bedingungen sind Apparatur und Arbeitsweise zur *Bestimmung recht verschiedener Ammoniakmengen brauchbar*. CONWAY und BYRNE bestimmen sowohl 1,4 mg Stickstoff (die äußere Zelle enthält 1 cm³ 0,1 n Ammoniumsalzlösung und 1 cm³ gesättigte Kaliumcarbonat- oder auch 1 n Natriumhydroxydlösung, die innere 1 cm³ 0,12 n Schwefelsäure, titriert wird mit 0,05 n Lauge) als auch 14 γ Stickstoff bei gleichen Volumverhältnissen mit nahezu derselben Genauigkeit. Die Absorption ist dabei im Mittel auf 99,5% vollständig, wenn die Versuchsdauer entsprechend gewählt wird (s. Bem. III); diese soll 10 bis 20% mehr betragen als die mindestens erforderliche Zeit. Der größte Fehler bei 1,4 mg Stickstoff ist 2,5%. Durch Verfeinerung der Arbeitsweise, insbesondere Wahl geeigneter, stark verdünnter Maßlösungen (0,0002 n Salzsäure und 0,0005 n Bariumhydroxydlösung), Verfeinerung von deren Abmessung [Ablesung von 0,1 cm³ auf 0,12% genau mittels Mikrobürette von CONWAY (b)] und besondere Vorbereitung des Diffusionsgefäßes hat CONWAY (c) auch noch *Ammoniakmengen von weniger als 1 γ* in 1 cm³ Lösung (unter Zusatz von 1 cm³ Kaliumcarbonatlösung und Vorlegen von 0,7 cm³ der Säure) auf etwa 0,02 γ Stickstoff genau bestimmen können. Diese Genauigkeit ist nach CONWAY leicht reproduzierbar. Werden die *bei allen diesen Versuchen unerläßlichen Blindproben* berücksichtigt, so ist die Genauigkeit der Bestimmung bei Verwendung hinreichend genauer Meßgeräte im wesentlichen nur begrenzt durch die Genauigkeit der Titration bzw. der colorimetrischen Bestimmung. — Sehr gute Erfahrungen hat BORSOOK mit dieser Absorptionsmethode gemacht (vgl. Bem. Va).

CONWAY (a) bestimmt mit der angegebenen Methode z. B. die in 0,2 cm³ Blut enthaltene Menge *Harnstoff* (entsprechend etwa 50 γ Stickstoff), nachdem er diesen in dem Diffusionsgefäß mit 0,5 cm³ Ureaselösung hydrolysiert hat. Gleiche Versuche mit entsprechenden bekannten Mengen reinen Harnstoffes haben als größte Abweichungen von den Sollwerten — 1,8 und + 0,6% ergeben. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen beträgt $\pm 1,2\%$. In Anpassung an die kleinen

Ammoniakmengen wurde in die innere Zelle 1 cm³ 0,00667 n Schwefelsäure abgemessen und deren Überschuß mit carbonatfreier 0,00267 n Lauge zurücktitriert. Als Absorptionszeit wurden auch hier bei Zimmertemperatur 90 Min. und bei 38° 60 Min. gewählt. Zur unmittelbaren *Ammoniakbestimmung im Harn* dient die Methode unter Anpassung der Konzentrationen an die vorhandene Materialmenge.

Infolge des gleichmäßigen Ablaufes der Absorption (nach dem für unimolekulare Reaktionen gültigen Gesetz; CONWAY und BYRNE, s. Bem. III) ist noch eine *besondere Ausführungsart der Diffusionsmethode* möglich, die in den Fällen von Bedeutung ist, in denen das in außerordentlich geringer Konzentration vorhandene primäre Ammoniak *neben Stickstoffverbindungen* zu bestimmen ist, die *sehr leicht sekundäres Ammoniak abspalten*; dies ist vor allem bei der Ammoniakbestimmung im Blut wichtig. Man *unterbricht den Absorptionsvorgang nach einer bestimmten kurzen Zeit* (10 bis 15 Min.), innerhalb der ein bekannter Anteil (z. B. 50 bis 60%) des vorhandenen Ammoniaks absorbiert worden ist; die kleine dabei sekundär entstandene Ammoniakmenge kann als Korrektur berücksichtigt werden. Aus der gefundenen Ammoniakmenge ist durch Rechnung die insgesamt vorhandene zu ermitteln [CONWAY (c)]. Die an sich geringere Genauigkeit dieser abgekürzten Methode wird ausgeglichen durch die weitgehende Vermeidung der Zersetzung anwesender Fremdstoffe.

II. Reagenzien. Bei der Bestimmung sehr kleiner Ammoniakmengen müssen Säure und Lauge kohlenstofffrei sein (s. S. 323f.), und die gesättigte Kaliumcarbonatlösung muß in Gegenwart eines Siederleichterers in einem Kolben aus widerstandsfähigem Glas etwa 20 Min. in starkem Sieden erhalten werden, wonach beim Abkühlen festes Salz auskristallisiert. Bei der Harnstoffbestimmung mittels Ureaselösung kann bei genügender Reinheit der Reagenzien für letztere der blinde Versuch auch bei der Bestimmung von nur 50 γ Stickstoff auf Null herabgedrückt werden; man hat die Prüfung der in Gebrauch befindlichen Substanzen von Zeit zu Zeit zu wiederholen.

III. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist in erster Linie abhängig vom Volumen der Lösung in der äußeren Zelle, von der Temperatur, von Menge und Art des zugesetzten Alkalis und von etwa in der Lösung vorhandenen Fremdstoffen. Sehr eingehende Versuche von CONWAY und BYRNE haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Bei Verwendung von je 1 cm³ 0,1 n Ammoniumchloridlösung und 0,1 n Natronlauge in der äußeren Zelle und 1 cm³ 0,12 n Schwefelsäure in der inneren Zelle werden bei 38° innerhalb 10 Min. 38% des Ammoniaks absorbiert, innerhalb 50 Min. 89% und innerhalb 100 Min. 90% (entsprechend dem normalen Verlauf einer unimolekularen Reaktion). Die Absorptionsgeschwindigkeit ist unter den angegebenen Verhältnissen *bei 38° etwa 2mal so groß wie bei Zimmertemperatur*; sie nimmt auf 1° um 3,9% zu. Wird in die äußere Zelle jedoch anstatt der Natronlauge 1 cm³ gesättigte Kaliumcarbonatlösung gegeben, so wächst die Geschwindigkeit bei 1° Temperaturerhöhung nur um 2,9%. Ist der *p_H-Wert der Lösung* so klein, daß eine merkliche Menge Ammoniak als Ammonium-Ion vorliegt (s. S. 272f.), so bewirkt seine Erniedrigung eine der Dissoziation des Ammonium-Ions im Sinne der Gleichung $\text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ proportionale Verkleinerung der Absorptionsgeschwindigkeit. Von recht beträchtlichem Einfluß kann der *Salzgehalt* der Lösung sein: Die Geschwindigkeit steigt bei 38° auf etwa das Dreifache, wenn zum Alkalisieren der Lösung anstatt der Natronlauge 1 cm³ gesättigte Kaliumcarbonatlösung oder 1 cm³ gesättigte Kaliummetaboratlösung zugesetzt wird; eine Erhöhung auf das Doppelte bewirken z. B. 40%ige Kalilauge und gesättigte Kaliumfluoridlösung (vgl. S. 305, Bem. II). Während das Lösungsvolumen in der inneren Zelle praktisch ohne Bedeutung ist, sind die *Größe des Flüssigkeitsvolumens in der äußeren Zelle* und die für eine hinreichend vollständige Absorption erforderliche Zeit einander proportional. Eine Folge dieser Zusammenhänge ist, daß sowohl eine unvollständige Sättigung der Kaliumcarbonatlösung als auch die Anwendung eines zu großen oder zu kleinen Volumens davon die Absorptionsdauer verändert und daß ein Zusatz von 0,7 cm³ auf 1 cm³ der zu untersuchenden Lösung am günstigsten ist. Von *Fremdstoffen* kann z. B. die zur Harnstoffbestimmung erforderliche Ureaselösung den Ammoniakteildruck und damit die Absorptions-

geschwindigkeit erniedrigen [CONWAY (a); s. auch GIBBS und KIRK, S. 308]. Ähnlich wirkt die Anwesenheit von Glucose (CONWAY und BYRNE). — Die Bildung von Tau am Deckel des Diffusionsgefäßes, nachdem man dieses aus dem Heizschrank genommen hat, ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

IV. Apparatur. Bei der *titrimetrischen* (nicht dagegen bei der colorimetrischen) Bestimmung des in die Säure diffundierten Ammoniaks ist eine *sorgfältige Reinigung der inneren Zelle* in bezug auf Säure und Alkali Voraussetzung zur Erzielung der angegebenen Genauigkeit, vor allem, wenn es sich um weniger als 0,014 mg Ammoniak handelt. Das Diffusionsgefäß wird nach Gebrauch am besten erst mit kaltem, dann mit fließendem heißen Wasser gründlich ausgespült. Nach wiederholtem Auswaschen mit destilliertem Wasser schüttelt man dessen Reste ab bzw. läßt sie an der Luft verdunsten. Von Zeit zu Zeit füllt man die Gefäße mit sehr schwacher (etwa 0,001 n) etwas Mischindicator enthaltender Säure, um sich zu vergewissern, daß keine Spur Alkali in der inneren Zelle ist. Die Gefäße brauchen bei der Verwendung nicht vollständig trocken zu sein, es sollen jedoch möglichst alle Wassertropfen von der Wand der inneren Zelle mit Fließpapier beseitigt werden. Für die Bestimmung kleinster Ammoniakmengen nach dem abgekürzten Verfahren (s. S. 310) hat sich noch ein Nachspülen des Gefäßes mit Alkohol und Äther mit anschließendem Istündigen Stehenlassen mit etwa 0,005 n Schwefelsäure und Nachspülen mit Leitungswasser und destilliertem Wasser als notwendig erwiesen, bevor das Gefäß lufttrocken zur Verwendung kommt. (Über Nacht soll ein so gereinigtes Gefäß mit destilliertem Wasser gefüllt werden.)

Das zum Dichten des Deckels benötigte *Schmiermittel* soll bei sehr kleinen Ammoniakmengen durch Zusammenschmelzen von 40 bis 50 g Paraffin vom Schmelzpunkt 49° mit 80 cm³ reinem flüssigen Paraffin hergestellt werden. Für größere Ammoniakmengen kann auch eine Mischung aus 3 Teilen Vaseline und 1 Teil Paraffinwachs (Schmelzpunkt 55°) verwendet werden. Vaseline enthält eine Spur Ammoniak und ist im übrigen bei einer Temperatur von 38° zu weich.

Bei *Änderung der Größenverhältnisse der Apparatur* wächst bis zu einem gewissen Grade die Absorptionsgeschwindigkeit mit wachsenden Oberflächen der Lösungen in der inneren und äußeren Zelle, also mit wachsendem Durchmesser der Zellen. Bei Gebrauch eines größeren Gefäßes kann außerdem die Ammoniakbestimmung noch in 5 bis 10 cm³ der zu untersuchenden Lösung ausgeführt werden. Davon machen BANDEMER und SCHAIBLE bei der Ammoniakbestimmung in Eiern Gebrauch. Sind die Durchmesser der Zellen doppelt so groß wie bei dem oben beschriebenen Gefäß (s. S. 308), so kann z. B. das Ammoniak aus 10 cm³ bei 38° innerhalb etwa 1 Std. bis zu 99,5% absorbiert werden, wenn man festes Kaliumcarbonat zum Alkalisieren verwendet (CONWAY und BYRNE). Hinsichtlich der *Verkleinerung der Apparatur für die Tropfenanalyse* vgl. die Arbeitsweise von GIBBS und KIRK, Bem. Vb.

V. Abänderungen der Arbeitsweise. a) Mit nur sehr geringen Abänderungen hat BORSOOK die Methode von CONWAY und BYRNE übernommen: In Ermangelung eines Glasgefäßes verwendet er ein mit Glasplatte verschließbares *Diffusionsgefäß aus glasiertem Porzellan* von gleicher Form. Dieses erfordert jedoch eine umständlichere Reinigung zwecks vollständiger Beseitigung der Vaseline. Recht zweckmäßig ist offenbar der von ihm vorgeschlagene Zusatz von ein wenig Phenolrot zu der Lösung in der äußeren Zelle als Indicator für die gleichmäßige Vermischung der Lösungen. Nach einer Diffusionsdauer von 1 Std. (bei 38°) bestimmt er das Ammoniak *colorimetrisch mit Phenolat und Hypochlorit* (s. S. 373 f.). Zum Alkalisieren verwendet er eine kaliumchloridhaltige, gesättigte Kaliumcarbonatlösung.

b) GIBBS und KIRK haben die Methode von CONWAY und BYRNE auf die Maßstäbe der Tropfenanalyse übertragen, da sie gegenüber der Destillationsmethode (s. KIRK, S. 306 f.) gewisse technische Vorteile bietet und etwas zuverlässiger ist.

Ihr *Diffusionsgefäß* ist leicht aus einem Glasrohr von etwa 32 mm äußerem Durchmesser herzustellen, indem man das eine Ende des Rohres in Form eines Reagensglasbodens zuschmelzt, den Boden dann etwas einzieht und in die Mitte der so erhaltenen Erhöhung mittels kleiner Flamme eine kleine Schale einbläst. Das Rohr wird dann abgeschnitten und der Rand abgeschliffen, um die Zelle mit einer eingefetteten Glasplatte verschließen zu können. In das innere Schälchen des gut gereinigten und getrockneten Gefäßes kommt ein sorgfältig abgemessener, kleiner Tropfen von 0,05 n Salzsäure (0,025 bis 0,050 cm³); die verwendete Capillarpipette ist 2mal mit Wasser nachzuspülen. In den äußeren Raum gibt man auf die eine Seite des Gefäßes einen Tropfen gesättigte Kaliumcarbonatlösung (etwa 0,1 cm³) und auf die entgegengesetzte Seite einen der zu untersuchenden Lösung (die Tropfen sollen sich nicht freiwillig auf der Oberfläche ausbreiten, nötigenfalls ist eine Spur Vaseline zu Hilfe zu nehmen). Das Gefäß wird im Heizschrank auf 35 bis 50° (meist auf 37°) erwärmt und dicht mit der Glasplatte verschlossen. Dann erst werden die Lösungen im äußeren Raum durch Neigen und sanftes Schlagen des Gefäßes sorgfältig miteinander vermischt. Nach 2stündigem Stehen im Heizschrank wird der Säureüberschuß in dem inneren Schälchen unter Zuhilfenahme eines besonderen elektromagnetischen Rührers mit 0,05 n Natronlauge, die mit einer geeigneten Capillarbürette abgemessen wird, titriert (Methylrot als Indicator). Danach ist der entsprechende Versuch mit Wasser anstatt der Ammoniaklösung auszuführen. Näheres über Meßgeräte u. dgl. s. bei KIRK (a).

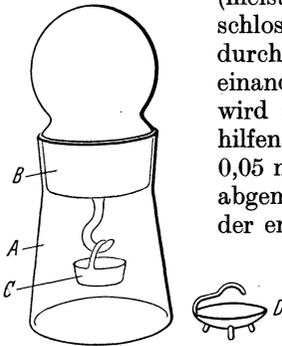


Abb. 21.

Bei Versuchen mit reiner Ammoniumsulfat- und Harnstofflösung ebenso wie bei der direkten Bestimmung von Harnstoff im Blut haben GIBBS und KIRK bei etwa 1,5 bis 8 γ Stickstoff eine mittlere Genauigkeit von 1% bei einem größten Fehler von 3% erreichen können. Die Methode ist in dieser Weise *nicht nach einem KJELDAHL-Aufschluß anwendbar* (s. BENTLEY und KIRK, Bem. VI a).

VI. Andere Ausführungsformen der Diffusionsmethode. a) Unter den sonstigen Ausführungsformen der Mikrodiffusionsmethode ist vor allem auf diejenige von BENTLEY und KIRK hinzuweisen, die zur *Bestimmung von Ammoniak im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß in den Maßstäben der Tropfenanalyse* ausgearbeitet worden ist. Infolge des nach dem KJELDAHL-Aufschluß durch die notwendige Verdünnung und den Zusatz von Lauge vorliegenden größeren Volumens hat sich hier ein Diffusionsgefäß von der in Abb. 21 wiedergegebenen Form als zweckmäßiger erwiesen als das oben beschriebene. Es besteht aus einem kleinen einem ERLLENMEYER-Kölbchen ähnlichen Gefäß von 45 mm Höhe, dessen eingeschliffener Stopfen einen Durchmesser von 25 mm hat. An dem Stopfen befindet sich ein Glashaken, an dem eine kleine Schale von 12 mm Durchmesser und etwa 5 mm Tiefe aufgehängt werden kann. Die Schale dient zur Aufnahme einer genau gemessenen Menge verdünnter Säure (verwendet wird 0,025 n Schwefelsäure in etwa 100%igem Überschuß über die dem Ammoniak entsprechende Menge). Ein ähnliches Schälchen mit drei kleinen Glasfüßchen dient zur Aufnahme der erforderlichen Menge 50%iger oder gesättigter Natronlauge. Die zu untersuchende Substanz, die 1 bis 10 γ Stickstoff enthalten soll, wird nach dem Aufschluß in das Diffusionsgefäß übergespült, nachdem man das reine trockene Gefäß in etwa 1 cm Höhe über dem Boden mit einem mit der starken Natronlauge befeuchteten, um einen Glasstab gewickelten Wattebausch ausgewischt hat. (Der Laugering dient zum Schutz gegen das Hochkriechen von konzentrierter Säure.) Das Gesamtvolumen der Lösung soll 1,5 cm³ nicht überschreiten. Man stellt dann das Schälchen mit Lauge in die Lösung, gibt die Säure in das hängende Schälchen, taucht das Kölbchen kurze Zeit in

ein Wasserbad von etwa 90 bis 100° und setzt den mit Hahnfett bestrichenen Stopfen auf. Der durch Einstellen in kaltes Wasser erzeugte geringe Unterdruck bewirkt einen dichten Verschluss des Kolbens. Durch vorsichtiges Kippen wird dann die Lauge zu der *ausgekühlten* Lösung gegeben und mit dieser vermischt. Während des anschließenden 2stündigen Stehens bei etwa 50° diffundiert das Ammoniak vollständig in die Säure, deren Überschuss danach mit 0,025 n Natronlauge zurücktitriert wird. Bei der Berechnung des Ergebnisses ist auch hier der mit stickstofffreier Substanz ausgeführte *Blindversuch* zu berücksichtigen. Hinsichtlich der erforderlichen Meßgeräte u. dgl. muß auf die Originalarbeit bzw. auf KIRK (a), (b) verwiesen werden.

Die *Prüfung* dieser Diffusionsmethode mit etwa 5 γ Stickstoff enthaltenden, reinen Ammoniumsulfatlösungen hat *einen größten Fehler* von $\pm 0,8\%$ ergeben; gleiche Versuche unter Einbeziehung des KJELDAHL-Aufschlusses zeigen eine Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$. Mit reinen organischen Stickstoffverbindungen steigt der Fehler bei 1 bis 2 γ Stickstoff auf einige Prozente, für größere Mengen bis zu etwa 9 γ beträgt er im Mittel 1%.

Eine derjenigen von BENTLEY und KIRK im wesentlichen gleiche Diffusionsmethode verwenden RAPPAPORT und GUTMAN für die Bestimmung von etwa 0,02 bis 0,04 mg Harnstoffstickstoff im Blut. Zur Ammoniakbestimmung ziehen sie dabei die *jodometrische Titration* mit Hilfe von Hypobromit der acidimetrischen Titration vor. Sie haben mit reinem Ammoniumsulfat für 0,1 bis 0,4 mg Stickstoff eine Genauigkeit von 1% erzielt.

b) LINDERSTRØM-LANG und HOLTER (c) bestimmen geringe Ammoniakmengen in sehr kleinen Flüssigkeitsmengen unter Verwendung kleiner Raummengen verhältnismäßig konzentrierter Maßlösungen; sie arbeiten also unter ähnlichen Bedingungen wie GIBBS und KIRK.

Das *Diffusionsgefäß* von LINDERSTRØM-LANG und HOLTER ist ein kleines (gut gereinigtes) Röhrchen von 25 mm Länge, 3,8 mm innerem und 6 mm äußerem Durchmesser; die Innenwand ist mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen. In das Gläschen kommen höchstens 14 mm³ der zu untersuchenden Lösung und daneben, während das Röhrchen waagrecht gehalten wird, etwa 7 mm³ 2 n Natronlauge. Dann wird sofort in einem Abstand von etwa 5 mm vom Rand des Röhrchens eine Wasserhaut von 35 mm³ kohlenstofffreiem Wasser gespannt, um jeden Ammoniakverlust während des beim Aufrichten des Röhrchens eintretenden Vermischens der Lösungen zu verhindern. Auf die Wasserhaut gibt man 7 mm³ Salzsäure von einer der Ammoniakmenge entsprechenden Konzentration (s. unten), die bereits Bromkresolpurpur als Indikator enthält, und vermischt dann Ammoniaklösung und Natronlauge vollständig mit Hilfe eines besonderen elektromagnetischen Rührers. Nachdem das mit einer Capillare verschlossene Gefäß 2 $\frac{1}{2}$ Std. (höchstens 5 Std.) in einem Thermostaten von 40° gestanden hat, wird der Säureüberschuss in dem Häutchen unter Zuhilfenahme eines kleinen elektromagnetischen Rührers mit einer geeigneten alkalischen Maßlösung zurücktitriert. Stets ist ein blinder Versuch mit kohlenstofffreiem Wasser anstatt mit der Ammoniaklösung anzuschließen.

Die größte auf diese Weise bestimmte Ammoniakmenge beträgt 28 γ Stickstoff. Für 2,8 bis 28 γ Stickstoff wird 0,3 n Salzsäure vorgelegt und der Überschuss mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert. Der Titrationsfehler liegt unter diesen Verhältnissen zwischen 1% und 0,1%. Für *weniger als 2,8 γ Stickstoff* sind 0,03 n Salzsäure und 0,01 n Natriumboratlösung anzuwenden; der zugehörige Titrationsfehler wird zu 0,2% angegeben. Näheres über die Titration s. S. 329f.

Eine derartige Bestimmungsmethode verlangt naturgemäß ganz besondere Sorgfalt, vor allem hinsichtlich der Abmessung der kleinen Raummengen, des Einstellens der Lösung und der Festlegung des Titrationsendpunktes. Bezüglich dieser Feinheiten der Ausführung muß auf die Veröffentlichungen von LINDERSTRØM-LANG und HOLTER verwiesen werden.

c) Eine weitere Apparatur für die Diffusionsmethode gibt FLEURY an, während FOLIN (c) eine *Vereinigung der Durchlüftungsmethode mit der Diffusionsmethode* verwendet, indem er einen Luftstrom über die alkalische Lösung streichen läßt, der das herausdiffundierende Ammoniak in die vorgelegte Säure überführt. Diese Arbeitsweise hat sich ihm bei *stark schäumenden Lösungen* als der Durchlüftungsmethode überlegen erwiesen. Voraussetzung für eine hinreichend kurze Versuchsdauer ist auch hier, daß die Oberfläche der alkalischen Lösung im Verhältnis zu deren Volumen recht groß ist.

Literatur.

- ABDERHALDEN, E. u. A. FODOR: H. 98, 190 (1916/17). — ADLER, L.: Z. ges. Brauw. 39, 162, 169 (1916); durch C. 87 II, 601 (1916). — ALLEN, W. F.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 239 (1931). — ALTEN, F., B. WANDROWSKY u. E. KNIPPENBERG: Bodenkunde Pflanzenernähr. 2 (47), 120 (1936/37). — ANDERSEN, A. C. u. G. N. JENSEN: (a) Fr. 67, 427 (1925/26); (b) 83, 114 (1931).
- BACH, D.: Bl. Sci. pharmacol. 39, 607 (1932). — BALACHOWSKI, S. u. B. BRUNS: Bio. Z. 256, 292 (1932). — BALDERSTON, L.: J. Am. Leather Chem. 22, 261 (1927); durch C. 98 II, 1653 (1927). — BANDEMER, S. L. u. PH. J. SCHAIBLE: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 201 (1936). — BANG, I.: Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 2. Aufl. München 1920; durch GERNGROSS und SCHAEFER a. a. O. — BANG, I. u. G. BLIX: Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 7. Aufl. München 1927. — BANG, I. u. K. O. LARSSON: Bio. Z. 51, 193 (1913). — BARNETT, G. D.: J. biol. Chem. 29, 459 (1917). — BAYER, A.: Ch. Z. 27, 809 (1903). — BENTLEY, G. T. u. P. L. KIRK: Mikrochemie 21, 260 (1937). — BERL, E.: BERL-LUNGE, Bd. 1, S. 301. Berlin 1931. — BERNARD, E.: (a) Angew. Ch. 27, 664 (1914); (b) L. V. St. 86, 331 (1915). — BODNÁR, J. u. L. BARTA: Bio. Z. 233, 311 (1931). — BODNÁR, J., VITÉZ L. NAGY u. L. BARTA: Bio. Z. 268, 174 (1934). — BORSOOK, H.: J. biol. Chem. 110, 481 (1935). — BOSSHARD, E.: Fr. 22, 329 (1883). — BOUSSINGAULT, J. B.: J. pr. 51, 281 (1850). — BRITTON, H. T. S.: Hydrogen Ions. London 1932.
- CLARK, E. P. u. J. B. COLLIP: J. biol. Chem. 67, 621 (1926). — CONWAY, E. J.: (a) Biochem. J. 27, 430 (1933); (b) 28, 283 (1934); (c) 29, 2755 (1935). — CONWAY, E. J. u. A. BYRNE: Biochem. J. 27, 419 (1933). — COX, G. J., F. BRIGGS u. L. HUDSON: J. Labor. clin. Med. 14, 159 (1928); durch C. 100 I, 931 (1929). — CUTHILL, R. u. J. JACKSON: J. Soc. chem. Ind. 53, 354 T (1934).
- DAVIDSON, J. u. A. KRASNITZ: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 315 (1934). — DAVIS, R. O. E.: Am. Soc. 31, 556 (1909). — DAVISSON, B. S., E. R. ALLEN u. B. M. STUBBLEFIELD: Ind. eng. Chem. 8, 896 (1916). — DILLINGHAM, F. L.: Am. Soc. 36, 1310 (1914). — DURIG, A.: Bio. Z. 4, 65 (1907); durch C. 78 I, 1752 (1907).
- EDER, J. M.: Fr. 16, 265 (1877). — EISNER, A. u. E. C. WAGNER: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 473 (1934). — ESAT, I.: Z. allg. türk. Chemiker-Ver. 2, 139 (1936); durch C. 108 I, 3525 (1937). — ESILMAN, A.: Chem. N. 31, 15 (1875).
- FALK, K. G. u. K. SUGIURA: Am. Soc. 38, 916 (1916); durch C. 87 II, 843 (1916). — FAW-SITT, CH. E.: Ph. Ch. 41, 601 (1902). — FIFE, J. M.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 316 (1936). — FLEURY, P.: J. Pharm. Chim. [8] 20, 319 (1934); durch C. 105 II, 3997 (1934) u. Chem. Abstr. 29, 2568 (1935). — FOLIN, O.: (a) H. 37, 161 (1902/03); (b) J. biol. Chem. 11, 507 (1912); (c) 97, 141 (1932). — FOLIN, O. u. W. DENIS: (a) J. biol. Chem. 11, 527 (1912); (b) 26, 474 (1916). — FOLIN, O. u. CH. J. FARMER: J. biol. Chem. 11, 493 (1912). — FOLIN, O. u. A. B. MACALLUM: J. biol. Chem. 11, 523 (1912). — FOLIN, O. u. A. SVEDBERG: J. biol. Chem. 88, 77 (1930). — FOLIN, O. u. L. E. WRIGHT: J. biol. Chem. 38, 461 (1919); durch C. 91 IV, 519 (1920). — FOLIN, O. u. H. WU: J. biol. Chem. 38, 81 (1919). — FRESSENIUS, C. R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. 1. Braunschweig 1875. — FRESSENIUS, R.: Fr. 114, 275 (1938). — FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 204. Leipzig u. Wien 1933. — FROIDEVAUX, J.: (a) C. r. 174, 1238 (1922); (b) 177, 1043 (1923); (c) Ann. Falsific. 17, 72 (1924). — FROIDEVAUX, J. u. H. VANDENBERGHE: Ann. Chim. anal. 26, 146 (1921). — FUCHS, H. J.: Mikrochemie 8, 159 (1930). — FUCHS, W. u. F. NISSEL: B. 60, 209 (1927).
- GERDEL, R. W.: Plant Physiol. 7, 517 (1932). — GERNGROSS, O. u. W. E. SCHAEFER: Angew. Ch. 36, 391 (1923). — GIBBS, G. E. u. P. L. KIRK: Mikrochemie 16, 25 (1934/35). — GILL, F. W., F. G. ALLISON u. H. S. GRINDLEY: Am. Soc. 31, 1078 (1909). — GILL, F. W. u. H. S. GRINDLEY: Am. Soc. 31, 1249 (1909). — GMELIN: Gm., System-Nummer 23: Ammonium. — GOTTLIEB, E.: Bio. Z. 194, 151 (1928). — GRÜNHUT, L.: Z. Lebensm. 37, 304 (1919).
- HAAS, J.: Chem. Obzor 10, 44 (1935); durch C. 106 II, 2269 (1935). — HAHN, A. u. E. KOOTZ: Bio. Z. 105, 220 (1920); durch C. 91 IV, 240 (1920). — HANAK, A.: Ch. Fabr. 9, 182 (1936). — HANSEN, A.: Fr. 111, 183 (1937). — HARTLEY, O.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6,

249 (1934). — HENDRICKSON, N. u. G. C. SWAN: *Ind. eng. Chem.* **10**, 614 (1918). — HINSBERG, K.: *Klin. Wchschr.* **14**, 792 (1935). — HOFF-JØRGENSEN, E.: *Kem. Maanedsl. nord. Handelsbl. kem. Ind.* **17**, 157 (1936); durch C. **108 I**, 4272 (1937). — HOPPE-SEYLER, F. A.: *Mikrochemie* **10**, 446 (1931/32).

JØRGENSEN, H.: *Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. 34: Die Bestimmungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (pH)*. Dresden u. Leipzig 1935.

KEMMERER, G. u. L. T. HALLETT: *Ind. eng. Chem.* **19**, 1295 (1927). — KEYSSNER, E. u. K. TAUBÖCK: *Handb. Pflanzenanal.* **4**, 3; III, 2. S. 1368. Wien 1933. — KIRK, P. L.: (a) *Mikrochemie* **14**, 1 (1933/34); (b) **16**, 13 (1934/35); (c) *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **8**, 223 (1936). — KJELDAHL, J.: *Fr.* **22**, 366 (1883). — KLINGER, P. u. W. KOCH: *Arch. Eisenhüttenw.* **10**, 463 (1937) u. *Techn. Mitt. Krupp* **5**, 61 (1937). — KNUBLAUCH, O.: *Fr.* **21**, 161 (1882). — KOBER, P. A.: (a) *Am. Soc.* **30**, 1131 (1908); (b) **32**, 689 (1910). — KOBER, P. A. u. S. S. GRAVES: *Am. Soc.* **35**, 1594 (1913). — KOLTHOFF, I. M.: *Säure-Basen-Indicatoren*, 4. Aufl. Berlin 1932. — KOTLJAR, J. CH.: *Fr.* **100**, 104 (1935). — KREUSLER, U. u. O. HENZOLD: *B.* **17**, 34 (1884). — KRIEBLE, V. K. u. J. G. McNALLY: *Am. Soc.* **51**, 3368 (1929). — KÜHNEL HAGEN, S.: *Fr.* **83**, 164 (1931). — KÜRSCNER, K. u. K. SCHARRER: *Fr.* **68**, 1 (1926). — KUISEL, H. F.: *Helv.* **18**, 178 (1935).

LEPPER, W.: *Fr.* **91**, 15 (1932). — LINDERSTRØM-LANG, K. u. H. HOLTER: (a) *C. r. Carlsberg* **19**, Heft 4 (1932); (b) **19**, Heft 14 (1933); (c) **19**, Heft 20 (1933); übersetzt in *H.* **220**, 5 (1933). — LIPS, A. C. M.: *Nederl. Tijdschr. Geneesk.* **81**, 175 (1937); durch C. **108 I**, 2417 (1937). — LÜHRIG, H.: *P. C. H.* **62**, 437 (1921). — LUNDIN, H., J. ELLBURG u. H. RIEHM: *Fr.* **102**, 161 (1935).

MÄRCKER, M.: *Fr.* **10**, 277 (1871). — MARKLEY, K. S. u. R. M. HANN: *J. Assoc. offic. agric. Chem.* **8**, 455, 464 (1925); durch *Gm.*, a. a. O. — MEEKER, E. W. u. E. C. WAGNER: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **5**, 396 (1935). — MELDRUM, W. B., R. MELAMPY u. W. D. MYERS: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **6**, 63 (1934). — MIKA, J.: *Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität Sopron* **7**, 92 (1935). — MILLER, H. S.: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **8**, 50 (1936).

NAUMANN, A. u. A. RÜCKER: *J. pr. (N. F.)* **74**, 249 (1906). — NEUBAUER, C.: *J. pr.* **64**, 177 (1855). — NEUBAUER-HUPPERT: *Analyse des Harns*, 11. Aufl., 1. Hälfte. Wiesbaden 1910. — NICHOLS, M. ST. u. M. E. FOOTE: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **3**, 311 (1931). — NOYONS, E.: *Chem. Weekbl.* **34**, 76 (1937); durch C. **108 I**, 3528 (1937).

OKOLOW, F.: *Z. Lebensm.* **63**, 129 (1932).

PARNAS, J. K.: *Fr.* **114**, 261 (1938). — PARNAS, J. K. u. J. HELLER: *Bio. Z.* **152**, 1 (1924). — PARNAS, J. K. u. A. KLISIECKI: *Bio. Z.* **173**, 224 (1926). — PARNAS, J. K. u. W. MOZŁOWSKI: *Bio. Z.* **184**, 399 (1927). — PARNAS, J. K. u. R. WAGNER: *Bio. Z.* **125**, 253 (1921); durch F. PREGL a. a. O., 2. Aufl. — PENNINGTON, M. E. u. A. D. GREENLEE: *Am. Soc.* **32**, 561 (1910). — PIETERS, H. A. J. u. M. J. MANNENS: *Chem. Weekbl.* **29**, 573 (1932). — PILCH, E.: *M.* **32**, 21 (1911). — PINCUSSEN, L.: (a) *Bio. Z.* **229**, 233 (1930); (b) *Mikromethodik*, 5. Aufl. Leipzig 1930. — POLONOVSKI, M. u. P. BOULANGER: *Bl. Soc. Chim. biol.* **17**, 944 (1935); durch C. **107 II**, 1982 (1936). — PREGL, F.: *Die quantitative organische Mikroanalyse*. 1. Aufl. Berlin 1917; 2. Aufl. 1923; 3. Aufl. 1930. — PREGL, F. u. H. RÖTH: *Die quantitative organische Mikroanalyse*, 4. Aufl. Berlin 1935. — PREISS, W.: *Z. Lebensm.* **72**, 189 (1936). — PRINCE, A. L.: (a) *J. Assoc. offic. agric. Chem.* **13**, 208 (1930); durch *Chem. Abstr.* **24**, 3590 (1930); (b) *J. Assoc. offic. agric. Chem.* **14**, 196 (1931); durch *Chem. Abstr.* **25**, 4961 (1931); (c) *J. Assoc. offic. agric. Chem.* **15**, 267 (1932); durch *Chem. Abstr.* **26**, 4404 (1932); (d) *J. Assoc. offic. agric. Chem.* **16**, 217 (1933); durch *Chem. Abstr.* **27**, 3550 (1933). — PRJANISCHNIKOW, D. N. u. A. A. SCHMUCK: *Handb. Pflanzenanal.* **2**, 1; I. S. 88. Wien 1932. — PROSKAUER, B. u. M. ZÜLZER: *Z. Hygiene* **7**, 186 (1889). — PUCHER, G. W., H. B. VICKERY u. C. S. LEAVENWORTH: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **7**, 152 (1935). — PUGH, C. E. M. u. J. H. QUASTEL: *Biochem. J.* **31**, 282 (1937); durch C. **108 II**, 1627 (1937).

RAPPAPORT, F. u. M. GUTMAN: *Klin. Wchschr.* **14**, 1325 (1935). — REINITZER, B.: *Angew. Ch.* **7**, 573 (1894). — REITMAIR, O. u. A. STUTZER: *Repert. anal. Chem.* **5**, 232 (1885). — RÜDORFF: *Pogg. Ann.* **149**, 379 (1873).

SCALES, F. M. u. A. P. HARRISON: *Ind. eng. Chem.* **12**, 350 (1920). — SCHENITZKY, CH.: *Bio. Z.* **76**, 177 (1916); durch C. **87 II**, 843 (1916). — SCHLENKER, F. S.: *Plant Physiol.* **7**, 685 (1932). — SCHLOESING, TH.: (a) *J. pr.* **52**, 372 (1851); (b) *C. r.* **103**, 227 (1886). — SCHÖNWALD, H. u. K. BARELT: *Wechschr. Brauerei* **21**, 793 (1904); durch C. **76 I**, 47 (1905). — SCHULEK, E. u. G. VASTAGH: *Fr.* **92**, 352 (1933). — SCHULZE, E.: *Fr.* **21**, 1 (1882). — SCHULZE, F.: *C.* **32** (N. F. **6**), 833 (1861). — SCOTT, J. E. u. E. S. WEST: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **9**, 50 (1937). — SEBELIEN, J., A. BRYNILDSEN u. O. HAAVARDSHOLM: *Ch. Z.* **33**, 795 (1909). — SIEWERT, M.: *A.* **125**, 293 (1863). — ŠKRAMOVSKÝ, ST.: *Časopis českoslov. Lékárn.* **14**, 249 (1934); durch C. **106 I**, 933 (1935). — SLYKE, D. D. VAN u. G. E. CULLEN: *J. biol. Chem.* **19**, 211 (1914); durch C. **86 I**, 1094 (1915). — SLYKE, D. D. VAN, G. ZACHARIAS u. G. E. CULLEN: *Dtsch. med. Wchschr.* **40**, 1219 (1914); durch C. **86 I**, 1094 (1915). — SPEIRS, J. u. W. J. MITCHELL: *J. Inst. Brew.* **42**, 247 (1936); durch C. **107 II**, 1394 (1936). — SNELL, F. D.:

Chemist-Analyst 1925, Nr 45, 21; durch C. 98 I, 144 (1927). — SPLITTGERBER, A. u. E. NOLTE: E. ABDERHALDEN'S Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15: Untersuchungen des Wassers. Berlin u. Wien 1931. — STOVER, N. M. u. R. B. SANDIN: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 240 (1931).

TÄUFEL, K. u. C. WAGNER: Angew. Ch. 41, 285 (1928). — TELETOW, J. S., S. P. FARASCHJAN u. W. I. TICHONENKO: Betriebslab. 4, 1194 (1935); durch Fr. 110, 59 (1937). — TEORELL, T.: Bio. Z. 248, 246 (1932). — THOMAS, A. W. u. M. A. VAN HAUWAERT: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 338 (1934). — TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl. Halle 1932. — TILLMANS, J., A. SPLITTGERBER u. H. RIFFART: Z. Lebensm. 27, 59 (1914).

UMBREIT, W. W. u. V. S. BOND: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 276 (1936).

VICKERY, H. B. u. G. W. PUCHER: J. biol. Chem. 83, 1 (1929). — VIGREUX, H.: Ann. Falsific. 11, 385 (1918); durch Fr. 79, 295 (1930).

WATSON, F. J.: Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) 33, 799 (1933); durch C. 106 II, 3269 (1935). — WATSON, TH. u. H. L. WHITE: J. biol. Chem. 45, 465 (1920/21). — WEAKLEY jun., C. E.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 367 (1936). — WEMPE, G.: Angew. Ch. 27, 624 (1914). — WESTON, F. E. u. H. R. ELLIS: Chem. N. 100, 50 (1909). — WICK, R. M.: Bur. Stand. J. Res. 7, 913 (1931). — WIESSMANN, H.: L. V. St. 91, 347 (1918). — WILLIAMS jun., E. F. u. TH. P. NASH jun.: J. biol. Chem. 100, 737 (1933). — WINKLER, L. W.: (a) Angew. Ch. 26, 231 (1913); (b) 27, 630 (1914).

YEE, J. Y. u. R. O. E. DAVIS: (a) Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 7, 259 (1935); (b) J. Assoc. offic. agric. Chem. 20, 104 (1937); durch C. 108 II, 461 (1937). — YOVANOVITCH, A.: (a) C. r. Soc. Biol. 92, 520 (1925); durch C. 96 I, 2586 (1925); (b) Bl. Soc. Chim. biol. 7, 665 (1925); durch C. 96 II, 2180 (1925).

§ 2. Abtrennung des Ammonium-Ions nach der Permutitmethode.

Während alle bisher besprochenen Methoden zur Entfernung des Ammoniums aus in verschiedenster Weise zusammengesetzten Lösungen darauf beruhen, daß das Ammonium-Ion in alkalischer Lösung in Ammoniak übergeht und dieses als Gas leicht aus der Lösung entfernt werden kann, *wird durch Ausschütteln mit Natriumpermutit das Ammonium-Ion unmittelbar aus neutraler oder schwach saurer Lösung dadurch beseitigt, daß es an die Stelle des Natrium-Ions im Permutit tritt und dafür das Natrium-Ion in die Lösung übergeht. Bereits beim Schütteln des mit Wasser ausgewaschenen Permutites mit Natronlauge wird Ammonium-Ion wieder gegen Natrium-Ion ausgetauscht*; das Ammonium-Ion geht also in die Lösung und kann in dieser entweder unmittelbar mit NESSLERS Reagens colorimetrisch bestimmt oder auf übliche Weise als Ammoniak abdestilliert werden. Der Vorteil der Methode liegt, abgesehen von der Einfachheit der Ausführung, darin, daß *kein Alkalizusatz, also keine wesentliche Änderung der Zusammensetzung der Ausgangslösung für die Abtrennung des Ammoniaks notwendig* ist. Dies kann besonders bei physiologischen Untersuchungen von Bedeutung sein.

Die Methode ist von FOLIN und BELL (1917) vorgeschlagen und ausgearbeitet worden. Ihre Anwendbarkeit, insbesondere zur tier- und pflanzenphysiologischen Analyse, ist danach wiederholt geprüft und bestätigt worden; besonders zu nennen sind die Arbeiten von VICKERY und PUCHER und von KLEIN und TAUBÖCK. Hinsichtlich weiterer Literaturstellen vgl. das Literaturverzeichnis.

Arbeitsvorschrift. 2 bis 3 g des Permutitpulvers („Natriumpermutit nach FOLIN“; vgl. Bem. II) werden mit 5 cm³ ammoniakfreiem destillierten Wasser in einen 100 oder 200 cm³-Meßkolben gegeben. Dazu fügt man die zu untersuchende Lösung, die etwa 0,1 bis 1,5 mg Ammoniakstickstoff enthalten soll. Das Gesamtvolumen soll danach etwa 10 bis 20 cm³ betragen. Besitzt die zu prüfende Lösung einen stärkeren Salzgehalt, so verwendet man zweckmäßig ein kleineres Volumen der Probe und verdünnt nötigenfalls mit einer geeigneten Menge Wasser; denn höhere Salzkonzentrationen sind der quantitativen Aufnahme des Ammoniums durch den Permutit hinderlich (s. Bem. III). Nach 5 Min. langem, ruhigem, gleichmäßigem Schütteln der Lösung spült man die Wand des Kolbens mit etwa 40 cm³ Wasser ab, schüttelt nochmals um, läßt das Pulver sich am Boden absetzen und gießt die überstehende Lösung ab. Der Permutit wird danach zwecks Auswaschens

der Lösungsreste mit 50 cm³ Wasser ausgeschüttelt; dieses wird wieder abgegossen und nötigenfalls das Auswaschen wiederholt.

Man bestimmt dann das Ammoniak unmittelbar, indem man für je 100 cm³ Endvolumen 5 cm³ Wasser und 1 cm³ 10%ige Natronlauge¹ in den Kolben gibt, nach 3 Min. langem Umschütteln weitere 65 cm³ ammoniakfreies Wasser zufügt und unter beständigem Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung mit 10 cm³ eines nach der Vorschrift von FOLIN und WU (s. S. 370) bereiteten NESSLERSchen Reagenses versetzt. Nachdem man den Kolben bis zur Marke mit Wasser gefüllt hat, vergleicht man die Farbe der gut durchgemischten Lösung mit der einer Lösung bekannten Ammoniakgehaltes, die auf gleiche Weise hergestellt worden ist; man behandelt sie zweckmäßig auch in gleicher Weise mit Permutit (VICKERY und PUCHER, s. S. 319, Bem. Vb).

Hinsichtlich einer nach dem Ausschütteln notwendigen *Destillation* vgl. KLEIN und TAUBÖCK, Bem. I u. V.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Ammoniakstickstoffmengen von 0,1 bis 1,5 mg können auf diese Weise mit einer *Genauigkeit von einigen Hundertstelmilligrammen* entsprechend einem Fehler von etwa 3 bis 5% bestimmt werden. Mit reinen Ammoniumsallösungen sind etwas geringere Abweichungen (von etwa 1%) zwischen gegebenen und gefundenen Werten erhalten worden (VICKERY und PUCHER; URBACH). Übereinstimmend damit hat BORSOOK festgestellt, daß weniger als 0,1 mg Ammoniak auf 100 cm³ Lösung beim Ausschütteln mit Permutit zurückbleibt. Bei höheren Anforderungen an die Genauigkeit muß dieser Rest durch Kontrollversuche ermittelt werden.

Die Arbeitsweise ist unmittelbar anwendbar unter der Voraussetzung, daß weder Stoffe zugegen sind, die den vollständigen Ionenaustausch hindern (s. Bem. III), noch solche, die vom Permutit mit aufgenommen werden und die colorimetrische Bestimmung stören (s. Bem. IV). Diese Voraussetzungen sind erfüllt bei der *Ammoniakbestimmung im Harn*, wenn nicht mehr als 2 cm³ von diesem in etwa 10 cm³ Lösung vorliegen, und auch bei der Ammoniakbestimmung im Anschluß an die Hydrolyse von *Harnstoff* mit Urease (ELLINGHAUS). BURSTEIN und FRUM schütteln *Milch* unmittelbar mit Permutit aus. Bei der *Beseitigung von Ammoniak aus Pflanzenauszügen* veranlaßt die Anwesenheit zahlreicher Fremdstoffe bei ungenügender Verdünnung der Lösung leicht einen unvollständigen Austausch mit Permutit; es ist hier zum Teil notwendig, die Behandlung der Lösung mit Permutit ein zweites Mal oder sogar noch ein drittes Mal auszuführen (KLEIN und TAUBÖCK). Da überdies der Permutit außer dem Ammonium auch Farbstoffe aus der Lösung aufnimmt, die die colorimetrische Bestimmung beeinflussen, ist es in diesen Fällen sicherer, entweder in dem durch Destillation mit Magnesiumoxyd erhaltenen Destillat das Ammoniak nur von sonstigen flüchtigen Basen (s. S. 284 und 291) mittels Permutites zu trennen (VICKERY und PUCHER) oder den das Ammonium enthaltenden Permutit der Destillation (KLEIN und TAUBÖCK) bzw. dem Durchlüftungsverfahren (SCHLENKER) zu unterwerfen. Vgl. auch Bem. IV.

II. Der Natriumpermutit² wird verwendet in Form eines gereinigten, mäßig feinen, unlöslichen Pulvers, das keinen Staub und kein sonstiges trübendes Material an Wasser abgibt und sich in wenigen Sekunden aus einer Aufschlammung mit Wasser absetzt (s. auch KOLB). FOLIN und BELL arbeiten mit einem Pulver, das durch ein „60-Maschen-Sieb“ (mit 23 Maschen/cm) hindurchgeht, nicht aber durch ein „80-Maschen-Sieb“ (mit 31 Maschen/cm)*. (Nur für besondere Versuche mit Blut nimmt FOLIN ein noch feineres Pulver.) Vor der Verwendung ist der Permutit

¹ Die von FOLIN und BELL vorgeschriebene größere Laugemenge ist nur bedingt durch den Gebrauch des schwächer alkalischen Reagens von FOLIN und DENIS (s. S. 359, Tabelle 9).

² Zu beziehen durch die PERMUTIT AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin; die Bezeichnung „Permutit“ ist eine dieser Firma geschützte Wortmarke.

* Bei diesen Siebangaben bezieht sich die Maschenzahl auf 1 engl. Zoll, d. h. auf 2,54 cm.

mit ammoniumsalfreier 2%iger Essigsäure tüchtig durchzuschütteln und dann 2mal mit ammoniakfreiem Wasser nachzuwaschen. — Da der Permutit sich bei dem Ionenaustausch nicht wesentlich ändert, ist er nach dem Auswaschen mit ammoniakfreiem Wasser und dem angegebenen Nachwaschen mit Essigsäure (zur Beseitigung von Laugeresten) und Wasser wieder in gleicher Weise brauchbar. Er kann so für etwa 8 bis 10 Bestimmungen dienen; der dabei entstehende Staub wird beim Auswaschen abgeschlämmt. Hat man die Reste unter Leitungswasser aufbewahrt, so müssen sie vor dem Gebrauch zunächst mit Natronlauge von Ammonium befreit werden (FOLIN und BELL behandeln 1 Std. mit 60° warmer 1%iger Lösung). Infolge unzuweckmäßigen Arbeitens anhaftendes Amidoquecksilberjodid ist leicht mit etwas 2%iger Kaliumjodidlösung zu entfernen. — Der Permutit ist *lufttrocken* zu verwenden; er enthält dann etwa 20% Wasser. Der Verlust dieses Wassers beseitigt die Wirksamkeit des Pulvers, die schon durch Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 100° stark vermindert wird. Ein bei 100° getrocknetes Pulver wird durch 1- bis 2tägiges Liegen an der Luft wieder gebrauchsfähig. (FOLIN und BELL.) — Vgl. auch Bem. III.

Nach KEYSSNER und TAUBÖCK kann anstatt Permutit auch Doucil, ein synthetisches Natriumaluminiumsilicat ganz ähnlicher Zusammensetzung¹, benutzt werden.

III. Bedingungen für den Basenaustausch. Die Lösung soll *neutral oder schwach sauer* sein; bei BORSOOK hat sie den p_H-Wert 6; KEYSSNER und TAUBÖCK geben „kongosaure“ Reaktion an (der Umschlag von Kongorot liegt zwischen den p_H-Werten 3,0 und 5,2); SCHLENKER arbeitet mit den p_H-Werten 5,49 und 6,20. Die Versuche von VICKERY und PUCHER über den Einfluß freier Salzsäure auf die Ammoniumaufnahme aus reinen Ammoniumsalfösungen haben ergeben, daß 0,5 mg Ammoniakstickstoff aus einer Lösung, die 5 cm³ 0,1 n Salzsäure in etwa 20 cm³ enthält, mit einem mittleren Fehler von — 4 γ bestimmt werden können; die gleiche Menge 0,2 n Salzsäure vergrößert den Fehler auf — 20 γ; bei 5 cm³ 1,0 n Salzsäure beträgt er etwa — 50%. — Das bei dem Ionenaustausch sich einstellende Gleichgewicht ist außerdem abhängig von dem *Salzgehalt der Lösung*: Während 1 g Permutit aus reiner Ammoniumsalflösung, die 15 mg Ammoniakstickstoff enthält, bei mäßigem Schütteln innerhalb weniger Minuten eine etwa 13 mg Stickstoff entsprechende Menge Ammonium aufnimmt, nehmen 2 g Permutit in Anwesenheit von 100 mg Natriumchlorid nicht einmal eine 1 mg Stickstoff entsprechende Menge quantitativ auf; erst bei Verminderung der Natriumchloridmenge auf 20 bis 25 mg ist der Austausch praktisch vollständig. 0,5 mg Ammoniakstickstoff können von 50 mg Natriumchlorid mit 2 g Permutit quantitativ abgetrennt werden. (FOLIN und BELL.) Umgekehrt kann Ammonium-Ion mittels einer genügend konzentrierten Natriumchloridlösung aus dem Permutit freigemacht werden (vgl. auch WHITEHORN). Über den Einfluß von Natriumchlorid, Natriumsulfat bzw. Natriumdihydrophosphat in Anwesenheit von Harn hat YOUNGBURG noch Versuche gemacht.

Die *Geschwindigkeit, mit der das Ammonium durch Lauge freigemacht wird*, hängt wesentlich von der Qualität und der Feinheit des Permutites ab. FOLIN und BELL empfehlen, das Präparat daraufhin zu prüfen, wie lange ammoniumhaltiger Permutit mit Lauge und NESSLERSchem Reagens bis zur Entwicklung der stärksten Farbe stehen bleiben muß. Die Abgabe des Ammoniums erfolgt auch bei einem guten Material etwas langsamer, wenn das Ammonium über Nacht in dem Permutit geblieben ist; diese Verzögerung ist bei weniger geeigneten Präparaten sehr auffallend. In solchen Fällen kann auch ein mehr oder weniger großer Rest im Permutit zurückbleiben. (FOLIN und BELL.)

IV. Verhalten von Fremdstoffen gegenüber Permutit. *Harnstoff, Kreatinin* und die Bestandteile der Ureaselösung werden von Permutit nicht aufgenommen. Auch von *Anilin* und *Phenylhydrazin* kann Ammoniak abgetrennt werden (GLASSMANN

¹ Er enthält 13,2% Natriumoxyd, 21,9% Aluminiumoxyd und 65% Kieselsäure und wird hergestellt von J. CROSFIELD & SONS, LTD., Warrington, England.

und ROCHWARGER-WALBE). Demgegenüber tritt mit *Methylaminen* ein recht beträchtlicher Basenaustausch ein, und zwar um so vollständiger, je niedriger das Molekulargewicht des Methylamins ist. Werden z. B. 10 bis 20 cm³ der wäßrigen Lösungen der Hydrochloride, die 15 bis 20 mg der freien Basen enthalten, 3 Min. mit 2 bis 2,5 g Permutit geschüttelt, so bleiben nach 4maligem Auswaschen des Permutites mit je 15 bis 25 cm³ Wasser bei Monomethylamin etwa 80, bei Dimethylamin etwa 50 und bei Trimethylamin etwa 30% der Base im Permutit zurück. Von *Nicotindihydrochlorid* werden unter gleichen Bedingungen etwa 7% aufgenommen (VICKERY und PUCHER). Wird das Ammoniak jedoch anschließend mit NESSLERS Reagens colorimetrisch bestimmt, so veranlassen 20 mg Trimethylamin bzw. Nicotin keinen größeren Fehler als 0,02 mg Ammoniakstickstoff; von Dimethylamin, das mit NESSLERS Reagens eine schwache Farbreaktion gibt, dürfen jedoch nicht mehr als 10 mg zugegen sein und von Monomethylamin nicht mehr als 5 mg. (Die Lösung ist hier für den Farbvergleich stets auf 100 cm³ aufgefüllt worden.) (VICKERY und PUCHER.) — Bei der Ammoniakbestimmung in Pflanzenauszügen ist noch zu beachten, daß der Permutit pflanzliche *Chromogene* aufnimmt, die durch Lauge, zusammen mit dem Ammoniak, freigemacht werden und dann rotbraune Färbungen geben, die die Reaktion mit NESSLERS Reagens stören (s. Bem. I). Auch aus eiweißfreien Blutfiltraten aufgenommene Aminosäurederivate stören (FOLIN). Hinsichtlich weiterer Angaben über die Aufnahme von Fremdstoffen durch Permutit vgl. WHITEHORN.

V. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) KLEIN und TAUBÖCK behandeln *Pflanzenauszüge* (etwa 100 cm³ aus 20 g frischem Material, entsprechend 0,1 bis 1 mg Ammoniak) unmittelbar mit Permutit, und zwar schütteln sie zunächst 10 Min. mit 6 g und danach nochmals mit 3 g. Nach dem Abgießen der Lösung werden beide Permutitanteile in einem KJELDAHL-Kolben vereinigt und gründlich mit ammoniakfreiem Wasser gewaschen. Danach werden etwa 30 cm³ Wasser, wenige Tropfen Caprylalkohol¹ und 5 cm³ 30%ige Natronlauge zugesetzt. Durch Einleiten von Wasserdampf (s. KEYSSNER und TAUBÖCK, S. 298) geht das Ammoniak innerhalb von 6 Min. in die vorgelegten 20 cm³ 0,1 n Schwefelsäure über und wird hier mit Hilfe von NESSLERS Reagens colorimetrisch bestimmt. Das durch nochmaliges 3 Min. langes Destillieren erhaltene zweite Destillat hat sich meist als ammoniakfrei erwiesen. Die gleiche Methode verwenden KLEIN und TAUBÖCK auch zur Bestimmung des durch *Hydrolyse von Harnstoff mittels Urease* erhaltenen Ammoniaks (vgl. auch TAUBÖCK und WINTERSTEIN), allerdings wegen ihrer Umständlichkeit nicht für Reihenversuche.

b) VICKERY und PUCHER destillieren das Ammoniak aus *Tabakauszügen* (und zwar aus 25 bis 30 cm³, enthaltend 0,25 bis 1,5 mg Ammoniakstickstoff) zunächst nach Zusatz von Magnesiumoxyd auf einfache Weise gemeinsam mit Nicotin und sonstigen flüchtigen Basen in 3 cm³ 0,1 n Salzsäure, die 1 Tropfen Methylrotlösung enthält. Das Destillat wird dann in einem 100 cm³-Meßkolben nach Vorschrift mit 2,5 bis 3,0 g Permutit behandelt. Zu gleicher Zeit werden in drei andere 100 cm³-Meßkolben je 10 cm³ Wasser, 3 cm³ 0,1 n Salzsäure und 1 Tropfen Methylrotlösung und außerdem 0,3 bzw. 0,5 bzw. 1,0 mg Ammoniakstickstoff in Form einer bekannten Ammoniumsulfatlösung gegeben. Diese Lösungen werden in gleicher Weise mit Permutit behandelt wie das Destillat. Über die Weiterbehandlung der 3mal mit je 10 bis 20 cm³ Wasser gewaschenen Permutitproben vgl. die Arbeitsvorschrift S. 316f. Der Farbvergleich erfolgt im Colorimeter mit der ähnlichsten Vergleichslösung. Unterläßt man bei dieser die Behandlung mit Permutit, so sind die gefundenen Ammoniakwerte um 2 bis 3% zu niedrig. Bei Parallelversuchen mit Tabakauszügen haben VICKERY und PUCHER eine größte Abweichung der Ergebnisse von 0,009 mg für etwa 0,27 mg Ammoniakstickstoff erhalten. — Nach SCHLENKER ist bei ausgepreßten Pflanzensäften die unmittelbare Anwendung der Permutitmethode mit anschließender Abtrennung des Ammoniaks der Methode von VICKERY und PUCHER vorzuziehen, da bei letzterer die Hydrolyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen nicht vollständig vermieden wird.

Literatur.

- BORSOOK, H.: J. biol. Chem. **110**, 481 (1935). — BURSTEIN, A. L. u. F. S. FRUM: Z. Lebensm. **69**, 421 (1935).
 ELLINGHAUS, J.: H. **150**, 211 (1925).
 FOLIN, O.: J. biol. Chem. **39**, 259 (1919). — FOLIN, O. u. R. D. BELL: J. biol. Chem. **29**, 329 (1917).

¹ Beachte den Einfluß von Caprylalkohol auf die Bestimmung mit NESSLERS Reagens (s. S. 364, Bem. VII)!

- GLASSMANN, B. u. ROCHWARGER-WALBE: B. **61**, 1444 (1928).
 KEYSSNER, E. u. K. TAUBÖCK: Handb. Pflanzenanal. 4, 3; III, 2. S. 1379. Wien 1933. —
 KLEIN, G. u. K. TAUBÖCK: Bio. Z. **241**, 413 (1931). — KOLB, A.: Ch. Z. **48**, 557 (1924).
 MÜNCHBERG, F.: Angew. Ch. **50**, 844 (1937).
 POHORECKA-LELESZ, B.: Bl. Soc. Chim. biol. **8**, 178 (1926); durch C. **97 I**, 3418 (1926). —
 PRJANISCHNIKOW, D. N. u. A. A. SCHMUCK: Handb. Pflanzenanal. 2, 1; I. S. 95. Wien 1932.
 SCHLENKER, F. S.: Plant Physiol. **7**, 685 (1932). — STEUDEL, H. u. E. PEISER: Handb.
 Pflanzenanal. 4, 3; III, 1. S. 473. Wien 1933.
 TAUBÖCK, K. u. A. WINTERSTEIN: Handb. Pflanzenanal. 4, 3; III, 1. S. 205. Wien 1933.
 URBACH, C.: Bio. Z. **259**, 351 (1933).
 VICKERY, H. B. u. G. W. PUCHER: J. biol. Chem. **83**, 1 (1929).
 WHITEHORN, J. C.: J. biol. Chem. **56**, 751 (1923); durch C. **94 IV**, 634 (1923).
 YOUNGBURG, G. E.: J. biol. Chem. **45**, 391 (1920/21).

Bestimmungsmethoden.

§ 3. Gewichtsanalytische Bestimmung von Ammonium.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Ammonium bzw. Ammoniak ist möglich durch Auswägung von Ammoniumchlorid oder von Ammoniumplatinchlorid bzw. Platin. Es sind dieses die ältesten Bestimmungsmethoden, die jedoch heute für die Praxis keine Bedeutung mehr haben neben den einfacheren Methoden, insbesondere den auf acidimetrischer Titration beruhenden.

A. Auswägung von Ammoniumchlorid.

NH₄Cl, Molekulargewicht 53,496.

Die Bestimmung geschieht durch Eindampfen der salzsauren Ammoniumchloridlösung und Wägen des getrockneten Rückstandes.

Die Auswägung des Ammoniumchlorides findet sich in der 1. Auflage des Buches von FRESenius (1845) neben der Ammoniumplatinchloridmethode als hauptsächliche Bestimmungsmethode für Ammonium angegeben. Später ist nur noch die Frage erörtert worden, wieweit die Hydrolyse des Ammoniumchlorides, auf die FITTIG (1863) zuerst aufmerksam gemacht hat (vgl. z. B. auch DIBBITS 1873), und besonders seine Dissoziation während des Trocknens bei 100°, die schon von FRESenius beobachtet worden ist, Einfluß auf die Ergebnisse haben. Diesbezüglich sind die Arbeiten von KRAUT sowie von VILLIERS und von AUGER zu nennen.

Eigenschaften von Ammoniumchlorid. Farblose, luftbeständige, sehr schwach hygroskopische Krystalle des regulären Systems; Dichte bei 25° 1,5274.

Beim Erhitzen tritt kein Schmelzen sondern Sublimation unter vollständigem Zerfall in Ammoniak und Chlorwasserstoff ein. Die Sublimation ist im offenen Gefäß bei großer Oberfläche und hinreichend langer Versuchsdauer bereits bei 85° durch Wägung feststellbar [AUGER; VILLIERS (b)]. Der Dampfdruck erreicht bei 254,9° C 58,7 mm Quecksilber, der Sublimationspunkt liegt bei 340°. Bei 137° erfolgt Zusammenbacken des Salzes.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich folgende Mengen:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	50°	100°
g NH ₄ Cl	29,7	33,3	37,46	41,8	50,4	77,3

Über die pH-Werte verdünnter wäßriger Lösungen vgl. S. 273. Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung entweicht durch Hydrolyse entstandenes Ammoniak und die Lösung wird sauer.

In 100 g *Athylalkohol* von 53 Vol.-% ist die Löslichkeit etwa halb so groß wie in reinem Wasser. 100 g absoluter Alkohol lösen bei 21° 0,64 g.

In 100 g absolutem *Methylalkohol* lösen sich bei 19,5° 3,35 g.

Arbeitsvorschrift (nach BRUNCK). Die Ammoniumsalszlösung, die keine Fremdstoffe enthalten darf, die einen festen Eindampfrückstand ergeben, und in der das Ammoniak frei oder als Chlorid, Carbonat, Sulfid, Acetat (nicht als Nitrat!) vorliegen darf, wird mit einem Überschuß von reiner Salzsäure versetzt. Man dampft dann die saure Lösung zunächst in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad weitgehend ein, führt die konzentrierte Lösung quantitativ in einen gewogenen geräumigen Porzellantiegel über und dampft sie in diesem auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird im bedeckten Tiegel 1/2 Std. im Trockenschrank bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Bemerkungen. Diese Arbeitsweise ist z. B. unmittelbar anwendbar auf das bei der Ammoniakdestillation erhaltene Destillat, falls man zur Absorption des Ammoniaks in der Vorlage

Salzsäure angewendet hat. Einen Maßstab für den bei 100° durch Sublimation zu erwartenden Gewichtsverlust geben folgende Zahlen: Durch Trocknen von 0,5 g Ammoniumchlorid in offener Porzellanschale auf dem Wasserbad hat FRESSENIUS innerhalb $\frac{1}{4}$ Std. eine Gewichtsabnahme von 0,4 bis 1,0 mg erhalten (s. auch KRAUT sowie AUGER). ARTMANN und SKRABAL haben für 0,2 g in einer mit Uhrglas bedeckten Platinschale bei 105° am Uhrglas ein Sublimat von 0,2 mg beobachtet und mit dessen Berücksichtigung noch ein etwa 0,4% zu niedriges Ergebnis erhalten (die Erhitzungsdauer ist nicht angegeben). VILLIERS (s. auch VILLIERS und DUMESNIL) und auch AUGER verdampfen den Rest des Lösungsmittels in einem konischen Kolben (von etwa 150 cm³ Inhalt) mit engem Hals und erhitzen den Rückstand bis zu konstantem Gewicht. Der Verlust beträgt dann bei 0,5 g Ammoniumchlorid und 105° (im Trockenschrank) innerhalb von 24 Std. nur 0,25 mg; an den Gefäßwänden ist deutlich ein Sublimat sichtbar. Über den Einfluß der Form des verwendeten Gefäßes vgl. besonders AUGER.

Literatur.

- ARTMANN, P. u. A. SKRABAL: *Fr.* **46**, 5 (1907). — AUGER, V.: *Bl.* [4] **23**, 467 (1918).
 BRUNCK, O.: *Quantitative Analyse*. Dresden u. Leipzig 1936.
 DIBBITS, H. C.: *Ann. Phys.* **150**, 260 (1873).
 FITTIG, R.: A. **128**, 189 (1863). — FRESSENIUS, R.: *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 1. Aufl. Braunschweig 1845; 6. Aufl., Bd. I. Braunschweig 1875.
 KONINCK, L. L. DE: *Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse*. Deutsche Ausgabe von C. MEINEKE, Bd. I. Berlin 1899. — KRAUT, K.: *Z. anorg. Ch.* **5**, 278 (1893).
 RONCHÈSE, A.: *Bl.* [4] **1**, 900 (1907).
 VILLIERS, A.: (a) *Bl.* [4] **23**, 306 (1918); (b) [4] **25**, 335 (1919). — VILLIERS, A. u. E. DUMESNIL: *Bl.* [3] **23**, 253 (1900).

B. Auswägung von Ammoniumplatinchlorid bzw. Platin.



Die Grundlage für die Bestimmung ist die geringe Löslichkeit des Ammoniumplatinchlorides in Alkohol. Die Methode entspricht weitgehend der bei der Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid (s. K., § 4, S. 144 ff.) angewendeten, auch insofern, als sowohl das Ammoniumplatinchlorid selbst als auch das nach Reduktion erhaltene metallische Platin ausgewogen werden kann.

Die Auswägung des Ammoniaks als Ammoniumplatinchlorid kann man wohl als die älteste Methode zur quantitativen Ammoniakbestimmung bezeichnen (vgl. dazu PFAFF). Eingehende Angaben über ihre Ausführung und Anwendbarkeit findet man bereits bei ROSE (1838). Danach ist besonders FRESSENIUS (1845) als Bearbeiter zu nennen. S. weiterhin auch WÖHLER. Über die Zusammensetzung des Salzes haben DITTMAR und McARTHUR genaue Versuche gemacht.

Eigenschaften des Ammoniumplatinchlorides. Sie gleichen im wesentlichen denen des Kaliumsalzes (s. K., § 4, S. 142 ff.): wie bei diesem bilden sich feine citronengelbe, an der Luft unveränderliche Krystalle von regulärer, und zwar oktaedrischer Form, die eine von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ etwas abweichende Zusammensetzung haben (s. besonders DITTMAR und McARTHUR). Dichte 3,03.

Beim Erhitzen auf 100° ist das Salz unveränderlich, bei 100 bis 125° verliert es noch etwas Wasser; höhere Temperaturen als 130° bewirken schließlich vollständige Zersetzung unter Bildung von Ammoniumchlorid, Chlor, elementarem Stickstoff und Platinschwamm.

Löslichkeit. Die Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser ist von gleicher Größenordnung wie die des Kaliumsalzes. 100 g Alkohol von 97,5 Gew.-% lösen bei 15 bis 20° 0,0037 g; in der gleichen Menge 76%igen Alkohols lösen sich 0,0715 g und in 55%igem 0,147 g. Mit etwas Salzsäure versetzter 76%iger Alkohol löst bereits 0,149 g [FRESSENIUS (b)].

Arbeitsvorschrift. Ammoniumsalze leicht flüchtiger Säuren werden zunächst mit Hilfe von Salzsäure in Chloride übergeführt. Nitrat-Ion darf dabei nicht zugegen sein, weil es Zerstörung des Ammoniums bewirkt. Die Chloridlösung kann dann in der gleichen Weise gefällt werden wie eine Kaliumchloridlösung (s. K., § 4, S. 144f.). Wegen der größeren Löslichkeit des Ammoniumsalzes versucht man zweckmäßig mit noch weniger Waschkohol auszukommen als beim Kalium. (BRUNCK arbeitet mit 98%igem, TREADWELL mit absolutem Alkohol; DITTMAR und McARTHUR verwenden ein Gemisch gleicher Raunteile von absolutem Alkohol und absolutem Äther, die durch Destillation nach Zusatz von etwas sirupöser Phosphorsäure von Ammoniak befreit worden sind.) Die Auswägung des trockenen Salzes erfolgt auch auf gleiche Weise. Bei der Überführung in metallisches Platin muß die Zersetzung durch sehr vorsichtige Steigerung der Temperatur im bedeckten Tiegel geschehen, da anderenfalls sehr leicht ein Zerstäuben des Ammoniumplatinchlorides und damit Verlust an Platin auftritt. Am Tiegeldeckel

beobachtet man häufig einen Spiegel von Platin. Der erhaltene Platinschwamm wird im Tiegel ausgewaschen, nochmals geglüht und gewogen. (DITTMAR und McARTHUR reduzieren die wäßrige Lösung des Ammoniumplatinchlorides durch Einleiten von Wasserstoff und filtrieren dann das Platin ab; vgl. K., § 4, S. 147.)

Der zur Umrechnung erforderliche *empirische* Faktor beträgt nach TREADWELL für Ammoniumchlorid bei Auswägung von Ammoniumplatinchlorid 0,2400 (für 130° als Trockentemperatur), bei Auswägung von Platin 0,5453 (gegenüber den theoretischen Faktoren von 0,2409 und 0,5480)*.

Im übrigen sei auf das bei der Kaliumplatinchloridmethode K., § 4, S. 141 ff. Gesagte verwiesen.

Literatur.

- ARTMANN, P. u. A. SKRABAL: Fr. 46, 5 (1907).
 DITTMAR, W. u. J. McARTHUR: Trans. Roy. Soc. Edinburgh 33 II, 561 (1887); durch Fr. 28, 761 (1889).
 FRESENIUS, R.: (a) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 1. Aufl. Braunschweig 1845; (b) 6. Aufl., Bd. 2, S. 801. Braunschweig 1877/87.
 KJELDAHL, J.: Fr. 22, 366 (1883). — KNOP, W.: C. 30 (N. F. 4), 241 (1859). — KONINCK, L. L. DE: (a) Ch. Z. 18, 1816 (1894); (b) Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse. Deutsche Ausgabe von C. MEINEKE, Bd. I. Berlin 1899.
 PÉLIGOT, E.: C. r. 24, 560 (1847). — PFAFF, C. H.: Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, S. 23. Altona 1822.
 ROSE, H.: Handbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2. Berlin 1838.
 TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2., 11. Aufl. Leipzig u. Wien 1923.

C. Sonstige gewichtsanalytische Bestimmungsmethoden.

Hinsichtlich sonstiger gewichtsanalytischer Bestimmungsmethoden genügt der Hinweis, daß H. GERRESHEIM [A. 195, 373 (1879)] sowie A. BUISSON [C. r. 144, 493 (1907)] den aus einer Ammoniumsalzlösung in Gegenwart eines Überschusses von QuecksilberII-chlorid mit Natriumcarbonat erhaltenen, weißen Niederschlag wägen, E. RIEGLER [Fr. 42, 677 (1903)] Ammoniumtrijodat [NH₄H₂(JO₃)₃] als Wägungsform benutzt, während T. GASPAR y ARNAL [An. Españ. 30, 398 (1932); durch C. 103 II, 1207 (1932)] Ammonium als Ammoniumcalciumferrocyanid bestimmt (vgl. K., § 7, S. 228 ff.).

§ 4. Maßanalytische Bestimmung des Ammoniaks.

A. Acidimetrische und alkalimetrische Methoden.

1. Bestimmung nach Auffangen des Ammoniaks in einem Überschuß von Säure.

Vorbemerkung. In den weitaus meisten Fällen liegt das zu bestimmende Ammoniak als Ammoniumsalz in Anwesenheit eines Überschusses von Säure vor, weil der Bestimmung im allgemeinen eine Destillation vorausgeht, bei der das Ammoniak am sichersten in Säure aufgefangen wird, und weil es außerdem wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks aus wäßrigen Lösungen zweckmäßig ist, auch reine Ammoniaklösungen zur Prüfung ihres Gehaltes in einen Säureüberschuß abzumessen. *Je nachdem man eine starke Säure oder Borsäure zum Binden des Ammoniaks verwendet, titriert man entweder den Säureüberschuß mit der Lösung einer starken Base oder das Ammoniak mit der Lösung einer starken Säure.*

Schon bei PÉLIGOT (1847) und danach bei BOUSSINGAULT (1850) und SCHLOESING (1851) wird im Überschuß in die Vorlage gegebene Schwefelsäure mit kohlenstofffreier Zuckerkalklösung¹ in Anwesenheit von Lackmuslösung zurücktitriert. FRESENIUS (1853) gibt neben Schwefelsäure auch Salzsäure an und titriert mit Natronlauge; später (1857) wird von ihm auch Oxalsäure als brauchbar erwähnt. Die Maßlösungen sind etwa 0,5 bis 2,5 n. SCHLOESING (1886) weist danach auf die Notwendigkeit des Auskochen der Kohlensäure hin. Die Entwicklung der Kenntnisse über Indikatoren und der Theorie der Neutralisationsvorgänge [vgl. THEIL (1911) sowie BJERRUM (1914)] und die Auffindung vieler neuer Indikatoren [z. B. von Methylrot durch RUPP und LOOSE (1908)] haben dann zur zweckmäßigen Wahl des Indicators

* DITTMAR und McARTHUR haben für diese Faktoren die Werte 0,2389 (nach Trocknen bei 100 bis 110°) bzw. 0,5459 gefunden.

¹ Diese von PÉLIGOT empfohlene Maßlösung wird bereitet durch Auflösen von Calciumoxyd in Zuckerlösung. Sie ist vor Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft zu schützen.

und der Titrationsbedingungen und zur weitgehenden Verfeinerung dieser Bestimmungsmethode geführt. Die Titration von Ammoniak neben Borsäure geht auf einen Vorschlag von WINKLER (1913) zurück. Die hauptsächlichsten Literaturstellen über die Titration des Ammoniaks finden sich auf S. 334 zusammengestellt.

Über die für die Neutralisationstitration wesentlichen Eigenschaften wäßriger Ammoniumsalzlösungen vgl. S. 273.

Es seien zunächst die für die Bestimmung größerer Ammoniakmengen in Anwesenheit eines Überschusses einer starken Säure gültige Arbeitsvorschrift und die dafür maßgebenden allgemeinen Gesichtspunkte gegeben. Hinsichtlich der Titration von Ammoniaklösungen, der für die Mikrobestimmungen möglichen Verfeinerungen sowie der Titration in Anwesenheit von Borsäure vgl. die Bemerkungen II, VI und VIII.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Als *Normallösungen* dienen Salzsäure (oder auch Schwefelsäure) und Natronlauge in der zu bestimmenden Ammoniakmenge entsprechenden Konzentrationen. Bei größeren Ammoniakmengen wählt man 1 n und 0,5 n Lösungen (0,34 g Ammoniak entsprechen 20 cm³ 1 n Lösung); für die in der Mehrzahl der Fälle angewendeten Mengen von etwa 20 mg Ammoniak benutzt man 0,2 oder 0,1 n Lösungen (17 mg Ammoniak entsprechen 10 cm³ 0,1 n Lösung). Die Natronlauge braucht nicht carbonatfrei zu sein, wenn die Genauigkeitsanforderungen nicht besonders hoch sind; sie wird jedoch zweckmäßig gegen zu starke Kohlendioxydaufnahme durch ein aufgesetztes Natronkalkrohr geschützt. Die Lösungen sind unter Verwendung von Methylrot als Indicator gegeneinander einzustellen, wobei, insbesondere hinsichtlich Konzentration, Lösungsvolumen und Indicatormenge, die bei der Titration zur Ammoniakbestimmung vorliegenden Bedingungen einzuhalten sind. — Für die *Methylrotlösung* werden 100 mg des Indicators in 60 cm³ Alkohol gelöst; die Lösung wird danach mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt.

Titration. Man verwendet für je 100 cm³ Lösung 0,1 cm³ der Indicatorlösung und titriert bei Zimmertemperatur bis zum gerade auftretenden Umschlag nach Gelb. Das Lösungsvolumen ist dabei nicht unnötig zu vergrößern und, wie bei jeder Titration, sind die Mengen der vorgelegten Säure und der Base der Ablesegenauigkeit der Bürette und Pipette anzupassen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Da — wie bei jeder acidimetrischen Titration — die *Schärfe des Umschlages* bedingt ist durch die am Ende der Titration bei Zugabe der kleinsten noch abmeßbaren Laugemenge hervorgerufene Änderung des p_H-Wertes der Lösung, sind geringes Volumen der vorliegenden Lösung, große (jedoch der Ablesegenauigkeit entsprechende) Konzentration der Maßlösungen und die Wahl einer starken Säure und einer starken Base dem Eintritt einer deutlichen Farbänderung günstig. Infolgedessen ist insbesondere auch Salzsäure der Schwefelsäure (und noch mehr dem Kaliumhydrosulfat, das KUISEL verwendet) vorzuziehen. Ein Maßstab für den *Kohlensäurefehler* ist folgenden Angaben von BJERRUM (a) zu entnehmen¹:

Titriert man in Anwesenheit von Methylrot bis zu einem *Mischfarbton* (p_H = 5) und arbeitet man mit 0,2 n Lösungen, so beträgt der durch eine Kohlendioxydmenge, die 1,0 cm³ 0,2 n Säure entspricht (Kohlensäure einbasisch gerechnet), veranlaßte Fehler 0,03 cm³ *. Ist insbesondere bei der Titration von Ammoniak nur soviel Kohlendioxyd zugegen als 0,3 cm³ der Titriersäure entspricht, so beträgt der Fehler bei p_T = 5 nur 0,01 cm³ 0,1 n Säure, wenn das Volumen der

¹ Vgl. auch BJERRUM (b) über die Bestimmung von je 0,5 · 10⁻⁵ Mol/l an Kohlendioxyd und freiem Ammoniak in destilliertem Wasser: es wird zunächst mit 0,01 n Natronlauge auf einen p_H-Wert von 8,5 bis 9 titriert (Phenolphthalein) und anschließend mit 0,01 n Salzsäure auf einen solchen von 5,5 bis 5 (Methylrot).

* Bei 100 cm³ einer *sauren* Lösung, deren p_H-Wert kleiner ist als 6,5 und die mit Luft gesättigt ist, die 1% Kohlendioxyd enthält, beträgt der Kohlensäurefehler bei der Titration auf p_H = 5 mit Methylrot 0,02 cm³ 0,1 n Maßlösung. Enthält die Lauge 3% Carbonat, so entspricht der Fehler für den gleichen p_H-Wert 0,2% des ganzen Laugeverbrauches [BJERRUM (a), S. 103]. — Eine wäßrige gesättigte CO₂-Lösung hat den p_H-Wert 4,9 (BERL).

Lösung am Ende der Titration kleiner ist als 100 cm³; bei 0,05 n Lösungen ist Voraussetzung für einen Fehler von nur 0,01 cm³ ein Lösungsvolumen, das kleiner als 50 cm³ ist.

Bei der Titration auf einen *gelben* Farbton, also auf einen größeren p_H-Wert, ist der Kohlendioxidfehler beträchtlich größer. Hält man jedoch bei der stets notwendigen Kontrolle von Säure- und Alkalilösung die am Ende der eigentlichen Titration vorliegenden Volum- und Konzentrationsverhältnisse ein, so lassen sich diese Fehler weitgehend erniedrigen. *Maßlösungen, deren Konzentration kleiner als 0,1 n ist, sind im allgemeinen kohlenstofffrei herzustellen.* (BAGGESGARD-RASMUSSEN und CHRISTENSEN empfehlen die Verwendung der gegen Kohlendioxid unempfindlicheren Boraxlösung als Maßflüssigkeit; s. S. 328 und 331; vgl. auch LINDERSTRØM-LANG und HOLTER, S. 330.) ANDERSEN und JENSEN geben für die Genauigkeit der Titration mit kohlenstofffreien 0,07 n Lösungen von Salzsäure und Natronlauge bei dem (reichlich großen) Volumen des Destillates von 125 bis 135 cm³ die Titrationsgenauigkeit zu 0,03 cm³ an.

Zur *Erhöhung der Genauigkeit der Titration* dienen folgende Maßnahmen: 1. Die *Beseitigung des Kohlendioxydes* durch Auskochen der kurz vor dem Endpunkt vorliegenden schwach sauren Lösung¹ oder durch Durchlüftung der Lösung (das Austreiben des Kohlendioxydes mittels kohlendioxidfreier Luft hat den Vorzug, daß der beim Auskochen mögliche Einfluß des Glases wegfällt; s. z. B. KÜHNEL HAGEN, S. 330), 2. die genauere *Festlegung eines bestimmten Endfarbtones*, d. h. eines bestimmten Titrierexponenten (p_T), durch Arbeiten mit einer Vergleichslösung² oder durch Verwendung eines Mischindicators (s. S. 325, Bem. IV), 3. die *Einhaltung eines konstanten Endvolumens* bei der Titration und 4. die Verwendung von reinem (pyridinsalzfreiem) *Ammoniumchlorid als Ursubstanz*, um damit der Zusammensetzung der schließlich zu titrierenden Lösung auch bei der Einstellung der Lösungen noch genauer Rechnung zu tragen (man prüft dabei zugleich die Ammoniakdestillationsmethode). Sind häufiger Versuche mit Ammoniakmengen von annähernd gleicher Größe auszuführen, so ist es zur Ausschaltung der verschiedenen Titrationsfehler und damit zur Erzielung einer großen Genauigkeit sehr zweckmäßig, mit für bestimmte Versuchsbedingungen festgelegten *Indicatorkorrekturen* zu arbeiten unter Benutzung des nicht nur für eine ganz besondere Titrationmethode und einen bestimmten Indicator, sondern allgemein anwendbaren „absoluten“ Titers der Maßlösungen.

Die Indicatorkorrekturen sind für Einstellung der Lösungen und Haupttitration in der Weise zu bestimmen, daß man die im Äquivalenzpunkt der Titration vorhandene kohlenstofffreie Lösung mit Hilfe von reinen Salzen herstellt — das Volumen sowie die Indicatorkonzentration sind gleich den am Ende der Titration vorliegenden — und zu dieser Lösung dann soviel von der sauren oder alkalischen Maßlösung gibt, daß der bei der Titration gewählte Endfarbton genau erreicht wird. Der Verbrauch an Maßlösung ist die gesuchte Indicatorkorrektur. Sie ändert sich mit der Zusammensetzung der Lösung am Ende der Titration und ist sinngemäß bei der Titerstellung und bei der Titration zu berücksichtigen. In beiden Fällen ist kurz vor dem Endpunkt die Kohlensäure auszukochen. Die Indicatorkorrektur beträgt z. B. bei der Einstellung von 0,2 n Natronlauge mit 0,2 n Salzsäure, wenn im Äquivalenzpunkt der Titration 100 cm³ etwa 0,1 n Natriumchloridlösung vorliegen, 0,0065 g 0,2 n Salzsäure; für die Titration mit Schwefelsäure gleicher Konzentration beträgt sie 0,011 g 0,2 n Säure. Die Korrekturen für Ammoniumsalze enthaltende Alkalisalzlösungen sind von gleicher Größenordnung.

Für die *genaue Titration sehr kleiner Mengen* ist zu berücksichtigen, daß der *Indicator* für den Farbumschlag *eine gewisse Menge Maßlösung verbraucht*; so ist

¹ Es ist zu beachten, daß man beim Auskochen einer an Ammoniumsalz etwa 0,1 n und gegen Methylrot schwach sauren Lösung unter Umständen mit einem merklichen Verlust an Ammoniak zu rechnen hat.

² Für die Vergleichslösung ist eine Lösung von der am Ende der Titration vorliegenden Zusammensetzung wegen deren geringer Pufferung nicht geeignet. Zweckmäßiger wählt man eine Pufferlösung oder eine mit Hilfe von farbigen anorganischen Salzen bereitete Lösung. Für Indicators, deren Farbumschlag von der Art desjenigen des Methylrotes ist, eignet sich sehr gut eine Mischung von 0,001 mol Kaliumdichromat- und 0,01 mol Kobaltammoniumsulfatlösung (z. B. 8 cm³ + 40 cm³, auf 100 cm³ verdünnt).

zur Überführung des als Säure zugesetzten Methylrotes in das Salz eine gewisse Menge Lauge notwendig, z. B. werden für 100 cm³ Lösung, die 0,1 cm³ einer 0,1%igen Methylrotlösung enthalten, für die vollständige Umwandlung der einen Form des Indicators in die andere 0,003 cm³ 0,1 n Maßlösung verbraucht [BJERRUM (a)]. Daher ist die zugesetzte Indicatormenge konstant zu halten. Vgl. S. 326, Bem. VI.

II. Für die unmittelbare Titration reiner Ammoniaklösungen gelten im wesentlichen die gleichen Gesichtspunkte. Die Flüchtigkeit des Ammoniaks erfordert jedoch eine hinreichend starke Verdünnung der zu titrierenden Lösung (auf weniger als 2 bis 3 n; vgl. auch S. 331, Bem. VII). Um den Einfluß der Kohlensäure auf das Ergebnis zu beseitigen, gibt man von der sauren Maßlösung nach Erreichung des Umschlages von Methylrot noch einen geringen Überschuß zu, kocht die Lösung auf und titriert dann mit einer gegen die Säure eingestellten alkalischen Maßlösung auf den Endpunkt. Die Bestimmung der Indicatorkorrektur hat gegebenenfalls mit Hilfe einer Ammoniumsalslösung zu erfolgen von gleicher Art und Konzentration wie die am Ende der Titration vorliegende. (S. auch Vorbemerkung, S. 322.)

III. Hinsichtlich des Volumens der Lösung, die zu titrieren ist, liegen die Verhältnisse bei den verschiedenen Verfahren zur Abtrennung des Ammoniaks etwas verschieden: Bei der *gewöhnlichen Destillation* ebenso wie bei der *Wasserdampfdestillation* wird die Säure in der Vorlage mehr oder weniger stark verdünnt. In diesen Fällen ist daher bei der Titration ganz besonders auf ein annähernd gleiches Endvolumen zu achten. Bei der *Durchlüftungsmethode* muß die vorgelegte Säure ein hinreichend großes Volumen haben, um die Vollständigkeit der Absorption zu gewährleisten (s. FOLIN, S. 288 und 305; THOMAS und VAN HAUWAERT, S. 305 f.; BARNETT). Um die Volumvergrößerung einzuschränken verwendet man teilweise eine Säure von stärkerer Konzentration [s. z. B. FOLIN und FARMER; ANDERSEN und JENSEN (b), S. 294; KUISEL, S. 302 und 329]. Am günstigsten liegen die Bedingungen bei dem *Diffusionsverfahren*, da hier das Volumen konstant bleibt und sehr klein gewählt werden kann.

IV. Indicatoren. Der *wichtigste und am häufigsten für die Titration von Ammoniak angewendete Indicator* ist *Methylrot*, dessen Umschlagsintervall ($p_H = 4,4$ bis $6,2$) die p_H -Werte wäßriger Lösungen der Ammoniumsalsen starker Säuren annähernd umschließt (vgl. S. 273). Nach BERL tritt die erste Farbänderung nach Gelb bei einem p_H -Wert von 5,8 auf. PRIDEAUX gibt dafür 5,45 an. Vgl. S. 323 f. Es ist besonders für die Mikromethoden von Bedeutung, daß der Farbumschlag dadurch sehr verschärft werden kann, daß man Methylrot in bestimmtem Mischungsverhältnis *gemeinsam mit Methylenblau* verwendet¹. Bei der Ammoniakbestimmung wird sehr häufig davon Gebrauch gemacht. Über die Zusammensetzung des Mischindicators vgl. KEYSNER und TAUBÖCK, S. 328. Der Farbumschlag von Rotviolett nach Grün erfolgt etwa bei $p_H = 5,4$. Hinsichtlich einer besonders empfindlichen Zusammensetzung vgl. CONWAY und BYRNE, S. 328.

Unter den außer Methylrot für die Ammoniaktitration vorgeschlagenen Indicatoren haben die in Tabelle 5 zusammengestellten ein sich zum großen Teil mit dem Intervall des Methylrotes deckendes Umschlagsintervall. Man titriert daher auch mit ihnen nahezu auf den Äquivalenzpunkt einer Ammoniumsalslösung.

Das für gewöhnliche Titrationen wenig geeignete *Jodeosin* wird in ätherischer Lösung zur Bestimmung von Stickstoff im Stahl nach der Methode von WÜST und DUHR verwendet (KLINGER und KOCH; s. auch PILCH). Das Ammoniak wird dabei im wäßrigen Destillat mit 0,01 n Schwefelsäure titriert. — Zu den genannten Indicatoren gehört noch der früher mangels besserer Indicatoren häufiger gebrauchte *Cochinillefarbstoff* mit $p_H = 4,0$ bis $6,0$ (BAILEY), der z. B. von der ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS für die Ammoniakbestimmung mit angegeben wird.

¹ Angaben über weitere Mischindicatoren finden sich bei JOHNSON und GREEN.

Tabelle 5. Indicatoren für die Ammoniaktitration.

Indicator	Umschlagsintervall (pH)	Vorgeschlagen von	Titrierexponent	Bemerkungen
Bromkresolgrün	4,0—5,6	BAILEY	5,6	—
Propylrot	4,8—6,4	KUISEL	5,85	Gemischt mit Metylenblau
Jodeosin	4,5—6,5	PILCH; WÜST und DUHR	—	—
Bromkresolpurpur	5,2—6,8	LINDERSTRØM-LANG und HOLTER	5,9	—
Atizarinsulfosaures Natrium	5,5—6,8	FOLIN u. a.	—	—
p-Nitrophenol	5,0—7,0	GERNGROSS und SCHAEFER	—	—

Methylorange und Indicatoren mit ähnlichem Umschlagsintervall werden zwar von Kohlensäure viel weniger beeinflußt, sie sind aber auch weniger empfindlich gegenüber geringen Änderungen des pH-Wertes der Lösung, und die Lösung enthält am Ende der Titration etwas zu viel Säure, was besonders bei Verwendung von Schwefelsäure zu beachten ist. Für eine genaue Titration ist daher eine noch präzisere Festlegung des Farbtones und der Indicator Korrektur erforderlich. Bei den Indicatoren von der Art des *Lackmus*, das früher sehr viel verwendet worden ist (s. z. B. REINITZER) oder des *Bromthymolblaus* (KÜHNEL HAGEN) muß dagegen unbedingt jeder Gehalt der Lösungen an Kohlendioxyd beseitigt werden, da sie schon auf die schwache Kohlensäure ansprechen. Außerdem wird bei ihnen bereits ein Teil des Ammoniumsalzes durch die zugefügte Lauge zersetzt, so daß einmal deren Wirkung gepuffert wird und zum anderen bei sehr genauen Titrationen eine entsprechende negative Korrektur am Laugeverbrauch angebracht werden muß. Bei diesen Indicatoren ist die Abgabe von Alkali aus dem Titriergefäß beim Auskochen der Kohlensäure noch besonders zu beachten (s. vor allem KÜHNEL HAGEN, S. 330).

Allgemein gilt, daß die *Empfindlichkeit* der Indicatoren *in der Hitze* geringer ist als in der Kälte. Außerdem ist gegebenenfalls auch die *Beeinflussung* des Indicators *durch Alkohol* zu beachten. Vgl. auch S. 324f., Bem. I.

V. Einfluß neben dem Ammoniak vorhandener schwacher Basen auf das Titrationsergebnis. Von den bei der Destillation gegebenenfalls mit dem Ammoniak zusammen in die Vorlage gelangenden flüchtigen Basen (vgl. S. 284) werden bei Verwendung von Methylrot die *Alkylamine* sowie *Nicotin* (als einbasisches Salz) genau mittitriert, *Pyridin* und *Anilin* nur zum Teil. Mit Methylorange wird bei der Titration auf Rot auch Anilin praktisch vollständig mitbestimmt. Demgegenüber läßt sich Ammoniak allein neben Pyridin mit 0,1 n Salzsäure auf etwa 0,5% genau titrieren, wenn Neutralrot oder Phenolrot als Indicator und ein pH-Wert von 7,35 als Endpunkt gewählt werden [KOLTHOFF (c), S. 157]. Zur Bestimmung des Ammoniaks ist es also in diesen Fällen notwendig, entweder an dem auf übliche Weise erhaltenen Titrationsergebnis eine der fremden Base entsprechende Korrektur anzubringen oder — zweckmäßiger — den Einfluß der fremden Base auf andere Weise zu beseitigen (Näheres s. S. 284).

VI. Titrimetrische Bestimmung kleinster Ammoniakmengen durch Rücktitration des Säureüberschusses. Bei diesen Titrationen sind ganz besonders die in Bem. I genannten Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Wichtig ist vor allem, daß mit kleinem Lösungsvolumen sehr gleichmäßig gearbeitet wird. Für die Bestimmung von *weniger als 0,1 mg Ammoniak* bietet in dieser Hinsicht die *Diffusionsmethode* von den verschiedenen Abtrennungsv erfahren des Ammoniaks die günstigsten Bedingungen [s. CONWAY und BYRNE, S. 328; GIBBS und KIRK, S. 329; LINDERSTRØM-LANG und HOLTER, S. 329]. Weiter muß dem Verbrauch an Maßlösung durch den Indicator Rechnung getragen werden (s. S. 324f., Bem. I); man

verwendet diesen deshalb am zweckmäßigsten in der Form, in der er am Ende der Titration vorliegt (vgl. BJERRUM sowie PREGL unter a); ferner CONWAY und BYRNE, S. 328f. und CONWAY). Sind *sehr kleine* Ammoniakmengen zu bestimmen, so können durch einen etwaigen Ammoniakgehalt des destillierten Wassers Fehler veranlaßt werden. Schließlich muß die Luft des Laboratoriums frei sein von sauren und alkalischen Verunreinigungen.

a) Titration nach PREGL. Hinsichtlich der von PREGL verwendeten Destillationsmethode vgl. S. 297ff.

Arbeitsvorschrift. *Lösungen.* 50 cm³ einer auf das sorgfältigste auf reinstes Natriumcarbonat eingestellten 0,1 n *Salzsäure* werden in einem 500 cm³-Kolben mit ausgekochtem Wasser auf 500 cm³ verdünnt; diese 0,01 n Salzsäure wird nochmals mit trockenem reinen Natriumcarbonat geprüft. Bei der Bereitung der carbonatfreien 0,01 n *Natronlauge* geht man von der „Öllauge“ nach SÖRENSEN aus, die man durch Lösen von reinem Natriumhydroxyd in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter ständigem Schütteln in einer mit Gummistopfen verschlossenen Flasche erhält. Zur Beschleunigung des Absitzens des schwer löslichen Natriumcarbonates bleibt die heiße Lösung einige Stunden in nahezu siedendem Wasser stehen, worauf man sie langsam in dem Wasserbad erkalten läßt. Man gibt dann in die 500 cm³ fassende, zu der für die Titrationen bestimmten Bürette gehörende Vorratsflasche 400 cm³ ausgekochtes destilliertes Wasser, fügt 0,3 cm³ der Öllauge hinzu, schüttelt das mit Kork verschlossene Gefäß durch und titriert 5 cm³ dieser Lösung unter Verwendung von Methylrot mit der 0,01 n Salzsäure, indem man vor der Erreichung des Umschlagspunktes die Flüssigkeit einmal tüchtig aufkocht. Die damit gefundene Abweichung des Gehaltes der Natronlauge von einer genau 0,01 n Konzentration korrigiert man bis auf 10% durch Zusatz von ausgekochtem Wasser und wiederholt die Titration. Nötigenfalls ist nochmals etwas Wasser zu der Lauge zu geben¹. Die genaue Einstellung der Lauge geschieht erst nach 24 Std. unter Verwendung der zu dem Laugegefäß gehörenden Mikrobürette. Die Lösungen müssen von Zeit zu Zeit wieder gegeneinander geprüft werden (KEYSSNER und TAUBÖCK, S. 328 sowie KÜHNEL HAGEN, S. 330). — Die *Büretten* haben einen Fassungsraum von 10 cm³, der in 0,05 cm³ eingeteilt ist. Die capillare Ausflußspitze soll so beschaffen sein, daß sich leicht 0,01 cm³ entnehmen läßt. Die Vorratsgefäße für die verdünnten Lösungen, ebenso wie auch die Rohre, die die Flaschen mit den Büretten verbinden, bestehen aus Jenaer Glas (oder die Gefäße sind hinreichend stark zu paraffinieren, nach KÜHNEL HAGEN mindestens 2 bis 3 mm dick). Die Büretten sind natürlich gegen die Aufnahme von Kohlendioxyd und Ammoniak aus der Außenluft zu schützen (über besondere Vorrichtungen dazu vgl. KEYSSNER und TAUBÖCK sowie KÜHNEL HAGEN).

Als *Indicator* dient eine Lösung von Methylrot in einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge 0,1 n Natronlauge. Die für eine Titration erforderliche, sehr kleine Menge dieser Lösung wird mit Hilfe eines Glasfadens übertragen.

Arbeitsweise. Das mit Wasserdampf überdestillierte Ammoniak, das man in einem gründlich ausgedämpften 100 cm³-ERLENMEYER-Kolben aus Jenaer Geräteglas oder besser in einem Quarzglaskölbchen (s. S. 299, Bem. II) in 5 bis 10 cm³ 0,01 n Salzsäure, die bereits eine geringe Menge Methylrotlösung enthält, aufgefangen hat, wird durch Rücktitration des Säureüberschusses mit der 0,01 n Natronlauge bestimmt. Kurz vor dem Erreichen des Umschlagspunktes ist die Lösung einmal tüchtig aufzukochen, um gelöstes Kohlendioxyd zu beseitigen; dann wird nach dem Abkühlen vorsichtig weitertitriert, bis die kanariengelbe Farbe zum erstenmal während mehrerer Minuten bestehen bleibt. Verwendet man etwas mit dem Indicator versetzte Lauge als Vergleichsfarbe, so ist die Titration auch bei künstlichem Licht leicht genau ausführbar (PREGL, 2. Aufl.).

¹ Nähere Angaben über diese Art der Herstellung von Lösungen bestimmter Normalität finden sich bei PREGL (b).

Bemerkungen. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen ist nach PREGL leicht eine *Genauigkeit der Titration auf $\pm 0,01 \text{ cm}^3$ 0,01 n Lösung* zu erreichen.

KEYSSNER und TAUBÖCK arbeiten mit 0,02 n Schwefelsäure und carbonatfreier 0,02 n Natronlauge als Maßlösungen; als Indicator ziehen sie wegen des weit schärferen Umschlages die Mischung von Methylrot mit Methylenblau (s. S. 325) dem reinen Methylrot vor. Der *Mischindicator* wird bereitet durch Vermischen einer Lösung von 0,2 g Methylrot in 100 cm³ Alkohol mit 50 cm³ einer Lösung von 0,125 g Methylenblau in 100 cm³ Alkohol [GOTTLIEB; ANDERSEN und JENSEN (b)]*. Der Unterschied ihrer Arbeitsweise gegenüber der von PREGL angegebenen besteht im wesentlichen darin, daß sie reine Ammoniumchloridlösung zur Kontrolle der Maßlösungen verwenden und damit einen durch den verschiedenen Gehalt an Ammoniumsalz bedingten Unterschied in der Endpunktsbestimmung bei der Einstellung der Lösung und der Ammoniakbestimmung vermeiden:

Um die *0,02 n Säure mit der Lauge zu vergleichen*, werden 10 cm³ der ersteren mit 10 cm³ Wasser und 5 Tropfen Indicator versetzt und mit der 0,02 n Natronlauge titriert, bis die rotviolette Farbe des Indicators zu verblassen beginnt. Nach Abspülen der Kolbenwand mit sehr wenig Wasser wird weiter titriert, bis die Lösung nach annähernder Farblosigkeit plötzlich lichtgrün wird. Die grüne Farbe geht beim Stehen unter dem Einfluß des Kohlendioxydes der Luft zurück. Einem etwaigen Kohlensäuregehalt der Lösungen ist auch hier durch Aufkochen kurz vor dem Umschlag Rechnung zu tragen. Die *Prüfung der Maßlösungen gegen 0,02 n Ammoniumchloridlösung*, die 1,0700 g reines, über Schwefelsäure getrocknetes Ammoniumchlorid in 1000 cm³ enthält, geschieht durch Destillation von 5,00 cm³ dieser Lösung nach Zusatz von Natronlauge unter Vorlegen von 10 cm³ der 0,02 n Schwefelsäure nach der auf S. 297 angegebenen Arbeitsvorschrift und Rücktitration des Überschusses der Säure. Durch eine zweite gleiche Destillation ohne Ammoniumchlorid ist der Blindwert zu bestimmen, der bei der Berechnung berücksichtigt werden muß. Die *Nachprüfung der Lösungen* ist nach KEYSSNER und TAUBÖCK bei Neueinrichtung der Titrationsapparatur jeden Tag zu wiederholen, später etwa wöchentlich. Die Genannten geben den *Titrationfehler* zu *höchstens $\pm 0,02 \text{ cm}^3$* an (vgl. auch SCHULEK und VASTAGH).

BAGGESGAARD-RASMUSSEN und CHRISTENSEN^v erwenden anstatt der Natronlauge die gegen Kohlendioxyd viel unempfindlichere Boraxlösung in Gegenwart von Methylrot allein oder im Gemisch mit Methylenblau.

b) Bei der Methode von CONWAY und BYRNE ist das Ammoniak stets in 1 cm³ überschüssiger Säure zu bestimmen, deren Konzentration je nach der vorhandenen Ammoniakmenge etwa zwischen 0,1 bis 0,001 n liegt (s. S. 308f.). Zum Zurücktitrieren wird im allgemeinen eine Lauge verwendet, deren Konzentration halb so groß ist wie die der Säure (s. S. 309). Nur für Konzentrationen unter 0,01 n soll diese Lauge carbonatfrei hergestellt und auch zur Bereitung der Säure kohlenstoffsaurefreies Wasser verwendet werden. Die Abmessung der Lösungen geschieht mit 2 cm³-Mikrobüretten. Der *Mischindicator* von TASHIRO *aus Methylrot und Methylenblau* hat sich bei folgender Anwendungsweise als besonders empfindlich erwiesen (s. auch BANDEMER und SCHAIBLE):

Aus reinsten Reagenzien werden 200 cm³ alkoholische 0,1%ige Methylrotlösung und 50 cm³ alkoholische 0,1%ige Methylenblaulösung hergestellt und miteinander vermischt. In brauner Flasche aufbewahrt, ist diese Vorratslösung unbegrenzt haltbar (CONWAY). Vor Gebrauch wird 1 Raumteil davon mit 1 Raumteil Alkohol und 2 Raumteilen Wasser versetzt; dazu fügt man soviel carbonatfreie Alkalilösung, daß die rote Farbe verschwindet. Man wählt dann ent-

* Über die Zusammensetzung des gleichen Mischindicators bei CONWAY und BYRNE vgl. unten unter b). LUNDIN, ELLBURG und RIEHM stellen die Lösung mit 50%igem Alkohol anstatt mit 96%igem her.

sprechend auch bei der Titration als Farbton denjenigen, bei dem keine Spur Rot mehr zu erkennen ist. Der Übergang von einem gerade erkennbaren Rosa zu einem gerade erkennbaren Grün erfolgt bei Änderung des p_H -Wertes von 5,45 auf 5,50. Für eine Bestimmung genügen wenige Tropfen des Indicators; bei sehr verdünnten Maßlösungen ist die Indicatormenge jedoch genau abzumessen, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man den Indicator der Säure bereits bei deren Herstellung zusetzt. Man bereitet die Säure dann unter Zusatz von 20% Alkohol, gibt dabei vor dem genauen Auffüllen auf das Endvolumen für je 100 cm³ 1 cm³ der Indicatorvorratslösung zu, die man zuvor mit etwas Wasser verdünnt und sorgfältig bis zum Umschlagsfarbton mit Lauge versetzt hat. Eine solche Lösung ist monatelang haltbar.

Zur Bestimmung von *Ammoniakmengen von weniger als 1 γ* bei etwa gleichen Volumverhältnissen empfehlen CONWAY und BYRNE die Verwendung von 0,0002 n Salzsäure und 0,0005 n Bariumhydroxydlösung (s. S. 309). Zur Herstellung dieser Lösungen verdünnen sie konzentriertere Maßlösungen mit Wasser, das mit dem Mischindicator annähernd den als Endpunkt gewählten Farbton gibt.

Für die von KIRK angegebene Methode zur volumetrischen Bestimmung kleinster Ammoniakmengen ist im Vergleich mit der Methode von CONWAY und BYRNE charakteristisch, daß bei Verwendung von reinem *Methylrot* als Indicator eine hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit dadurch erreicht wird, daß mit sehr kleinen (mit Capillarpipette und -bürette abzumessenden) Mengen der Maßlösungen und verhältnismäßig großen Konzentrationen derselben gearbeitet wird (s. S. 307 sowie S. 312). Bei der *Destillationsmethode* von KIRK (S. 307) ist die Kohlensäure durch Aufkochen der Lösung kurz vor dem Endpunkt zu beseitigen.

c) Liegen sehr kleine Mengen Ammoniak in verhältnismäßig großen Verdünnungen vor, wie es bei den Arbeitsweisen von BARNETT und von KUISEL der Fall ist, die das Ammoniak mit Hilfe der Durchlüftungsmethode bzw. der Wasserdampfdestillation abtrennen, und wird dabei mit Maßlösungen gearbeitet, deren Konzentrationen kleiner als 0,1 n sind, so wird zweckmäßig zur genauen Festlegung des Titrationsendpunktes eine *Vergleichslösung* benutzt. BARNETT bestimmt *12 γ Ammoniak in 15 cm³* einer Lösung, die etwa 0,0002 n an Salzsäure ist, durch Titration mit 0,005 n Lauge, indem er eine mit einem geeigneten Acetatpuffer bestimmte Mischfarbe von *Methylrot* als Endpunkt wählt. KUISEL titriert die zur Absorption des Ammoniaks verwendete Kaliumhydro-sulfatlösung (s. S. 303) mit carbonatfreier, etwa 0,004 n (n/280) Kalilauge in Gegenwart eines *Mischindicators aus Propylrot* (s. S. 326) und *Methylenblau* auf einen p_H -Wert von 5,85 (Umschlag nach Gelbgrün). Gegen eine Vergleichslösung ist dabei der Umschlag auf Zusatz von 0,01 cm³ Lösung (mit einer 2 cm³-Mikrobürette gemessen) sehr scharf zu erkennen. (Vgl. auch GOTTLIEB.)

Zur *Bereitung des Indicators* wird 0,1 g reinstes Propylrot mit 7,4 cm³ 0,05 n Natronlauge im Achatmörser fein zerrieben; man verdünnt dann mit 200 cm³ Wasser und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Auflösung. Nach dem Abkühlen setzt man 25 cm³ wäßrige 0,5%ige Methylenblaulösung zu und verdünnt auf 500 cm³.

Bei der Wahl von *Pufferlösungen* als Vergleichslösungen ist ein etwaiger Einfluß von Salzen auf den Farbumschlag zu berücksichtigen [s. z. B. KÜHNEL HAGEN unter e)].

d) Über die von LINDERSTRÖM-LANG und HOLTER gewählten Titrationsbedingungen, die denen von KIRK ähnlich sind, ist S. 313 das Wesentliche gesagt worden. Der einem p_H -Wert von 5,9 entsprechende Farbton des zur Erkennung des Endpunktes verwendeten *Bromkresolpurpurs* wird festgelegt mit Hilfe einer entsprechenden Phosphatpufferlösung, die sich zusammen mit derselben Menge Indicator in einem gleichen Häutchen befindet wie die zu titrierende Lösung. Eine Wasserhaut

über der Vergleichslösung schützt diese vor dem Verdunsten. Für kleine Ammoniakmengen wird 0,01 n Natriumboratlösung einer 0,01 n Natriumhydroxydlösung vorgezogen, weil erstere beständiger ist. Die Einstellung der Lauge gegen die genau bekannte Salzsäure geschieht wieder unter genauer Einhaltung der bei der Ammoniakbestimmung vorliegenden Bedingungen.

e) Besonderer Erwähnung bedarf noch die Titrationsmethode von KÜHNEL HAGEN, die sich von den besprochenen durch die Wahl eines viel höheren Titrierexponenten, nämlich $p_H = 7,2$, unterscheidet und bei der infolgedessen der Einfluß von Kohlensäure und von aus dem Glas gelösten Verunreinigungen in stärkerem Maße zu berücksichtigen ist (s. S. 326, Bem. IV). Für den *Mischindicator* ist kennzeichnend, daß mit dem Zusatzindicator (Methylrot) nicht eine Farbänderung des Hauptindicators (Bromthymolblau) bezweckt wird, sondern nur eine Voranzeige des Titrationsendpunktes.

Arbeitsvorschrift. *Lösungen.* Es werden etwa 0,007 n ($n_{/140}$) *Salzsäure* und *Natronlauge* angewendet. Hinsichtlich Herstellung und Aufbewahrung gilt grundsätzlich das S. 327 Gesagte. Der Gehalt der 0,1 n Salzsäure dient als Grundlage für die Einstellung der Lösung. Zum Verdünnen wird Wasser verwendet, das man durch Destillation von 800 cm³ gewöhnlichem destillierten Wasser, dem man 10 cm³ 33%ige Natronlauge zugesetzt hat, herstellt; die zuerst übergehenden 200 bis 300 cm³ werden verworfen und nur die folgenden 400 cm³ in ausgedämpften Flaschen aus Jenaer Glas oder Pyrex- (Duran-)glas aufbewahrt. Die mit diesem Wasser aus 0,1 n Salzsäure erhaltene 0,007 n Säure wird nicht nochmals mit einer Ursubstanz verglichen (vgl. PREGEL). Für die Verdünnung der Säure bei der Einstellung der verdünnten Lauge gegen die Säure wird das Verdünnungswasser direkt in das Titriergefäß destilliert. Die Lauge soll in Zwischenräumen von 4 bis 5 Tagen (durch zwei Titrationsen) gegen die Säure geprüft werden; außerdem ist von Zeit zu Zeit eine Kontrollbestimmung mit bekannter Ammoniumchloridlösung zu machen. — Der *Mischindicator* enthält 0,01% Methylrot und 0,04% Bromthymolblau in 96%igem Alkohol (Bromthymolblau ändert seine Farbe von Gelb nach Blau zwischen den p_H -Werten 6,0 und 7,6). — Die *Vergleichslösung* ist ein Phosphatpuffer nach SÖRENSEN mit einem p_H -Wert von 6,98 (der Unterschied gegenüber dem Titrationsendpunkt von 7,2 wird durch den Salzfehler des Indicators veranlaßt), der die gleiche Menge Indicator enthält wie die zu titrierende Lösung.

Die *Laugenbürette* faßt 5 cm³ und ist in 0,02 cm³ unterteilt. Die an dem Hahn befindliche Auslaufspitze, die während der Titration in die Lösung eintauchen soll, hat eine Länge von 100 mm, von der die unteren 20 mm aus einer engen Capillare bestehen, um Diffusionen zu verhindern. Die Genauigkeit der Bürettenablesung (mit Lupe) beträgt 0,004 cm³ (entsprechend 0,4 γ Stickstoff).

Titration. Zur Titration liegt eine Lösung vor, die aus 5 cm³ etwa 0,007 n Salzsäure, 0,50 cm³ Indicatorlösung und 90 cm³ ammoniakhaltigem Destillat entstanden ist (s. S. 292f.). Die erforderliche Entfernung jeder Spur von Kohlendioxyd vor der Titration geschieht bei Zimmertemperatur durch Istündiges Durchleiten von besonders gereinigtem Stickstoff¹ (Auskochen ist wegen der Löslichkeit des Glases unzulässig). Das Einleiten von Stickstoff muß auch während der anschließenden Titration fortgesetzt werden, für die man den Stöpsel des Kolbens mit einer lose aufliegenden Glasglocke vertauscht, durch deren Durchbohrung die Bürettenspitze hindurchgeführt werden kann. Die Spitze soll einige Zentimeter in die Lösung eintauchen. Nach Zugabe von Lauge bis zur Mischfarbe des Methylrotes leitet man, ohne die Bürette zu entfernen, 20 Min. lang Stickstoff durch und titriert erst dann

¹ Der Stickstoff geht zunächst durch eine mit Schwefelsäure (1:1) gefüllte Waschflasche nach FRIEDRICH [Angew. Ch. 25, 1059 (1912)], dann durch ein 800 mm langes, senkrecht stehendes Rohr mit feinkörnigem Natronkalk, darauf durch eine gleiche, mit 4 n Natronlauge gefüllte Waschflasche und schließlich durch ein ziemlich langes Wattefilter. Eine Verzweigung des Ableitungsröhres ermöglicht gleichzeitige Verwendung des Stickstoffes für verschiedene Zwecke.

sehr langsam bis zu der Farbe der Vergleichslösung, die 10 Min. bestehen bleiben muß. Von dem Laugeverbrauch ist zunächst die für 0,50 cm³ Indicatorlösung erforderliche Natronlauge menge abzuziehen; diese Menge ist besonders zu bestimmen, sie beträgt etwa 0,09 cm³ der Maßlösung. Das so erhaltene Ergebnis für Ammoniak bzw. Stickstoff muß noch um den der Tabelle 6 zu entnehmenden Wert vergrößert werden, da über den Äquivalenzpunkt der Ammoniumchlorid-lösung hinaus titriert worden ist (s. S. 326).

Tabelle 6. Korrekturen für die gefundenen Stickstoffwerte.

Gefundene γ Stickstoff	0	5	10	20	50	100	200	300	400
Hinzuzufügende Korrektur in γ Stickstoff .	0	0,6	0,8	1,2	1,7	2,2	2,8	3,4	3,6

Die Werte wurden berechnet auf Grund der Hydrolyse von Ammoniumchlorid. Es wurde außerdem durch Versuche ermittelt, daß ein Zusatz von 0,007 bis 0,009 cm³ ⁿ/₁₄₀ Salzsäure oder Natronlauge den p_H-Wert in der Nähe des Titrationsendpunktes um 0,2 verschiebt, wenn nicht mehr als 0,4 mg Ammoniak zugegen sind und unter den angegebenen Bedingungen gearbeitet wird.

Bemerkungen. Hinsichtlich der von KÜHNEL HAGEN erreichten Genauigkeit der Ergebnisse vgl. S. 293.

Istündiges Einleiten von Stickstoff ist nach KÜHNEL HAGEN dann genügend, um alle Kohlensäure zu entfernen, wenn der p_H-Wert der Lösung kleiner als 6 ist.

Um ein Eindringen von Kohlendioxyd von außen zu vermeiden, werden in der Reinigungsapparatur für den Stickstoff alle Verbindungen durch Schiffe hergestellt; die Verbindung zwischen dem Gasleitungsrohr und dem Titrierkölbchen (s. S. 292) — gegebenenfalls auch die zwischen den verschiedenen Kölbchen, aus denen gleichzeitig die Kohlensäure entfernt werden soll — besteht aus dickwandigem, nach PRÉGL im Vakuum bei 100° mit Vaseline durchtränktem Gummischlauch (die Behandlung mit Vaseline ist etwa alle 8 Tage zu wiederholen).

Über die Destillationsmethode von KÜHNEL HAGEN vgl. S. 292f.

VII. Potentiometrische Titration des Säureüberschusses (BAGGESGAARD-RASMUSSEN und CHRISTENSEN; PRIDEAUX). Die potentiometrische Titration ist mit Hilfe der *Chinon-Chinhydronelektrode* sehr genau ausführbar. Befinden sich 20 cm³ etwa 0,1 n Ammoniaklösung in einem Überschuß von 0,2 oder 0,1 n Salzsäure und enthält die Lösung zugleich eine Suspension von Chinon und Hydrochinon, so ist der Potentialsprung an einer Platinelektrode am Ende der Titration auch bei Zusatz sehr kleiner Mengen Lösung so groß, daß noch mit 0,01 n Lösung aus-titriert werden kann. Ist schließlich die Lösung an Ammoniumchlorid 0,03 n, so entspricht das Ergebnis auf 0,1% demjenigen, das man unter gleichen Verhältnissen bei der Titration mit Methylrot auf einen gelben Farbton erhält (PRIDEAUX). BAGGESGAARD-RASMUSSEN und CHRISTENSEN titrieren mit gleicher Elektrode unter Verwendung von Natriumboratlösung als Maßlösung. Hinsichtlich der p_H-Werte am Titrationsendpunkt vgl. S. 273.

Von Bedeutung ist diese Methode vor allem für die *Ammoniakbestimmung in farbigen und trüben Lösungen*, z. B. in Gaswasser. PRIDEAUX bringt dieses auf eine 0,09 n Ammoniakkonzentration, gibt eine bestimmte Menge zu einem Überschuß von Säure und kocht zunächst die flüchtigen Säuren aus. Der Potential-sprung ist danach ebenso scharf wie bei reinen Ammoniaklösungen.

VIII. Konduktometrische Titration¹. Zur konduktometrischen Rücktitration eines Säureüberschusses ist Kalilauge günstiger als Natronlauge, während für die direkte Titration neutraler Ammoniumsalzlösungen Natronlauge vorzuziehen ist. (Über diese Bestimmung vgl. S. 340.) Während der Neutralisation der überschüssigen Säure fällt die Leitfähigkeit stark ab; in der graphischen Darstellung ergibt sich ein erster Knick bei der Neutralisation des Säureüberschusses. Ein zweiter Knick folgt, wenn alles Ammoniak durch die Lauge aus dem vorliegenden Ammoniumsalz in Freiheit gesetzt worden ist. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, das Ammoniak in Ammoniumsalzen konduktometrisch auch direkt mit Lauge zu titrieren.

¹ Persönliche Mitteilung von Herrn G. JANDER.

Die direkte konduktometrische Titration von Ammoniak, die von PFUNDT nach der visuellen Methode nachgeprüft worden ist, geschieht vorteilhaft mit einer mittelstarken Säure wie Essigsäure. Bei Verwendung dieser Säure als Reagens folgt auf die ansteigende Neutralisationsgerade in der graphischen Darstellung des Leitfähigkeitsverlaufes eine Säuregerade, welche der Reagensachse praktisch parallel läuft. Der den Äquivalenzpunkt anzeigende Knickpunkt ist bei dieser Kurvenform schärfer als derjenige, welchen man bei der Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure als Reagens erhält. Im letzten Falle steigt die Säuregerade steiler an und bildet mit der Neutralisationsgeraden einen verhältnismäßig flachen Knick. S. auch JANDER und PFUNDT; KOLTHOFF (a); TREADWELL und JANETT; BRUNI und SANDONNINI.

IX. Titration von Ammoniak in Anwesenheit eines Überschusses von Borsäure.
Liegt das zu bestimmende Ammoniak in Borsäurelösung vor, so kann es unmittelbar mit einer starken Säure titriert werden, wenn der angewendete Indicator gegen Borsäure weitgehend unempfindlich ist.

Vorbemerkung. Bei der Beurteilung des p_H-Wertes von Borsäurelösungen ist zu beachten, daß in konzentrierteren Lösungen (> 0,1 mol) Bildung von stärker sauren Polyborsäuren eintritt [KOLTHOFF (b), (c); vgl. auch MIKA]. Dadurch entsprechen den verschiedenen Konzentrationen die in Tabelle 7 angegebenen p_H-Werte.

Tabelle 7. p_H-Werte von Borsäurelösungen bei 18°. (Eine 4%ige Borsäurelösung ist etwa 0,6 mol.)

Borsäurekonzentration (mol)	p _H -Wert
0,02	5,5
0,1	5,1
0,25	4,59
0,5	4,11
0,75	3,47

Da demnach die anwesende Borsäure die saure Reaktion der am Ende der Titration vorliegenden Ammoniumsalzlösung merklich beeinflusst, muß bei zu vergleichenden Bestimmungen die am Ende der Titration vorliegende Borsäurekonzentration annähernd gleich sein. Weiterhin ist die Schärfe des Titrationsendpunktes dann am größten, wenn dessen p_H-Wert kleiner oder höchstens gleich dem der entsprechenden

Borsäurelösung ist. Für eine Lösung, die an Borsäure etwa 0,2 oder höher molar ist, wählt man daher zweckmäßig einen Indicator von der Art des Methyloranges oder des Dimethylgelbes (WINKLER; SZEBELLÉDY und SCHALL); bei Gebrauch von Methylrot muß wenigstens auf einen deutlich sauren Farbton titriert werden. Dagegen gibt eine etwa 0,1 mol Borsäurelösung in Gegenwart von Methylrot mit 0,1 n Salzsäure auch beim Mischfarbton noch eine scharfe Farbänderung¹. Am sichersten arbeitet man mit einer den Endfarbton festlegenden Vergleichslösung, für die meist eine Borsäurelösung von der am Ende der Titration vorliegenden Konzentration, die die gleiche Menge Indicator enthält, gewählt wird. So ist bei Gebrauch von Methylrot auch mit 0,01 n Salzsäure eine genaue Titration möglich. Dem Unterschied zwischen dem Titrationsendpunkt und dem Äquivalenzpunkt kann auch hier dadurch Rechnung getragen werden, daß man entweder die Salzsäure gegen reines Ammoniumchlorid genau nach der Arbeitsvorschrift einstellt oder die den Titrationsverhältnissen entsprechende Indicatorkorrektur ermittelt (durch Titration einer dem Äquivalenzpunkt entsprechend zusammengesetzten Lösung gegen dieselbe Vergleichslösung) und jedesmal berücksichtigt (s. S. 324).

Ebenso wie bei der gewöhnlichen Titration mit Indicatoren von einem dem des Methylrotes entsprechenden Umschlagsintervall ist bei genauen Titrationen — insbesondere bei verdünnten Lösungen — wieder auf das Vorhandensein von Kohlensäure zu achten; diese ist gegebenenfalls kurz vor dem Endpunkt durch

¹ Beachte die Titration mit Natriumboratlösung anstatt mit Natronlauge bei BAGGESGAARD-RASMUSSEN und CHRISTENSEN (S. 328 und 331) sowie bei LINDERSTRØM-LANG und HOLTER (S. 330)!

Auskochen der sauren Lösung zu entfernen. Als Maßlösung ist Salzsäure der Schwefelsäure vorzuziehen. Auch hinsichtlich der übrigen Gesichtspunkte gilt das über gewöhnliche Titrationsen Gesagte (s. besonders S. 323 f., Bem. I).

In Tabelle 8 sind die für die Titration von Ammoniak in Anwesenheit von Borsäure empfohlenen Indicatoren zusammengestellt.

Tabelle 8. Indicatoren für die Titration von Ammoniak in Anwesenheit von Borsäure.

Indicator	Umschlagsintervall(pH)	Verwendet von
Dimethylgelb	2,9—4,0	SZEBELLÉDY und SCHALL; KOLTHOFF (c), S. 164
Methylorange	3,0—4,4	WINKLER; BERNARD; ADLER; MENZEL; SCALES und HARRISON; COX, BRIGGS und HUDSON
Bromphenolblau	3,0—4,6	SCALES und HARRISON; SPEARS; MARKLEY und HANN; BALDERSTON; COX, BRIGGS und HUDSON; GERDEL (s. dagegen STOVER und SANDIN)
Kongorot	3,0—5,2	WINKLER; SCALES und HARRISON
Methylrot	4,4—6,2	STOVER und SANDIN; ALLEN; PIETERS und MANNENS; INGLE; MEEKER und WAGNER; MIKA; KUBELKA und NEMEC
Methylrot und Methylenblau	4,4—6,2	STOVER und SANDIN; MEEKER und WAGNER; BRECHER
Methylrot und Tetrabromphenolblau (3,0—4,6)*	(etwa 3,0—6,2)	STOVER und SANDIN
Lackmoid	4,4—6,4	PIETERS und MANNENS

Arbeitsvorschrift von MEEKER und WAGNER. Der ammoniakhaltigen Borsäurelösung ist die gleiche Menge Methylrot zuzusetzen, die notwendig ist, um der die gleiche Menge Borsäure in dem am Ende der Titration vorliegenden Volumen enthaltenden Vergleichslösung (bereitet mit kohlendioxidfreiem Wasser) eine deutliche, jedoch nicht zu starke rote Farbe zu geben. Wurden 50 cm³ 4%ige Borsäurelösung bei der Destillation vorgelegt und beträgt das Titrationsendvolumen etwa 250 cm³ (die Lösung ist dann an Borsäure etwa 0,15 mol), so sind 2 bis 4 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von *Methylrot* in 95%igem Alkohol hinreichend. Das kalte Destillat wird mit 0,1 n Salzsäure bis zur Farbgleichheit mit der Standardlösung titriert. Das Endvolumen soll dem der Vergleichslösung auf ± 10 cm³ gleich sein, nötigenfalls ist noch etwas ausgekochtes Wasser zuzusetzen. Der Farbvergleich kann leicht und genau auf 0,01 bis 0,02 cm³ 0,1 n Lösung ausgeführt werden. Der Einfluß des der zu bestimmenden Ammoniakmenge entsprechenden Ammoniumsalzgehaltes auf die Vergleichslösung kann vernachlässigt werden. (Letztere ist in fest verschlossenem Gefäß mindestens 1 Tag haltbar.)

Bei der Bestimmung kleinerer Ammoniakmengen werden die vorgelegten 5 cm³ 4%ige Borsäurelösung schließlich auf ein Endvolumen von 35 bis 40 cm³ verdünnt (entsprechend einer Borsäurekonzentration von 0,1 bis 0,08 mol). Dafür werden etwa 2 Tropfen 0,05%ige Methylrotlösung verwendet. In diesem Falle kann der Endpunkt auf ganz entsprechende Weise mit 0,01 n Salzsäure auf 0,01 cm³ genau festgelegt werden.

Die 0,1 n und die 0,01 n Salzsäure werden gegen Natriumcarbonat unter Verwendung von Methylrot eingestellt, wobei die Kohlensäure kurz vor dem Endpunkt auszukochen und danach die rasch gekühlte Lösung auszutitrieren ist. Die Titration der Carbonatlösung in Anwesenheit von Borsäure mit Hilfe der Borsäurevergleichslösung liefert das gleiche Ergebnis, wenn im ersten Fall bis zum ersten Auftreten der rosa Farbe titriert worden ist.

* Vgl. W. C. HARDEN und N. L. DRAKE: Am. Soc. 51, 562, 2278 (1929). Auch dieser Zusatz dient nur zur Veränderung der Farbe des Methylrotes zwecks besserer Erkennbarkeit des Umschlages.

Bei der angegebenen Arbeitsweise hat sich Methylrot als geeigneter erwiesen als der Mischindicator mit Methylenblau, obwohl z. B. die Ergebnisse der Mikrotitration bei der Bestimmung von 1,2 mg Stickstoff die gleichen sind (Genauigkeit 1 bis 2 γ , also die gleiche wie bei PREGL).

Bemerkungen. Es sei hier nur noch auf die Angaben über die Mikrotitration von MIKA hingewiesen. (Über dessen Destillationsmethode vgl. S. 295f.) MIKA hat bei der Titration schließlich ein Endvolumen von 8 cm³ und eine etwa 0,16 mol Borsäurekonzentration. Den p_H-Wert der so erhaltenen Lösung hat er zu etwa 4,8 ermittelt; infolgedessen verwendet er eine diesem Wert entsprechende Pufferlösung (aus 10,25 cm³ 0,1 mol Citronensäurelösung und 9,75 cm³ 0,2 mol Dinatriumhydrophosphatlösung) als Vergleichslösung. Die Menge des vorhandenen Ammoniaks (0,5 bis 1,0 mg) kann dabei vernachlässigt werden. MIKA gibt die Genauigkeit, mit der der Endpunkt festgelegt werden kann, zu 0,007 g 0,01 n Salzsäure an. Durch einen zum Durchmischen der Lösung während der Titration verwendeten kohlendioxidfreien Luftstrom wird zugleich die Kohlensäure beiseitigt.

Im Gegensatz zu MIKA haben STOVER und SANDIN bei der Mikrotitration eine an Borsäure nur etwa 0,02 mol Lösung.

WATSON titriert Ammoniak in Borsäurelösung elektrometrisch mit Hilfe der Chinhydronelektrode.

Literatur.

- ADLER, L.: Z. ges. Brauw. **39**, 162, 169 (1916); durch C. **87 II**, 601 (1916). — ALLEN, W. F.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 239 (1931). — ANDERSEN, A. C. u. B. N. JENSEN: (a) Fr. **67**, 427 (1925/26); (b) **83**, 114 (1931). — ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS: Official and Tentative Methods of Analysis. Washington 1930.
- BAGGESGAARD-RASMUSSEN, H. u. C. E. CHRISTENSEN: (a) Dansk Tidsskr. Farm. **1**, 65 (1926); durch C. **97 II**, 2987 (1926); (b) Festschr. ALEXANDER TSCHIRCH **1926**, 263; durch C. **98 I**, 2756 (1927). — BAILEY, L. H.: Cereal Chem. **6**, 454 (1929); durch C. **101 I**, 411 (1930). — BALDERSTON, L.: J. Am. Leather Chem. **22**, 261 (1927); durch C. **98 II**, 1653 (1927). — BANDEMER, S. L. u. PH. J. SCHAIBLE: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 201 (1936). — BARNETT, G. D.: J. biol. Chem. **29**, 459 (1917). — BERL, E.: BERL-LUNGE, Bd. 1, S. 301. Berlin 1931. — BERNARD, E.: (a) Angew. Ch. **27**, 664 (1914); (b) L. V. St. **86**, 331 (1915). — BJERRUM, N.: (a) Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. Stuttgart 1914; (b) Ann. Acad. Sci. Fenn. A. **29**, Nr. 1 (1927); durch C. **99 I**, 97 (1928) u. Brit. chem. Abstr. **1928 A**, 264. — BOUSSINGAULT, J. B.: J. pr. **51**, 281 (1850). — BRECHER, C.: Wien. klin. Wchschr. **49**, 1228 (1936); durch C. **108 I**, 3839 (1937). — BRUNI, G. u. C. SANDONNINI: Z. El. Ch. **16**, 223 (1910). — BYERS, W. B.: Chemist-Analyst **21**, 15 (1932); durch C. **103 II**, 576 (1932).
- CONWAY, E. J.: Biochem. J. **29**, 2755 (1935). — CONWAY, E. J. u. A. BYRNE: Biochem. J. **27**, 419 (1933). — COX, G. J., F. BRIGGS u. L. HUDSON: J. Labor. clin. Med. **14**, 159 (1928); durch C. **100 I**, 931 (1929).
- DREKTER, L.: Chemist-Analyst **22**, 10 (1933); durch C. **105 I**, 577 (1934).
- FOLIN, O.: H. **37**, 161 (1902/03). — FRESSENTUS, R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 3. Aufl. Braunschweig 1853.
- GERDEL, R. W.: Plant Physiol. **7**, 517 (1932). — GERNGROSS, O. u. W. E. SCHAEFER: Angew. Ch. **36**, 391 (1923). — GIBBS, G. E. u. P. L. KIRK: Mikrochemie **16**, 25 (1934). — GOTTLIEB, E.: Bio. Z. **194**, 151 (1928).
- HARTE, R. A.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 432 (1935).
- INGLE, J. D.: Chemist-Analyst **21**, 8 (1932); durch C. **103 II**, 576 (1932).
- JANDER, G. u. O. PFUNDT: Leitfähigkeitstitionen und Leitfähigkeitsmessungen, 2. Aufl., S. 68. Stuttgart 1934. — JOHNSON, A. H. u. J. R. GREEN: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **2**, 2 (1930).
- KEYSSNER, E. u. K. TAUBÖCK: Handb. Pflanzenanal. **4**, 3; III, 2. S. 1345. Wien 1933. — KIRK, P. L.: Mikrochemie **16**, 13 (1934). — KLINGER, P. u. W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw. **10**, 463 (1937) u. Techn. Mitt. Krupp **5**, 61 (1937). — KOCHMANN, M.: Bio. Z. **63**, 479 (1914); durch C. **85 II**, 351 (1914). — KOLTHOFF, I. M.: (a) R. **39**, 280 (1920); (b) **45**, 501 (1926); (c) Die Maßanalyse, Bd. 2, S. 157, 164. Berlin 1931. — KUBELKA, V. u. V. NEMEC: Collegium **1936**, 689; durch C. **108 I**, 2525 (1937). — KÜHNEL HAGEN, S.: Fr. **83**, 164 (1931). — KUISEL, H. F.: Helv. **18**, 178 (1935).
- LINDERSTRØM-LANG, K. u. H. HOLTER: C. r. Carlsberg **19**, Nr. 20, 1 (1933). — LUNDIN, H., J. ELLBURG u. H. RIEHM: Fr. **102**, 161 (1935).

MARKLEY, K. S. u. R. M. HANN: J. Assoc. offic. agric. Chem. 8, 455, 464 (1925); durch Gm., Systeem-Nummer 23: Ammonium, S. 33. — MEEKER, E. W. u. E. C. WAGNER: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 5, 396 (1933). — MENZEL, H.: Z. anorg. Ch. 164, 2 (1927). — MIKA, J.: Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität Sopron 7, 92 (1935).

PÉLIGOT, C. r. 24, 550 (1847). — PIETERS, H. A. J. u. M. J. MANNENS: Chem. Weekbl. 29, 573 (1932). — PILCH, F.: M. 32, 21 (1911). — PREGL, F.: (a) Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. Berlin 1923; 3. Aufl. 1930; (b) Fr. 67, 23 (1925/26). — PRIDEAUX, E. B. R.: J. Soc. chem. Ind. 48, 87 T (1929).

REINITZER, R.: Angew. Ch. 7, 547, 573 (1894). — RUPP, E. u. R. LOOSE: B. 41, 3905 (1908). SAHA, S. K.: J. Indian chem. Soc. 13, 72 (1936); durch C. 107 II, 2206 (1936). — SANDIN, R. B. u. N. M. STOVER: Canadian J. Res. 2, 264 (1930); durch C. 101 II, 592 (1930). — SCALES, F. M. u. A. P. HARRISON: Ind. eng. Chem. 12, 350 (1920). — SCHLOESING, TH.: (a) J. pf. 52, 372 (1851); (b) C. r. 103, 227 (1886). — SCHULEK, E. u. G. VASTAGH: Fr. 92, 352 (1933). — SPEARS, H. D.: J. Assoc. offic. agric. Chem. 5, 105 (1921); durch Gm., System-Nummer 23: Ammonium, S. 33. — STOVER, N. M. u. R. B. SANDIN: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 3, 240 (1931). — SZEBELLÉDY, L. u. B.-M. SCHALL: Fr. 86, 127 (1931).

TASHIRO, S.: Am. J. Physiol. 60, 519 (1922); durch CONWAY und BYRNE a. a. O.; s. auch C. 94 I, 706 (1923). — THIEL, A.: Der Stand der Indicatorenfrage. Stuttgart 1911. — THOMAS, A. W. u. M. A. VAN HAUWAERT: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 338 (1934). — TREADWELL, W. D. u. S. JANETT: Helv. 6, 734 (1923).

WATSON, F. J.: Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) 33, 799 (1933); durch C. 106 II, 3269 (1935). — WEINBERG, G. J. u. S. PROSCHUTINSKY: Betriebslab. 4, 390 (1935); durch Fr. 105, 136 (1936). — WINKLER, L. W.: (a) Angew. Ch. 26, 231 (1913); (b) 27, 630 (1914). — WÜST, F. u. J. DUHR: Stahl Eisen 42, 1290 (1922).

2. Titration der an Ammoniak gebundenen Säure mit Lauge.

Da Ammoniak nur eine schwache und außerdem leicht flüchtige Base ist, kann es in Salzen durch Titration der gebundenen Säure mit starken Laugen bestimmt werden. Die einfachste, aber beschränkt anwendbare Methode besteht darin, das Ammoniak nach Zugabe eines Überschusses von Lauge auszukochen und die Lauge zurückzutitrieren. Die Titration kann jedoch auch unmittelbar in Anwesenheit von Ammoniak ausgeführt werden, wenn man die Arbeitsbedingungen so wählt, daß das Ammoniak die Erkennung des Titrationsendpunktes nicht stört. Im allgemeinen bedient man sich dazu der Bindung des Ammoniaks durch Formaldehyd; man kann aber auch die Abschwächung des basischen Charakters des Ammoniaks in stark alkoholischer Lösung verwenden. In besonderer Weise ermitteln AUGER sowie KAPPELMEIER den Äquivalenzpunkt. Die Titration ist weiterhin konduktometrisch ausführbar, während die potentiometrische Methode, ebenso wie die unmittelbar angewendete Indicatormethode, nur bei Verwendung konzentrierterer Lösungen brauchbare Ergebnisse liefert (KOLTHOFF und FURMAN; MÜLLER).

a) Methode von MOHR. Die säurefreie Ammoniumsalzlösung wird mit einer gemessenen überschüssigen Menge Lauge bekannten Gehaltes versetzt, das Ammoniak ausgekocht und der Laugeüberschuß mit Säure zurücktitriert.

Die Methode findet sich bereits 1873 bei MOHR. Etwas später ist sie z. B. von PRATT empfohlen worden. Von REINITZER wird sie bei der Verwendung von Ammoniumchlorid als Ursubstanz zur Einstellung von Lauge angegeben. In erster Linie macht man von ihr bei der Analyse von Düngesalzen Gebrauch.

Arbeitsvorschrift nach DE KLEERMAEKER und VAN BERS. Die zu untersuchende Lösung, die etwa 100 mg Stickstoff in Form von Ammoniumsalzen enthält und sich in einem 300 cm³-ERLENMEYER-Kolben aus gegen Alkali auch in der Hitze beständigem Glas (Jenaer Glas oder Pyrexglas) befindet, wird, wenn sie sauer ist, gegen einen geeigneten Indicator (am besten Methylrot) neutralisiert. Etwa vorhandene Kohlensäure ist vor dem Erreichen des Endpunktes durch Aufkochen der sauren Lösung zu beseitigen. Danach werden 25 cm³ einer eingestellten, etwa 0,3 n Lauge, 100 cm³ Wasser und einige Siedesteinchen (z. B. gereinigter granulierter Bimsstein) zugegeben. Man kocht dann gelinde während 1 bis 1½ Std., bis die entweichenden Dämpfe rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen, läßt noch

weitere 5 Min. sieden und versetzt nach dem Abkühlen mit soviel eingestellter 0,1 n Säure, daß der zugesetzte Indicator deutlich saure Reaktion zeigt. Die Lösung wird danach zur Beseitigung der Kohlensäure (s. auch Bem.) noch einige Male kurz aufgeköcht und nach dem Erkalten mit 0,1 n Lauge genau austitriert.

Bemerkungen. DE KLEERMAEKER und VAN BERS haben mit dieser Methode bei der Analyse von Ammoniumsulfat und Leuna-Salpeter eine *Genauigkeit von 0,2%* erreicht; nur vereinzelt betragen die Fehler 0,4 und 0,5%. Die Genannten verwenden als Indicator eine neutrale Lösung von gereinigtem Lackmoid ($p_H = 4,4$ bis $6,4$) und führen die Titration mit 0,1 n Schwefelsäure und carbonatfreier 0,1 n Lauge aus. Die Carbonatfreiheit ist jedoch nicht erforderlich, wenn man den Säureüberschuß hinreichend klein wählt, insbesondere, wenn man bei der Einstellung der Lauge gegen die Säure in gleicher Weise wie bei der Bestimmung zunächst einen geringen Überschuß an Säure zugibt und die Lösung aufköcht, ehe sie genau austitriert wird. Besonders zu beachten ist, daß beim Kochen der alkalischen Lösung kein Verspritzen von Lauge eintritt. Zweckmäßig setzt man einen kleinen Trichter (SORS nimmt eine gestielte Glaskugel) auf den Kolben. Durch das nochmalige Aufköchen nach dem Ansäuern der Lösung werden auch etwa in der alkalischen Lösung ausgefallene Hydroxyde in Lösung gebracht, wenn weniger reine Salze zu untersuchen sind. Bei Vorhandensein etwas größerer Mengen von Eisen und Aluminium ist allerdings Methylorange und besonders Dimethylgelb dem Methylrot oder Lackmoid vorzuziehen und nötigenfalls ein Farbstandard zur Festlegung des Titrationsendpunktes zu wählen.

Nach einer grundsätzlich gleichen Methode führen SORS, KERTÉSZ sowie KERTÉSZ, KOKOSKI und CLARK die Ammoniakbestimmung in Düngesalzen aus.

Der *Anwendungsbereich* ist dadurch beschränkt, daß weder farbige oder beim Kochen mit Lauge die Lösung färbende Stoffe zugegen sein dürfen, noch Substanzen, die — wie die Alkylamine — mit Ammoniak zugleich ausgetrieben werden, noch solche, die — z. B. infolge von Hydrolyse — Lauge binden oder bei der Titration Säure verbrauchen.

b) Formaldehydmethode („Formoltitration“). Ammoniumsalze setzen sich in wäßriger Lösung mit Formaldehyd gemäß der Gleichung



zu Hexamethylentetramin um. Die dabei freiwerdende Säure kann in Gegenwart von Phenolphthalein mit Lauge titriert werden, da das Hexamethylentetramin als sehr schwache Base [Dissoziationskonstante = $8 \cdot 10^{-10}$; s. KOLTHOFF (b)] auf diesen Indicator nicht einwirkt.

Die Umsetzung führt zu einem Gleichgewicht und ist nur bei geeigneter Wahl der Arbeitsbedingungen vollständig. Weiterhin ist zu beachten, daß die Hexamethylentetraminbildung eine gewisse Zeit erfordert. Die Reaktion ist jedoch weitgehend spezifisch, so daß sie in vielen Fällen die Ammoniakbestimmung ohne vorhergehende Destillation ermöglicht, auch neben Stoffen, die durch Destillation nicht abtrennbar sind (s. Bem. IV).

Die Methode ist etwa gleichzeitig von SÖRENSEN, MALFATTI und RONCHÈSE angegeben worden (1907 bis 1908). Besonders eingehend hat sich der letztere damit befaßt. Weitere Bearbeitungen haben nichts Wesentliches mehr geändert. Die Methode ist später vor allem für die Ammoniumbestimmung in Düngesalzen (VAN BERS; SELKE; ALTEN und WEILAND; PIETERS und MANNENS; DE KLEERMAEKER und VAN BERS) sowie im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß (z. B. BENNETT; SHAW; COLOBRARO; SLOBODSKAJA) angewendet worden. Für die Ammoniakbestimmung in physiologischen Lösungen, insbesondere im Harn, ist sie nach MALFATTI sowie RONCHÈSE von HENRIQUES und SÖRENSEN geprüft worden, während GRÜNHUT, OKUDA, BODNÁR und BARTA sowie OKOLOW sie bei der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel anwenden. A. ROCHE und J. ROCHE bestimmen den Titrationsendpunkt potentiometrisch. Vgl. im übrigen das Literaturverzeichnis S. 341.

Arbeitsvorschrift. Der Gehalt der Lösung an Ammoniumsalz soll etwa 0,02 bis 0,3 g Ammoniak in 10 bis 20 cm³ entsprechen. Freie Mineralsäure wird in

Anwesenheit von *Methylrot* mit carbonatfreier 0,5 n (oder verdünnterer) Natronlauge neutralisiert. Ist eine schwache auskochbare Säure, wie Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, zugegen, so wird diese zuvor durch längeres Sieden der sauren Lösung beseitigt. Zu der kalten neutralisierten Lösung gibt man danach 5 bis 10 cm³ 40%ige Formaldehydlösung (die Formalinlösung des Handels), die man unmittelbar zuvor mit der alkalischen Maßlösung in Anwesenheit von Phenolphthalein genau neutralisieren oder deren Laugeverbrauch man kennen muß (s. Bem. II), da sie meist Ameisensäure enthält. Nach 1 Min. ist die Umsetzung zwischen Ammonium-Ion und Formaldehyd soweit abgelaufen, daß man nach Zugabe einer stets gleichen, möglichst geringen Menge 1%iger *Phenolphthalein*lösung mit carbonatfreier 0,5 n Natronlauge (bzw. bei kleinen Mengen Ammoniak mit 0,2 oder 0,1 n Natronlauge oder auch mit Barytwasser) auf eine beständige, schwach rote Farbe der Lösung titrieren kann. Die letzten Kubikzentimeter Lauge sind dabei tropfenweise zuzusetzen, da dann die Umsetzung mit Formaldehyd vollständiger und der Umschlag schärfer ist. Die nach Zusatz von Formaldehyd verbrauchte Menge Lauge, von der man nötigenfalls die dem Säuregehalt der Formaldehydlösung entsprechende Menge in Abzug zu bringen hat, ist der vorhandenen Menge Ammoniumsalz äquivalent. 1 cm³ 0,5 n Natronlauge entspricht 8,5 mg Ammoniak oder 7 mg Stickstoff.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Liegen nur Ammoniumsalze starker Säuren vor (Chlorid, Sulfat, Nitrat) und enthält die Lösung keine schwachen Säuren, insbesondere keine Kohlensäure, wird außerdem hinreichend langsam zu Ende titriert, so liefert die Methode in kurzer Zeit recht genaue Ergebnisse, die denen der gewöhnlichen Destillationsmethode nicht nachstehen (BERL); die Titration ist dann auch noch mit kleineren Ammoniakmengen und 0,01 n Maßlösung genau ausführbar [KOLTHOFF; s. auch RONCHÈSE (b); SHAW]. Anderenfalls sind die Ergebnisse zu niedrig.

Mit der angegebenen Arbeitsweise kann der Ammoniumgehalt der *nach dem KJELDAHL-Aufschluß* vorliegenden Lösungen unmittelbar bestimmt werden. Störungen durch anwesende Kupfer- oder Quecksilber-Ionen vermeidet man am einfachsten durch vorherige Fällung mit Schwefelwasserstoff (COLOBRARO); Phosphorsäure darf bei dem Aufschluß nicht angewendet werden (s. Bem. III). Über die Mitbestimmung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen vgl. Bem. IV. Harnstoff ist ohne Einfluß.

II. Die Umsetzung zwischen Ammonium-Ion und Formaldehyd erfolgt nur dann hinreichend vollständig, wenn ein großer Überschuß¹ von Formaldehyd zugegen ist [SÖRENSEN; RONCHÈSE (a)] und wenn die zu titrierende Lösung nicht zu stark verdünnt ist. — Weiterhin ist zu beachten, daß eine neutralisierte *Formaldehydlösung* nicht haltbar ist; durch Oxydation bildet sich leicht von neuem Ameisensäure. Die gewöhnliche Lösung ist dagegen beständiger. SHAW empfiehlt deshalb, den Säuregehalt der Lösung gesondert zu bestimmen und die ihm entsprechende Menge Lauge an dem bei der Ammoniakbestimmung gefundenen Laugeverbrauch in Abzug zu bringen (s. auch McDOWALL). Im übrigen ist die Reinheit des Formaldehydes ohne Bedeutung (PIETERS und MANNENS).

III. Für die Wahl der Indicatoren ist die Stärke der freien und der an das Ammonium-Ion gebundenen Säure bestimmend. Für die Titration in Anwesenheit von Formaldehyd muß *Phenolphthalein* angewendet werden, da dieses von Hexamethylentetramin nicht beeinflußt wird (vgl. z. B. LÖSEKANN, ferner ESCHWEILER sowie VAN BERS). Obwohl der Umschlag von Phenolphthalein in Anwesenheit von Ammoniumsalzen unscharf und damit unsicher ist, wird dieser Indicator häufig auch zur Neutralisation der Lösung *vor* dem Zusatz von Formaldehyd angewendet. Diese Arbeitsweise ist jedoch nur dann für genauere Bestimmungen zulässig, wenn die Ammoniakmenge gering ist und wenn man den bei der Titration auf einen

¹ Theoretisch verbrauchen 17 g Ammoniak 45 g Formaldehyd.

deutlichen Umschlag begangenen Fehler empirisch bestimmt und durch eine Korrektur beim Endergebnis berücksichtigt, worauf bereits RONCHÈSE hinweist. Liegen *nur starke Säuren* vor, so ist *Methylrot* unbedingt vorzuziehen; bei der Bestimmung größerer Mengen mit stärker konzentrierter Lauge kann für die *erste* Neutralisation auch *Methylorange* angewendet werden (VAN BERS; PIETERS und MANNENS; BERL). MEURICE arbeitet mit *Rosolsäure*, die auch schon von RONCHÈSE angegeben wird. Enthält die Ammoniumsalzlösung dagegen *schwache Säuren*, z. B. Essigsäure oder saure Salze von Phosphorsäure, so muß anstatt Methylrot ein Indicator mit einem bei höheren p_H -Werten liegenden Umschlagsintervall angewendet werden; denn, wenn man aus der titrierten Säuremenge die vorhandene Menge Ammoniak bestimmen will, muß die Lösung vor dem Zusatz des Formaldehydes möglichst den p_H -Wert der reinen wäßrigen Lösung des vorliegenden Ammoniumsalzes besitzen. Für Ammoniumacetatlösungen empfiehlt KOLTHOFF *Neutralrot* ($p_H = 6,8$ bis $8,0$). Nötigenfalls ist in diesen Fällen der Umschlagsfarbton mit Hilfe einer Vergleichslösung genau festzulegen.

Phosphat-Ionen werden zweckmäßig zuvor durch Ausfällung beseitigt, z. B. nach ALTEN und WELLAND mittels Aluminiumchlorides beim Umschlag von Bromthymolblau ($p_H = 6,0$ bis $7,6$), wodurch zugleich das überschüssige Aluminium als Aluminiumhydroxyd quantitativ abgeschieden wird. Die Genannten verwenden danach zur Neutralisation der Formaldehydlösung vor dem Gebrauch den gleichen Indicator. Aluminium kann auch durch Citrat in Lösung gehalten werden (SELKE).

IV. Verhalten organischer Stickstoffverbindungen. Die Salze der primären und sekundären *Amine* setzen sich in ähnlicher Weise wie die Ammoniumsalze mit Formaldehyd um. Bei primären Aminen wird die Säure teilweise mittitriert, während bei den sekundären Aminen der Laugeverbrauch nur sehr gering ist. Tertiäre Amine reagieren nicht mit Formaldehyd und stören daher die Ammoniaktitration nicht. Es bietet sich damit die Möglichkeit, in einem Destillat, das neben Ammoniak noch tertiäre Amine und nur geringe Mengen sekundärer Amine enthält, mittels der Formaldehydmethode das Ammoniak allein zu bestimmen (OKOLOV). Desgleichen ist die Ammoniakbestimmung neben *Nicotin* möglich (OKUDA; BODNÁR und BARTA; BODNÁR, NAGY und BARTA). *Aminosäuren* werden zugleich mit dem Ammoniak mehr oder weniger vollständig mitbestimmt [SÖRENSEN; DE JAGER; HENRIQUES und SÖRENSEN; GRÜNHUT; FERNÁNDEZ und GARMÉN-DIA). Es wurde bereits erwähnt, daß *Harnstoff* nicht stört.

V. Abweichende Arbeitsvorschriften. α) VAN BERS sowie auch PIETERS und MANNENS versetzen die Formaldehyd enthaltende Ammoniumsalzlösung mit einem *Überschuß von Lauge* und titrieren diesen mit Säure zurück, um dadurch mit größerer Sicherheit eine vollständige Umsetzung zu Hexamethylentetramin zu erreichen (s. auch DE KLEERMAEKER und VAN BERS). Die Arbeitsbedingungen von VAN BERS sind z. B. die folgenden: Zu 25 cm^3 $0,32 \text{ n}$ Kalilauge gibt man $1,2 \text{ cm}^3$ einer 35% igen Formaldehydlösung und 10 cm^3 einer $0,5 \text{ g Ammoniumsulfat}$ enthaltenden Lösung. Man schüttelt den verschlossenen Kolben gelegentlich um und läßt ihn über Nacht stehen. Nach Zugabe von ungefähr 50 cm^3 ausgekochtem Wasser wird der Laugeüberschuß mit $0,1 \text{ n}$ Schwefelsäure in Anwesenheit von Phenolphthalein zurücktitriert.

β) Die Arbeitsweise von GRISSOM, bei der die Umsetzung zwischen Ammonium-Ion und Formaldehyd durch *Erwärmung der Lösung auf 60°* beschleunigt wird, ist — wegen der dabei auftretenden Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung einer weniger vollständigen Umsetzung und wegen der leichten Oxydierbarkeit des Formaldehydes — sowohl bei der direkten Titration als auch bei der Rücktitration eines Überschusses von Lauge bedenklich (vgl. auch VAN BERS).

γ) Hinsichtlich der *besonderen Art der Endpunktsanzeige* ist noch die Arbeit von MEURICE zu erwähnen. Nach der Neutralisation der zu untersuchenden Lösung in Anwesenheit von *Rosolsäure* wird nach Zugabe der erforderlichen Menge Formaldehyd für die Titration der freigewordenen Säure derselbe Indicator verwendet. Dies ist möglich, wenn man zu der zu titrierenden Lösung das gleiche Volumen Äther gibt. Die in diesem gelöste Rosolsäure ist gegen Hexamethylentetramin unempfindlich, während sie mit sehr kleinen Mengen einer verdünnten starken Lauge reagiert. 20 cm^3 einer etwa $0,5 \text{ n}$ Ammoniumsalzlösung werden mit 1 Tropfen $0,1\%$ iger Rosolsäurelösung versetzt und mit verdünnter Lauge genau neutralisiert. Man

fügt dann 30 cm³ einer ebenfalls gegen Rosolsäure neutralisierten, etwa 40%igen Formaldehydlösung zu, läßt die Lösung mindestens 30 Min. stehen, gibt dann das gleiche Volumen Äther hinzu und titriert mit 0,5 n Lauge bis zum Auftreten einer schwach rosa Farbe, die auch beim Schütteln der Lösung mit dem Äther bestehen bleibt. Die Ergebnisse der Beleganalysen mit Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat weichen fast ausschließlich nur um wenige Promille von den durch Destillation erhaltenen ab.

δ) Die *potentiometrische Bestimmung* von Ammoniak ist nach A. ROCHE und J. ROCHE auf Grund der Formaldehydmethode mit Hilfe der *Antimonelektrode* ausführbar. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt besonders in der Möglichkeit, das Ammoniak in farbigen und trüben Lösungen bestimmen zu können. Die Genannten bringen die zu untersuchende Lösung zunächst auf einen pH-Wert von 7,0 bis 7,1, geben dann die Hälfte des Lösungsvolumens an 20%iger Formaldehydlösung zu, die zuvor auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht worden ist, und titrieren mit 0,05 oder 0,02 n Natronlauge auf einen pH-Wert von 9,0. Für *einige Zehntelmilligramme Stickstoff* haben sie eine Genauigkeit von 1 bis 2% erreicht und für *0,05 bis 0,01 mg Stickstoff* mittels Extrapolation der bei der Titration gemessenen Potentiale eine solche von 3 bis 4%. Die Fehler sind in den meisten Fällen negativ. Genauere Angaben, insbesondere auch über den Potentialverlauf, werden nicht gemacht.

c) Titration in alkoholischer Lösung. *Die Möglichkeit der Titration der an Ammoniak gebundenen Säure in einer an Alkohol genügend konzentrierten Lösung beruht darauf, daß Alkohol die basischen Eigenschaften des Ammoniaks so stark abschwächt, daß dieses den verwendeten Indicator nicht mehr beeinflusst.*

Nach diesem Grundsatz hat bereits MENSCHUTKIN gearbeitet. Später verwendet ihn KILPI und sucht ihn theoretisch zu erfassen. FOREMAN sowie WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (a), (b) übertragen ihn vor allem auf die Bestimmung von Amininen und Aminosäuren. Eine Abänderung der Arbeitsweise zur Bestimmung von Ammoniumsalzen liegt von LÖVGREN vor.

Arbeitsvorschrift von FOREMAN (a). Zu 5 bis 10 cm³ Lösung, die eine *Ammoniakmenge von 3,5 bis 17 mg* in Form von Ammoniumchlorid enthalten, wird das 10fache Volumen an 97%igem Äthylalkohol gegeben, so daß die *Alkoholkonzentration etwa 88%* beträgt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man dann mit carbonatfreier 0,1 n Natronlauge, die mit Hilfe von Phenolphthalein eingestellt worden ist, bis auf eine schwach rosa Farbe. Ist die Alkoholkonzentration am Ende der Titration kleiner als 87%, so soll carbonatfreie *alkoholische Kalilauge* gleicher Konzentration verwendet werden [FOREMAN (b)]. Wegen des Einflusses des Alkohols auf das Umschlagsintervall von Phenolphthalein (vgl. RICHTER sowie POETHKE) muß durch einen blinden Versuch die Menge Lauge ermittelt werden, die notwendig ist, um der gleichen Menge 88%igen Alkohols in Gegenwart der gleichen Menge Phenolphthalein die bei der Titration als Endpunkt gewählte rosa Farbe zu geben. Der so gefundene Laugeverbrauch ist bei der Bestimmung in Abzug zu bringen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Nach den Ergebnissen von FOREMAN beträgt die Genauigkeit der Methode *etwa 0,5 bis 1%*. Liegt Ammoniumsulfat vor, so kann man dessen Abscheidung bei der Zugabe von Alkohol dadurch verhindern, daß man den Alkohol zuvor mit 10% Glycerin vermischt. Diese Mischung ist vor Gebrauch zu neutralisieren.

Neben dem Ammoniumsalz in der Lösung vorhandene freie Säure wird natürlich mittitriert, wenn sie nicht vor dem Alkoholzusatz neutralisiert worden ist. Desgleichen werden die Salze der primären, sekundären und tertiären Amine sowie auch die Alkaloidsalze (KOLTHOFF) gemeinsam mit den Ammoniumsalzen bestimmt. Auch die Aminosäuren und ähnliche Verbindungen verhalten sich im wesentlichen in gleicher Weise; die basischen Eigenschaften werden durch den Alkohol mehr oder weniger vollständig beseitigt und die Carboxylgruppen werden titrierbar.

II. Alkoholkonzentration. Nach FOREMAN soll die Konzentration der Lösung an Alkohol mindestens 80% betragen. Entsprechend arbeitet auch KILPI in alkoholischer, etwa 85%iger Lösung und titriert mit alkoholischer 0,1 n Natronlauge. WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (a) haben für die Bestimmung von Ammoniumoxalat und Ammoniumrhodanid (mehrere 100 cm³ Lösung enthalten

etwa 60 mg Ammoniak) mit wäßriger 1 n Lauge eine 97%ige Alkoholkonzentration als erforderlich ermittelt¹ in Anwesenheit von 1 cm³ alkoholischer 1%iger Phenolphthaleinlösung für je 100 cm³ Lösung (nach KOLTHOFF sind hier bereits 90% Alkohol hinreichend).

III. Abänderung der Arbeitsweise. Verwendet man anstatt des Phenolphthaleins einen Indicator, der bei höheren p_H-Werten umschlägt, also gegen schwache Basen weniger empfindlich ist, so genügt bereits eine geringere Alkoholkonzentration [vgl. WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (b)]. LÖVGREN verwendet *Thymolphthalein*, dessen Farbumschlag in wäßriger Lösung zwischen den p_H-Werten 9,3 und 10,5 liegt².

Für die Titration von *0,6 bis 3,2 mg Ammoniak* (als Ammoniumchlorid vorliegend) mit etwa 0,1 n Natronlauge soll dabei der *Alkoholgehalt wenigstens 50%* und das gesamte Lösungsvolumen höchstens 10 cm³ betragen. Die geeignetste Indicatormenge beträgt 1 cm³ einer gesättigten Lösung von Thymolphthalein in 50%igem Alkohol auf etwa 10 cm³ Lösung; bei weniger als 0,5 cm³ Indicator erfolgt der Umschlag zu spät, während bei 3 cm³ und mehr vor dem Umschlag nach Blau eine grüne Zwischenfarbe auftritt. Bei Berücksichtigung der für den Alkohol allein bis zum Umschlagspunkt erforderlichen Laugemenge (s. oben) beträgt die Genauigkeit der Bestimmung 0,5 bis 1%. LÖVGREN hat auch einige Versuche mit *23 bis 100 mg Ammoniak* in 10 bis 12 cm³ Lösung und etwa 1 n Maßlösung ausgeführt. Er schätzt die Genauigkeit unter diesen Bedingungen auf $\pm 1\%$, wenn nicht eine Vergleichslösung angewendet wird. Kleine Mengen Ammoniumacetat sind nach LÖVGREN auf gleiche Weise bestimmbar wie Ammoniumchlorid.

d) Unmittelbare Titration mit Lauge. Die folgenden besonderen Arbeitsmethoden, bei denen *die an Ammoniak gebundene Säure unmittelbar in Anwesenheit des Ammoniaks titriert wird*, sollen nur kurz charakterisiert werden.

AUGER bestimmt 0,17 g Ammoniak, das als Chlorid, Nitrat oder Sulfat in einem Lösungsvolumen von 25 bis 150 cm³ vorliegt, durch Titration mit 1 n Natronlauge, indem er 15 cm³ NESSLERSches Reagens als Indicator zusetzt. Der Endpunkt, der durch Zugabe etwa eines Tropfens Lauge erreicht wird, ist gekennzeichnet durch eine beständige bräunliche Trübung. Die Beleganalysen lassen auf eine Genauigkeit von 0,5 bis 1% schließen.

Zur *Herstellung des Reagenses* wird zu 5 g Kaliumjodid soviel gesättigte wäßrige Quecksilberchloridlösung gegeben, daß ein Niederschlag von Quecksilberjodid auftritt, der beim Umschütteln nicht verschwindet. Nachdem man die Lösung auf 100 cm³ verdünnt hat, setzt man vorsichtig einige Tropfen konzentrierte Kaliumjodidlösung hinzu, bis der Niederschlag gelöst ist.

Bei einem größeren Lösungsvolumen muß die Reagensmenge vergrößert werden, da der Farbumschlag anderenfalls zu früh eintritt.

Die für Betriebsanalysen ausgearbeitete Tüpfelmethode von KAPPELMEIER beruht darauf, daß mit Ammoniak gerötetes Phenolphthaleinpapier seine Farbe beim Erwärmen wegen der Verflüchtigung des Ammoniaks sehr rasch verliert, während eine mit Alkalilauge hervorgerufene Rötung längere Zeit beständig ist. Bei einem Lösungsvolumen von 5 bis 40 cm³ wird mit 1 n Natronlauge titriert, bis das zum Tüpfeln verwendete Phenolphthaleinpapier (von KAHLBAUM) beim Erwärmen seine rote Farbe behält. Die allein für die dem Titrationsendvolumen entsprechende Menge Wasser bis zu dem gewählten Titrationsendpunkt erforderliche Menge Lauge ist am gesamten Laugeverbrauch in Abzug zu bringen. Man titriert auf diese Weise zugleich etwa vorhandene freie Säure sowie auch an organische Amine gebundene Säure. Der Bestimmungsfehler beträgt dabei höchstens 0,5 bis 1% bei einem Laugeverbrauch von 5 bis 30 cm³. Das Arbeiten mit 0,1 n Natronlauge ist weniger empfehlenswert. Bei Anwesenheit von Essigsäure ist die Methode unbrauchbar.

Für die konduktometrische Titration von Ammoniumsalzlösungen mit Lauge hat PFUNDT als Maßlösung 0,5 n Natronlauge angewendet, die in Gegenwart von p-Nitrophenol als Indicator eingestellt worden war. Als sicherer empfiehlt er die konduktometrische Einstellung gegen eine Ammoniumsalzlösung bekannten Gehaltes. Die zu titrierende Ammoniumsalzlösung, deren Volumen je nach der Größe des Leitfähigkeitsgefäßes beispielsweise 50 cm³ betragen kann, wendet er in etwa 0,01 bis 0,05 n Konzentration an³. Sowohl für die Standardlösung als auch zum Auflösen des zu untersuchenden Salzes muß kohlenstoffsaurefreies Wasser verwendet werden. PFUNDTs Beleganalysen über die Titration von Ammoniumdüngesalzen nach

¹ Der Unterschied gegenüber FOREMAN ist vermutlich teilweise auf die Abschwächung der Säuren durch Alkohol zurückzuführen.

² Über den Einfluß von Alkohol auf Thymolphthalein vgl. POETHKE.

³ Persönliche Mitteilung von Herrn G. JÄNDER.

dieser Arbeitsweise zeigen gegenüber den Sollwerten Fehler von wenigen Promillen; nur bei Ammoniumnitrat betragen die Unterschiede etwa 0,5%. Vgl. auch JANDER und PFUNDT.

Literatur.

- ALTEN, F. u. H. WEILAND: *Angew. Ch.* **46**, 165 (1933). — AUGER, V.: *C. r.* **178**, 1081 (1924).
 BENNETT, H. G.: *J. Soc. chem. Ind.* **28**, 291 (1909). — BERL, E.: *BERL-LUNGE*, Bd. 2, S. 736. Berlin 1931. — BERS, G. H. C. VAN: *Chem. Weekbl.* **14**, 968 (1917). — BODNÁR, J. u. L. BARTA: *Bio. Z.* **233**, 311 (1931). — BODNÁR, J., VITÉZ L. NAGY u. L. BARTA: *Bio. Z.* **268**, 174 (1934). — BURKARDT, H.: *Ch. Z.* **46**, 949 (1922).
 COLOBRARO, V.: *An. Farm. Bioquim.* **2**, 3 (1931); durch *C. 102 II*, 1169 (1931).
 ESCHWEILER, W.: *B.* **22**, 1929 (1889).
 FERNÁNDEZ, O. u. T. GARMÉNDIA: *An. Españ.* **22**, 103 (1924); durch *C. 95 I*, 2896 (1924). — FOREMAN, F. W.: (a) *Biochem. J.* **14**, 451 (1920); (b) **22**, 208 (1928).
 GAILLOT: *Ann. Chim. anal.* **18**, 15 (1913); durch *C. 84 I*, 741 (1913). — GRISSOM, J. T.: *Ind. eng. Chem.* **12**, 172 (1920). — GRÜNHUT, L.: *Z. Lebensm.* **37**, 304 (1919).
 HENRIQUES, V. u. S. P. L. SÖRENSEN: *H.* **64**, 120 (1910); durch NEUBAUER-HUPPERT: *Analyse des Harns*, 11. Aufl., Bd. 1. Wiesbaden 1910.
 JAGER, L. DE: *H.* **62**, 330 (1909); durch NEUBAUER-HUPPERT: *Analyse des Harns*, 11. Aufl., Bd. 1. Wiesbaden 1910. — JANDER, G. u. O. PFUNDT: (a) *Angew. Ch.* **39**, 856 (1926); (b) „Die Chemische Analyse“, Bd. 26: Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen, 2. Aufl., S. 69. Stuttgart 1934.
 KAPPELMEIER, C. P. A.: *R.* **47**, 1064 (1928). — KILPI, S.: *Ph. Ch.* **80**, 165 (1912). — KERTÉSZ, Z. I.: *Magyar Chem. Folyóirat* **33**, 135 (1927); durch *Chem. Abstr.* **26**, 5512 (1932). — KERTÉSZ, Z. I., F. J. KOKOSKI u. A. W. CLARK: *J. Assoc. offic. agric. Chem.* **16**, 233 (1933); durch *Brit. chem. Abstr.* **1933 A**, 679. — KLEERMAEKER, K. J. B. DE u. G. H. C. VAN BERS: *Chem. Weekbl.* **30**, 377 (1933). — KOLTHOFF, I. M.: (a) *Pharm. Weekbl.* **58**, 1463 (1921); durch *C. 93 II*, 64 (1922); (b) *Die Maßanalyse*, 2. Aufl., Bd. 2. Berlin 1931. — KOLTHOFF, I. M. u. N. H. FURMAN: *Potentiometric Titrations*, 2. Aufl. New York 1931. — KRAPIWIN, S.: *Fr.* **52**, 198 (1913).
 LÖSEKANN, G.: *B.* **22**, 1565 (1889). — LÖVGRÉN, St.: *Fr.* **64**, 457 (1924).
 McDOWALL, F. H.: *New Zealand J. Sci. Tech.* **18**, 720 (1937); durch *C. 108 II*, 489 (1937). — MALFATTI, H.: *Fr.* **47**, 273 (1908). — MENSCHUTKIN, N.: *B.* **16**, 315 (1883). — MEURICE, R.: *Ann. Chim. anal.* [2] **4**, 9 (1922). — MOHR, Fr.: *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode*, 4. Aufl., S. 101. Braunschweig 1874. — MÜLLER, E.: *Die elektrometrische Maßanalyse*, 5. Aufl. Dresden u. Leipzig 1932.
 OKOLOV, F. S.: (a) *Z. Lebensm.* **63**, 129 (1932); (b) *Problems Nutrit.* **2**, 49 (1933); durch *C. 105 II*, 1544 (1934). — OKOLOV, F. S. u. N. N. MUSSERSKI: *Problems Nutrit.* **4**, 79 (1935); durch *C. 108 I*, 2046 (1937). — OKUDA, Y.: *J. Biochem.* **8**, 361 (1928); durch *C. 99 I*, 2674 (1928).
 PFUNDT, O.: *Angew. Ch.* **46**, 218 (1933). — PIETERS, H. A. J. u. M. J. MANNENS: *Chem. Weekbl.* **30**, 263 (1933). — POETHKE, W.: *Fr.* **86**, 399 (1931). — PRATT, J. W.: *Chem. N.* **50**, 192 (1884).
 REINITZER, B.: *Angew. Ch.* **7**, 573 (1894). — RICHTER, A.: *Fr.* **65**, 209 (1924). — ROCHE, A. u. J. ROCHE: *Arch. Phys. biol.* **9**, 273 (1931). — RONCHÈSE, A.: (a) *Bl.* [4] **1**, 900 (1907); (b) [4] **3**, 362 (1908).
 SANDER, A.: *Gas- und Wasserfach* **64**, 770 (1921); durch *C. 93 II*, 301 (1922). — SCHERESCHESKI, I. L.: *Chem. J. Ser. B* **9**, 166 (1936); durch *C. 107 II*, 1978 (1936). — SELKE, W.: *Ch. Z.* **50**, 83 (1926). — SHAW, W. S.: *Analyst* **49**, 558 (1924). — SLOBODSKAJA, T. M.: *Betriebslab.* **5**, 600 (1936); durch *C. 108 II*, 506 (1937). — SÖRENSEN, S. P. L.: *C. r. Carlsberg* **7**, 1, Juni 1907. — SORRENTINO, E.: *Atti III. Congr. naz. Chim. pura applic. Firenze e Toscana 1929*. **1930**, 552; durch *C. 102 II*, 279 (1931). — SORS, P.: *Ch. Z.* **56**, 156 (1932). — SSERGEJEV, M. E., F. A. SSAPGIN u. L. I. BELOWA: *Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind.* **1934**, Nr. 5, 36; durch *C. 107 I*, 4242 (1936).
 TARUGI, N.: *Boll. chim. farm.* **63**, 97 (1924); durch *C. 95 I*, 2896 (1924).
 VERBAND LANDWIRTSCHAFTLICHER VERSUCHS-STATIONEN IM DEUTSCHEN REICH: *L. V. St.* **104**, 145 (1926) u. **105**, 150 (1927).
 WILKIE, J. M.: *J. Soc. chem. Ind.* **29**, 6 (1910). — WILLSTÄTTER, R. u. E. WALDSCHMIDT-LEITZ: (a) *B.* **54**, 2988 (1921); (b) *H.* **132**, 181 (1924). — WIRBEL, M.: *Union pharm.* **72**, 1 (1931); durch *C. 104 I*, 3752 (1933).

B. Jodometrische und bromometrische Methoden.

1. Jodometrische Rücktitration eines Überschusses von Säure.

Hat man das zu bestimmende Ammoniak in einem Überschuss einer starken Säure aufgefangen, so kann man diesen auf Grund der bekannten Reaktion



durch Titration des unter geeigneten Bedingungen freigemachten Jodes mittels Thiosulfatlösung bestimmen. Obwohl die Methode sehr genau ausführbar und daher für Mikrobestimmungen recht geeignet ist, wird sie nur vereinzelt anstatt der im Laufe der Jahre immer mehr verfeinerten, einfacheren, alkalimetrischen Bestimmung des Säureüberschusses angewendet. Von besonderem Vorteil ist, daß aus den Glasgefäßen abgegebenes Alkali keinen Einfluß hat.

Bei der Ausarbeitung der nach ihm benannten Methode hat KJELDAHL dieser jodometrischen Titration wegen des scharfen Endpunktes bei der Verwendung verdünnter Maßlösungen, also bei der Bestimmung kleinerer Ammoniakmengen, vor der alkalimetrischen Titration den Vorzug gegeben. Später hat sie vor allem BANG im Anschluß an den Mikro-KJELDAHL-Aufschluß angewendet. Für den gleichen Zweck ist sie danach von PREGL geprüft und als zuverlässig bestätigt worden. Von weiteren Arbeiten sind besonders die von FUCHS sowie von ZAKRZEWSKI und FUCHS zu nennen. Im übrigen sei auf das Literaturverzeichnis verwiesen.

Arbeitsvorschrift nach BANG. Lösungen. Die verdünnten Maßlösungen — 0,01 oder 0,005 n Schwefelsäure und 0,01 bzw. 0,005 n Natriumthiosulfatlösung — stellt man zweckmäßig durch genaue Verdünnung vorrätiger 0,1 n Lösungen her. Dabei ist natürlich für die Thiosulfatlösung ausgekochtes, kohlenstofffreies Wasser zu verwenden. (BANG zieht es aus Bequemlichkeitsgründen vor, der Schwefelsäure bei der Bereitung das Kaliumjodat zuzusetzen, und zwar verwendet er dabei auf 100 cm³ 0,005 n Säure 20,00 cm³ 0,1 n Kaliumjodatlösung.) Die 4%ige Kaliumjodatlösung muß vollständig neutral reagieren und die 5%ige Kaliumjodidlösung darf auch nach mehrtägigem Stehen nicht die geringste Gelbfärbung (oder Blaufärbung auf Zusatz von Stärke) zeigen. Zur Herstellung einer haltbaren 1%igen Stärkelösung wird 1 g lösliche Stärke in 10 bis 15 cm³ heißem Wasser gelöst und die Lösung unmittelbar mit gesättigter Kaliumchloridlösung auf 100 cm³ verdünnt. Die Lösung muß mit 1 Tropfen sehr verdünnter Jodlösung eine rein blaue Farbe geben.

Titration. Wie bei der alkalimetrischen Titration wird die zu bestimmende kleine Ammoniakmenge während der Destillation in wenigen Kubikzentimetern der verdünnten Schwefelsäure (oder Salzsäure) aufgefangen (vgl. PREGL, S. 298). Bei Verwendung von 2 cm³ Säure werden dann 0,1 cm³ 4%ige Kaliumjodatlösung und 2 cm³ 5%ige Kaliumjodidlösung zu dem Destillat gegeben, das nach 5 Min. langem Stehen im verschlossenen Kolben mit Thiosulfatlösung titriert wird, bis die gegen Ende der Titration zugesetzte Stärke (2 Tropfen obiger Lösung) kein Jod mehr anzeigt. Ein Nachbläuen der Lösung darf erst nach 15 Min. eintreten; es hat dann keine Bedeutung mehr für das Ergebnis. Tritt es innerhalb der ersten Minuten auf, so ist zuvor noch nicht der richtige Endpunkt erreicht worden.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Da mit 0,01 cm³ einer 0,005 n Thiosulfatlösung noch ein genügend scharfer Farbumschlag zu erhalten ist, beträgt die Genauigkeit der Titration 0,7 γ Stickstoff. Voraussetzung dafür ist sowohl das Einhalten eines annähernd konstanten geringen Flüssigkeitsvolumens als auch der angegebenen Zeit des Stehens zwecks quantitativer Umsetzung der Säure, da ein größeres Volumen die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt, während längeres Stehen zu Jodverlusten führen kann [vgl. KJELDAHL (b) sowie BALACHOWSKI und BRUNS]. Da Kohlensäure — wenn auch langsam und unvollständig — in gleicher Weise wie starke Säuren Jodabscheidung veranlaßt¹, muß das saure Destillat nötigenfalls einige Sekunden aufgekocht und wieder abgekühlt werden (vgl. besonders LÜHRIG). Wie bei allen Bestimmungen kleiner Ammoniakmengen muß natürlich auch hier sorgfältig auf Reinheit der Reagenzien und der Laboratoriumsluft von Ammoniumsalzen bzw. Ammoniak geachtet werden (Prüfung mit NESSLERS Reagens; vgl. besonders BANG und BLIX). Zum Unterschied von der alkalimetrischen Titration von PREGL können für diese jodometrische Be-

¹ Über den Einfluß der Kohlensäure auf die Jodid-Jodat-Reaktion vgl. besonders GRÖGER; s. auch KOLTHOFF.

stimmung auch unausgedämpfte Jenaer Kölbchen (am besten solche mit Glasschliff) verwendet werden (PREGL; PREGL und ROTH). FRIEDRICH weist darauf hin, daß die jodometrische Bestimmung unbrauchbar ist, wenn für den KJELDAHL-Aufschluß ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verwendet worden ist, da dann zu wenig Thiosulfat verbraucht wird.

II. Abänderungen der Arbeitsweise. a) Anstatt der Thiosulfatlösung kann auch eine ebenso verdünnte *Lösung von arseniger Säure* verwendet werden. Diese ist nach BANG und BLIX aus 10 g Dinatriumhydrophosphat (mit 2 H₂O), 1 cm³ 25%iger Salzsäure und 5 cm³ 0,1 n Lösung von arseniger Säure durch Auffüllen mit Wasser auf 100 cm³ herzustellen. Der Titrationsendpunkt ist damit noch schärfer als mit Thiosulfatlösung, man muß jedoch wegen des langsameren Reaktionsverlaufes etwas langsamer titrieren.

b) FUCHS hat die Methode dahin abgeändert, daß er bei Gebrauch von 10,0 cm³ 0,005 n und an Kaliumjodat 1%iger Schwefelsäure, wozu etwa 40 cm³ ammoniakhaltiges Destillat kommen, vor der Titration 1 cm³ einer 5%igen Kaliumjodidlösung zusetzt, die 5%ig an Zinksulfat und 25%ig an Natriumchlorid ist, und 1 cm³ einer 1%igen Stärkelösung, die diese beiden Zusätze in gleicher Konzentration enthält. Mit den Zusätzen bezweckt er die Verhinderung des Nachbläuens.

ZAKRZEWSKI und FUCHS kommen danach auf eine mehr den Angaben von BANG entsprechende Kaliumjodidkonzentration zurück: zu etwa 20 cm³ Destillat, enthaltend 5,0 cm³ einer 0,005 n und an Kaliumjodat 1%igen Schwefelsäurelösung, die teilweise durch Ammoniak neutralisiert worden sind, geben sie 3,0 cm³ einer Kaliumjodidlösung, die — zwecks besserer Haltbarkeit — neben 5,0 g Kaliumjodid, 20 cm³ reinstes Aceton, 30,0 cm³ Wasser und 100,0 cm³ Methanol (reinste Reagenzien) enthält¹. Das Titriergefäß soll danach mindestens 15 Min. verschlossen stehen bleiben, bevor die Lösung mit 3 Tropfen 5%iger Stärkelösung (enthaltend 1% Aceton) versetzt und mit 0,002 n Thiosulfatlösung bis zur Farblosigkeit titriert wird. Das Titriergefäß soll eine schmale, hohe Form haben, damit man die Farbe der Lösung von oben durch eine dicke Flüssigkeitsschicht beobachten kann; man vergleicht dann am besten gegen eine austitrierte Lösung oder gegen Wasser, das in einem gleichen Gefäß enthalten ist.

Aus den Versuchen von ZAKRZEWSKI und FUCHS ist zu schließen, daß die Herabsetzung der Kaliumjodidmenge auf die Hälfte zu niedrige Ergebnisse veranlaßt, offenbar infolge Jodverlustes. Sehr eingehend haben die Genannten den *Einfluß des Wassers* untersucht und festgestellt, daß es für das Ergebnis der Titration gleichgültig ist, ob 5 cm³ 0,0025 n, an Kaliumjodat 1%iger Schwefelsäure nach Zusatz von 5 oder 15 cm³ destilliertem Wasser titriert werden (Genauigkeit etwa 0,1 bis 0,2%), vorausgesetzt, daß das Wasser zuvor nochmals über Phosphorsäure destilliert worden ist und so einen p_H-Wert von 6,99 bis 7,02 erhalten hat. Das so vorbehandelte Wasser wird auch zur Herstellung aller benötigten Lösungen verwendet. Das zur Verdünnung des nach dem Mikro-KJELDAHL-Aufschluß erhaltenen Rückstandes dienende Wasser muß vor der Destillation über Phosphorsäure noch unter Zusatz von alkalischer Permanganatlösung destilliert werden, da anderenfalls zu wenig Thiosulfat verbraucht wird (etwa — 1,5%).

Literatur.

BALACHOWSKI, S. u. B. BRUNS: Bio. Z. **256**, 292 (1932). — BANG, I.: Bio. Z. **49**, 38 (1913). — BANG, I. u. G. BLIX: Mikromethoden zur Blutuntersuchung. München 1927. — BANG, I. u. K. O. LARSSON: Bio. Z. **51**, 193 (1913).

FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 84. Leipzig u. Wien 1933. — FUCHS, H. J.: Mikrochemie **8**, 159 (1930).

GERNGROSS, O. u. W. E. SCHAEFER: Angew. Ch. **36**, 393 (1923). — GRÖGER, M.: Angew. Ch. **3**, 353 (1890).

¹ Diese Lösung soll vor Gebrauch 24 Std. stehen.

HENRIQUES, V. u. E. CHRISTIANSEN: Bio. Z. 78, 172 (1916); durch Fr. 57, 493 (1918).
 KJELDAHL, J.: (a) Fr. 22, 377 (1883); (b) C. r. Carlsberg 2, 193 (1883/88); durch Ch. Z. Repert. 12, 230 (1888). — KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Aufl., Bd. 2, S. 408. Berlin 1931.

LÜHRIG, H.: P. C. H. 62, 437 (1921).

PETRÉN, J. u. A. GRABE: Jernkont. Annaler 61, 27; durch Fr. 47, 767 (1908). — PREGL, F.: Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl. Berlin 1930. — PREGL, F. u. H. ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935.

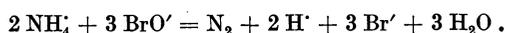
SCOTT, F. W.: Chemist-Analyst 23, Nr. 4, 4 (1934); durch C. 106 I, 2412 (1935) und GM., System-Nummer 23: Ammonium, S. 35. — SJOLLEMA, B. u. C. W. G. HETTERSCHY: Bio. Z. 84, 359 (1917).

WÜST, P. u. J. DUHR: Stahl Eisen 42, 1290 (1922).

ZAKRZEWSKI, Z. u. H. J. FUCHS: Bio. Z. 285, 390 (1936).

2. Bromometrische Ammoniakbestimmung.

Der bromometrischen Bestimmung von Ammoniak und Ammonium liegt die Reaktion zugrunde



1 Mol Ammoniak verbraucht demnach 3 Äquivalente Oxydationsmittel. Die bei der Umsetzung freiwerdende Säure muß durch Zusatz von Lauge oder eines sich mit der starken Säure umsetzenden Salzes einer sehr schwachen Säure zu dem Reaktionsgemisch beseitigt werden. Der Überschuß des in genau bekannter Menge zugesetzten Hypobromites kann auf verschiedene Weise maßanalytisch bestimmt werden. (Über die Verwendung der gleichen Reaktion für die gasvolumetrische Bestimmung vgl. S. 377 ff.)

Die Reaktion verläuft jedoch nicht unter allen Umständen in der angegebenen Weise; so ist vor allem nachgewiesen worden, daß unter ungünstigen Bedingungen der Stickstoff weiter zu Nitrit- und Nitrat-Ion oxydiert werden kann. Außerdem muß die Bildung von Bromat-Ion aus dem Hypobromit-Ion berücksichtigt werden. Man kann daher nur dann die Ammoniummenge aus dem Verbrauch an Hypobromit genau berechnen, wenn man bestimmte Arbeitsbedingungen einhält, unter denen die geeignete Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung offenbar am wichtigsten ist. Der Einfluß der Nebenreaktionen kann unter Umständen durch Nebenreaktionen bei der Titration verdeckt und der Fehler kompensiert werden. Das Verfahren ist bei höheren Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse mit Vorsicht zu gebrauchen; die dabei erreichbare Genauigkeit beträgt offenbar nicht mehr als 0,5 bis 1%. Die Methode hat im übrigen den Vorteil, daß sie in vielen Fällen eine Destillation des Ammoniaks überflüssig macht. Auch ist aus den Glasgefäßen abgegebenes Alkali ohne Einfluß.

Von der Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff wurde ursprünglich für die gasvolumetrische (azotometrische) Ammoniakbestimmung Gebrauch gemacht. Als Oxydationsmittel diente dabei Hypochlorit, und zwar zunächst Chlorkalk (WÖHLER; ERDMANN; s. auch MELSE'S). KNOP ersetzte das Hypochlorit durch ein Gemisch von Natriumhypochloritlösung mit Brom. Mit einer gleichen Lösung haben KROCKER und DIETRICH das erste maßanalytische Verfahren ausgearbeitet, bei dem sie den Überschuß an Oxydationsmittel mittels arseniger Säure zurückbestimmten unter Tüpfeln auf Kaliumjodidstärkepapier. Diese Arbeitsweise ist von MOHR als unzuverlässig abgelehnt worden. Während EFFRONT rein empirisch mit Chlorkalklösung arbeitete, haben RUPP und RÖSSLER sowie ARTMANN und SKRABAL unabhängig voneinander den Reaktionsverlauf zuerst genauer geprüft unter Verwendung der von KNOP für die gasvolumetrische Bestimmung eingeführten Natriumhypobromitlösung und die möglichen Fehlerquellen erkannt. RUPP und RÖSSLER weisen bereits darauf hin, daß während der Umsetzung möglichst wenig freies Alkali zugegen sein soll. Am weitgehendsten werden die Reaktionsbedingungen geklärt durch die sorgfältige Arbeit von TEORELL (a) über die Mikrobestimmung von Stickstoff und durch die Arbeit von TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIKOWA und FEIN. S. im übrigen das Literaturverzeichnis.

Arbeitsvorschrift von TEORELL (a). Lösungen. Zur Herstellung der hinsichtlich des Oxydationswertes etwa 0,1 n alkalischen Hypobromitlösung löst man 5 g Natriumhydroxyd in 1 l Wasser und setzt zu dieser Lösung nach dem Abkühlen

8 g (= 2,5 cm³) flüssiges Brom in kleinen Anteilen und unter fortgesetztem Schütteln hinzu. Man schüttelt, bis alles Brom sich gelöst hat, und kühlt dabei unter der Wasserleitung oder besser in Eis. Die Lösung soll erst nach einigen Tagen verwendet werden. Im vollständig verschlossenen oder mit einem Schutz gegen das Eindringen von Kohlendioxyd versehenen Gefäß bleibt sie mehrere Wochen praktisch unverändert, besonders wenn sie kühl aufbewahrt wird (vgl. S. 350). — Die erforderliche *Pufferlösung* wird bereitet durch Lösen von 84 g Borsäure (unter Erwärmen) in einer Lösung von 14,5 g Natriumhydroxyd in 1 l Wasser. Die erkaltete Lösung wird filtriert.

Die 0,02 n (bzw. 0,05 oder 0,01 n) mit kohlenstofffreiem Wasser erhaltene *Thiosulfatlösung* soll zur Erhöhung ihrer Haltbarkeit 2 cm³ 2 n Natronlauge in 1 l enthalten; sie wird erst nach einigen Tagen verwendet. Man kann sie entweder gegen Kaliumjodat einstellen oder gegen 2 Std. bei 110° getrocknetes, analysenreines Ammoniumsulfat, von dem man z. B. 0,4716 g auf 1 l löst, so daß 10,00 cm³ 1,00 mg Stickstoff enthalten.

Die *Salzsäure* ist etwa 5 n. *Kaliumjodid* wird fest verwendet. Die *Stärkelösung* wird durch Lösen von 3 bis 4 g löslicher Stärke unter Erhitzen in 100 cm³ gesättigter Kaliumchloridlösung hergestellt.

Anstatt der sonst üblichen alkoholischen *Methylrotlösung* ist eine Lösung von 0,01 g Methylrot in 200 cm³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) zu verwenden¹.

Arbeitsweise. 25 bis 35 cm³ neutrale Ammoniumsalzlösung, die 0,10 bis 2,0 mg Stickstoff enthalten, werden in einem 100 cm³-ERLENMEYER-Kolben mit 2 cm³ Pufferlösung versetzt. Eine saure Lösung muß zuvor in Anwesenheit von 0,5 cm³ der angegebenen Methylrotlösung neutralisiert werden (s. Bem. VII a). Unter Umrühren fügt man dann aus einer Bürette (10 cm³-Bürette mit 0,05 cm³-Einteilung) genau 5,00 cm³ der alkalischen Hypobromitlösung zu und läßt das Reaktionsgemisch 5 bis 10 Min. stehen. Danach wird mit 2 cm³ 5 n Salzsäure angesäuert und unmittelbar anschließend eine geringe Menge festes Kaliumjodid („soviel wie einen Fingernagel bedeckt“) zugesetzt. Nach einigem Umschütteln bleibt die Lösung 2 bis 3 Min. stehen und wird dann mit 0,02 n Thiosulfatlösung zunächst bis zu blaßgelber Farbe und nach Zugabe von 0,5 cm³ Stärkelösung bis zur Farblosigkeit titriert. Innerhalb 5 Min. darf kein Nachbläuen auftreten (s. Bem. III).

Zur Berechnung dient die Beziehung: 1,00 cm³ 0,02 n Thiosulfatlösung entspricht 0,09338 mg Stickstoff. Zur Kontrolle der Hypobromitlösung (und gegebenenfalls auch der Reinheit der angewendeten Reagenzien, s. Bem. VII a) muß vor der Titration ein blinder Versuch unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden. Die Differenz zwischen der für die eigentliche Bestimmung und der für den blinden Versuch verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfatlösung entspricht der von der vorhandenen Menge Ammoniak reduzierten Menge der Hypobromitlösung.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. Die mit 0,05 n Thiosulfatlösung nach der angegebenen Vorschrift von TEORELL ausgeführten Beleganalysen zeigen für 0,25 und 0,50 mg Stickstoff relative Fehler von ± 1%, bei größeren Mengen bis 2,00 mg dagegen nur Fehler unter 1%. Bestimmungen von 0,025 bis 0,400 mg Stickstoff, die mit 2 cm³ Pufferlösung und 1,00 cm³ Hypobromitlösung ausgeführt und mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert worden sind, haben für 0,025 und 0,050 mg Stickstoff etwa 3 bis 4%, für größere Mengen höchstens 0,5% Fehler ergeben. Der größte absolute Fehler beträgt bei diesen Beleganalysen 0,03 cm³ der Thiosulfatlösung bei einer Ablesegenauigkeit von etwa 0,01 cm³. Ein Nachbläuen trat innerhalb 15 Min. nicht ein (s. Bem. III).

Für Stickstoffmengen von über 2,0 bzw. 0,40 mg reichen die hier angewendeten Mengen Hypobromitlösung nicht aus. Durch eine weitere Verfeinerung der Methode

¹ RAPPAPORT (c) löst 15 mg Methylrot in 10 cm³ 1 n Natronlauge und verdünnt diese Lösung mit Wasser auf 1 l.

konnte TEORELL noch *bis zu etwa 0,02 mg Stickstoff* mit einer Fehlerbreite von etwa 2% bestimmen [TEORELL (b)]; nähere Angaben fehlen; in seiner ersten Arbeit gibt TEORELL jedoch für diese Fälle an, daß 5 cm³ verdünnte Hypobromitlösung (1 : 5) und 0,01 n Thiosulfatlösung anzuwenden sind. Demgegenüber ist bei der Bestimmung noch geringerer Stickstoffmengen mit Hilfe von 0,001 n Thiosulfatlösung der Titrationsendpunkt für eine genaue Bestimmung zu unscharf. Für diese Zwecke hat TEORELL daher eine besondere Methode ausgearbeitet (s. Bem. VII b).

Die Methode eignet sich zur Bestimmung des durch den KJELDAHL-Aufschluß erhaltenen Ammoniumsulfates, vorausgesetzt, daß für den Aufschluß keine Katalysatoren zugesetzt worden sind, die die Hypobromitreaktion stören (s. Bem. VII a).

II. Das Oxydationsmittel. Die angegebene Hypobromitlösung ist an freier Natronlauge etwa 0,02 n; eine solche Lösung kann auch nach 30tägigem Stehen bei 18° noch verwendet werden. Eine an freier Natronlauge nur 0,01 n Lösung ergibt dagegen sowohl beim Aufbewahren bei 18° als auch bei 0° nach 10 Tagen bereits bedeutend zu niedrige Stickstoffwerte, weil sich während dieser Zeit eine zu große Menge Hypobromit zu Bromat und Bromid umgesetzt hat; diese Veränderung ist bereits am Verschwinden der normalen gelben Farbe der Lösung erkennbar [TEORELL (a)]*. Die wiederholt betonte Eiskühlung bei der Auflösung von Brom in Lauge ist nach TEORELL nicht unbedingt notwendig; auch mit bei Zimmertemperatur hergestellter Lösung hat er regelmäßige Werte bekommen.

Andere Bearbeiter, die ebenfalls die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Reaktionsgemisches auf einen bestimmten p_H-Wert beschränken (vgl. Bem. III), ziehen der alkalischen Bromlösung eine *Lösung von Brom in Kaliumbromidlösung* als Reagens vor (vgl. die Arbeitsvorschriften von VAN DER MEULEN und von TSCHPELEWETZKY, POSDNIKOWA und FEIN bzw. LEVY in Bem. VIII). Nach KOLTHOFF und STENGER kann auch eine *Calciumhypochloritlösung*, deren p_H-Wert etwa zwischen 11 und 12 liegt, angewendet werden, wenn zuvor ein Überschuß an Kaliumbromid zu der schwach alkalischen und gepufferten Ammoniumsalzlösung gegeben wird (s. Bem. VIII d).

Die früheren Bearbeiter verwenden alle mehr oder weniger stärker alkalische Hypobromitlösungen. Nur MANCHOT und OBERHAUSER gehen dabei von einer Lösung von Brom in Kaliumbromidlösung aus. Nach RUPP und RÖSSLER gibt Chlorkalklösung an Stelle der Hypobromitlösung sehr unbefriedigende Ergebnisse.

III. Oxydationsbedingungen. *Für eine glatte quantitative Umsetzung zwischen Hypobromit und Ammoniumsalz ist es notwendig, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Reaktionsgemisches zwischen den p_H-Werten 8,5 und 9 zu halten* [TEORELL (a), (b)]. Anderenfalls treten Nebenreaktionen auf. Die angegebene Hypobromitlösung, die an freier Natronlauge etwa 0,02 n ist, veranlaßt bereits, je nach der Arbeitsweise (s. unten), durchschnittlich um 0,5 bzw. 3% zu niedrige Ergebnisse, wenn die Lösung nicht gepuffert ist. Mit an freier Natronlauge 0,1 n Hypobromitlösung hat TEORELL ziemlich konstant etwa um 7% zu niedrige Werte erhalten (vgl. auch FUJITA und KASAHARA). Ist dagegen das Reagens an Lauge nur etwa 0,01 n und kein pufferndes Salz zugegen, so kann bei ungenügendem Überschuß an Hypobromitlösung das Reaktionsgemisch durch die bei der Oxydation freiwerdende Säure sauer werden; dadurch entsteht elementares Brom, bevor alles Ammonium oxydiert worden ist, und infolgedessen werden die Werte zu niedrig.

TSCHPELEWETZKY, POSDNIKOWA und FEIN haben eingehendere Versuche über die *Abhängigkeit des Ergebnisses der Ammoniakoxydation von dem Gehalt der Lösung an puffernd wirkenden Mono- und Diphosphaten in verschiedenen Verhältnissen bzw. an freier Lauge* gemacht. Sie folgern aus ihren Ergebnissen, daß die Umsetzung etwa zwischen den p_H-Werten 7,5 und 9,5 quantitativ ist. Ein höherer Gehalt an Alkali (p_H > 10) gibt bis zu 1,5% zu hohe

* Hinsichtlich weiterer Literaturangaben über den Einfluß der Alkalität auf die Beständigkeit der Hypobromitlösung sei auf G.M., System-Nummer 7: Brom, S. 294 verwiesen. Vgl. auch PALMÉN.

Ergebnisse, während eine noch weitere Steigerung der Konzentration über den pH -Wert 12 hinaus ein Absinken des Wertes bis auf 90% des zu erwartenden mit sich bringt. In den Fällen, in denen die Lösung während der Umsetzung sauer wird, haben sie eine genaue Proportionalität zwischen der freiwerdenden Säure und dem negativen Fehler der Ammoniakbestimmung beobachtet.

Diesen Befunden entsprechen etwa die Angaben von DONALD, der mit an Natronlauge 0,004 n Lösung Überwerte von etwa 0,6% und mit an Natronlauge etwa 0,013 n Lösung solche von etwa 0,1% erhalten hat (bei 4 mg Stickstoff). Bei der Bestimmung von wesentlich größeren Ammoniakmengen (etwa 0,8 g) hat auch VAN DER MEULEN mit schwach alkalischer Hypobromitlösung zu hohe Werte und mit stark alkalischer viel zu niedrige Werte bekommen. Vgl. auch RUPP und RÖSSLER sowie FUJITA und KASAHARA.

Die unter weitgehenden Abänderungen der Reaktionsbedingungen ausgeführten Versuche von KOLTHOFF und LAUR weisen ebenfalls auf den maßgebenden Einfluß der vorhandenen Alkalikonzentration hin. Soweit die Versuche mit den genannten vergleichbar sind, liegen die Ergebnisse in gleicher Richtung.

Worin die *Ursache* der mehr oder weniger großen Fehler liegt, ist noch nicht vollständig geklärt. Sicher ist, daß unter bestimmten Bedingungen der Stickstoff des Ammoniaks zum Teil nicht nur bis zu elementarem Stickstoff, sondern bis zu Nitrit oxydiert wird. Diese Nebenreaktion ist sehr leicht erkennbar an dem bei der Titration mit Thiosulfat (nach Zugabe von Kaliumjodid und Säure) nach dem Erreichen des Endpunktes auftretenden *Nachbläuen*, das auf eine Übertragung von Luftsauerstoff auf Jodwasserstoff durch in der Lösung vorhandene Stickoxyde zurückzuführen ist. Dadurch kann der infolge der Nitritbildung zu erwartende Überwert (vgl. KOLTHOFF und LAUR) mehr oder weniger kompensiert oder sogar überkompensiert werden (ARTMANN und SKRABAL; RUPP und RÖSSLER u. a.). Im übrigen spielt vielleicht auch die Begünstigung des Überganges von Hypobromit-Ion in Bromat- und Bromid-Ion durch die Reaktion zwischen Ammonium-Ion und Hypobromit eine Rolle [KOLTHOFF und LAUR; DONALD; TEORELL (a); FUJITA und KASAHARA]. Über durch Bromat-Ion veranlaßtes Nachbläuen vgl. Bem. V. — Bei Versuchen über die unmittelbare Oxydation von Ammoniaklösung mit alkalischer Hypobromitlösung haben RUPP und RÖSSLER Nebel von Ammoniumbromid beobachtet, die Anlaß zu unregelmäßigen Werten gaben. Mit wäßriger, alkalifreier Natriumhypobromitlösung gibt Ammoniak keine Stickstoffentwicklung (DONALD).

Es sind verschiedene *Puffersubstanzen* vorgeschlagen worden. TEORELL hat die angegebene Boratlösung am geeignetsten gefunden. Ein an sich brauchbarer Zusatz von Alkalibicarbonat¹ kann durch die beim Ansäuern auftretende Kohlendioxydentwicklung Anlaß zu Brom- oder Jodverlusten geben [VAN DER MEULEN; LEVY; TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIKOWA und FEIN, s. Bem. VIII a und b, TEORELL (b), s. Bem. VII b]. VAN DER MEULEN verwendet deshalb 0,5 mol Kaliumtetraboratlösung² und TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIKOWA und FEIN arbeiten mit einem Gemisch von Natriumdihydro- und Dinatriumhydrophosphat (vgl. auch KOLTHOFF und STENGER). Von der Puffersubstanz muß natürlich soviel angewendet werden, daß die bei der Reaktion freiwerdende Säure keinen wesentlichen Einfluß auf den pH -Wert der Lösung hat.

Von der insgesamt angewendeten Menge *Hypobromitlösung* soll bei der angegebenen Arbeitsweise von TEORELL *wenigstens ein Zehntel im Überschuß* sein. Bei zu kleinem Überschuß ergeben sich zu niedrige Ammoniakwerte, weil ein Teil des Hypobromites durch Bromatbildung unwirksam wird [TEORELL (a); vgl. auch die Naphthylrotmethode S. 351, Bem. I sowie FUJITA und KASAHARA]. Ein viel größerer Überschuß hat hier offenbar keinen Nachteil, während in ungepufferter Lösung ein zu großer Überschuß zu stärkerer Bildung von Nitrit und damit zu

¹ Eine reine 0,1 n Natriumbicarbonatlösung hat etwa einen pH -Wert von 8,35 (KOLTHOFF, S. 141).

² Eine 0,05 mol Boraxlösung hat einen pH -Wert von etwa 9,2 (vgl. die von SÖRENSEN angegebenen Pufferlösungen, s. z. B. JÖRGENSEN).

höheren Überwerten Anlaß geben kann (NANJI und SHAW; KOLTHOFF und LAUR; vgl. dagegen DONALD).

Die Tatsache, daß die Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff sehr leicht von Nebenreaktionen begleitet wird, wenn man den p_H -Wert des Reaktionsgemisches nicht in ganz bestimmten Grenzen hält, verursacht sicher die Abhängigkeit des Ergebnisses von der Reihenfolge, in der die Ammoniumsalzlösung und die Hypobromitlösung in ungepuffeter, alkalischer Lösung zusammengegeben werden. Vgl. hierzu RUPP und RÖSSLER; NANJI und SHAW; KOLTHOFF und LAUR; TEORELL (a); IWATSURU; s. dagegen ARTMANN und BRANDIS, diese arbeiten jedoch in wesentlich stärker alkalischer Lösung.

IV. Die Geschwindigkeit der Oxydation. Die Umsetzung zwischen Ammonium-Ion und Hypobromit verläuft nicht augenblicklich. Die dafür erforderliche Zeit ist abhängig von der Zusammensetzung der Lösung; so hat DONALD beobachtet, daß die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung mit Zunahme der Konzentration an freier Natronlauge wächst. Bei der angegebenen Arbeitsweise sind für 1,50 mg Stickstoff z. B. mindestens 5 Min. für die vollständige Umsetzung notwendig [TEORELL (a)]. Vgl. auch KOLTHOFF und LAUR sowie FUJITA und KASAHARA. Man erhält daher auch bei der direkten Titration von Ammoniumsalzlösung mit Hypobromit- oder Hypochloritlösung in Anwesenheit von Bromid unsichere Ergebnisse (KOLTHOFF und LAUR sowie KOLTHOFF und STENGER).

V. Rücktitration des Hypobromitüberschusses. Die sicherste Methode zur Bestimmung des Überschusses an Reagens ist die jodometrische Titration mit Thiosulfatlösung, die bereits von RUPP und RÖSSLER und von ARTMANN und SKRABAL empfohlen worden ist. Sie hat nicht nur den Vorzug des scharfen Umschlages, dessen Verschwinden (das „Nachbläuen“) außerdem auf Nebenreaktionen aufmerksam macht, sondern mit ihr wird zugleich auch etwa aus dem Hypobromit entstandenes Bromat erfaßt. Es ist dabei nicht ganz gleichgültig, in welcher Reihenfolge Kaliumjodid und Säure zu dem Reaktionsgemisch gegeben werden. TEORELL (a) hat bei obiger Arbeitsweise die besten Ergebnisse erhalten, wenn er erst Salzsäure und danach Kaliumjodid zusetzte. Bei den Versuchen mit alkalischer Hypobromitlösung ohne Pufferzusatz hat er dagegen regelmäßige Werte erhalten, wenn er das Kaliumjodid unmittelbar vor der Salzsäure zu der Lösung gab. Stets riefen diese Zusätze dabei von neuem die Entwicklung von elementarem Stickstoff hervor (s. auch ARTMANN und SKRABAL). Auf den Einfluß der Reihenfolge weisen auch RUPP und RÖSSLER, IWATSURU sowie TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIAKOWA und FEIN hin.

Sind weniger als 0,02 mg Stickstoff zu bestimmen, so ist nach TEORELL (b) die unmittelbare Titration des Hypobromitüberschusses mit Naphthylrotlösung der Anwendung von 0,001 n Thiosulfatlösung vorzuziehen, da letztere keinen hinreichend scharfen Farbumschlag mit Stärkelösung gibt (vgl. Bem. VII b).

Der Überschuß an Hypobromit kann auch mit arseniger Säure ermittelt werden. KROCKER und DIETRICH haben dabei unmittelbar unter Tüpfeln mit Arsenitlösung titriert (vgl. S. 344), MANCHOT und OBERHAUSER haben in bis zu 24% Salzsäure enthaltender Lösung das freie Brom mit einer an Salzsäure etwa 0,2 n Lösung von arseniger Säure in Anwesenheit von Indigocarmin als Indicator titriert und KOLTHOFF und LAUR haben in Anlehnung an CÜPPERS die Titration in alkalischer Lösung potentiometrisch ausgeführt. Anstatt arseniger Säure haben letztere auch Thiosulfat- oder Rhodanidlösung angewendet. Ein Überschuß von arseniger Säure kann auch in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jodlösung zurückgemessen werden (NANJI und SHAW); KOLTHOFF und STENGER bestimmen ihn mit Calciumhypochloritlösung entweder in Anwesenheit von Bordeaux als Indicator oder auf potentiometrischem Wege (s. Bem. VIII d).

Soweit diese Titrations in alkalischer Lösung ausgeführt werden, können sie von Vorteil sein, wenn Fremdstoffe zugegen sind, die in saurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei machen. In anderen Fällen jedoch ist der Titration in saurer Lösung der Vorzug zu geben, und zwar besonders deshalb, weil dabei gegebenenfalls entstandenes Bromat mitberücksichtigt wird, das anderenfalls der Bestimmung entgeht, wodurch zu hohe Ammoniakwerte veranlaßt werden (ARTMANN und SKRABAL; NANJI und SHAW; DONALD; KOLTHOFF und LAUR). Auch ist die

Hypobromitlösung aus dem gleichen Grunde in bezug auf ihren Oxydationswert in saurer Lösung beständiger als auf den in alkalischer Lösung. Zur vollständigen Erfassung des Bromates bei der Thiosulfattitration muß genügend Säure zugegen sein, anderenfalls tritt Nachbläuen ein (KOLTHOFF, S. 404; WÖLFEL).

VI. Störungen durch anwesende Fremdstoffe. Fremdstoffe können die bromometrische Ammoniakbestimmung in verschiedener Weise beeinflussen. Zunächst ist darauf zu achten, daß keine in alkalischer Lösung durch Hypobromit oxydierbare Substanzen zugegen sind. In erster Linie kommen hier einerseits Harnstoff, andererseits nach dem KJELDAHL-Aufschluß noch zurückgebliebenes Wasserstoffperoxyd oder Persulfat in Betracht. Harnstoff ist in gleicher Weise bestimmbar wie Ammoniak (s. z. B. VAN DER MEULEN); Wasserstoffperoxyd reagiert mit Hypobromit unter Bildung von elementarem Sauerstoff. — Störungen können aber auch veranlaßt werden durch die *katalytische Beschleunigung der Nebenreaktionen* und besonders der Zersetzung des Hypobromites, bei der die sonst stark zurücktretende Bildung von Bromid unter Sauerstoffentwicklung vor allem begünstigt wird. In dieser Weise können Schwermetallsalze wie Kupfer⁻¹, Kobalt- und Nickelsalz wirken [ARTMANN und SKRABAL; KOLTHOFF und LAUR; TOURELL (a)]. Der Einfluß kleiner Kupfermengen kann nach FLEURY durch Zusatz von etwas Kaliumjodid stark gehemmt werden. Die Geschwindigkeit der Bromatbildung ist auch von dem Gesamtgehalt der Lösung an Elektrolyten abhängig (SKRABAL). Hinsichtlich weiterer Literaturangaben muß auf GM., System-Nummer 7: Brom, S. 294f. verwiesen werden.

Wie bereits erwähnt (Bem. V), dürfen bei der Rücktitration mit Thiosulfat in saurer Lösung keine Stoffe zugegen sein, die aus Kaliumjodid zusätzlich Jod frei machen, wie z. B. KupferII-, EisenIII-, Dichromat- oder Bromat-Ionen (soweit letztere nicht aus dem Hypobromit entstanden sind). Vgl. hierzu die Arbeitsweise von KOLTHOFF und STENGER, Bem. VIII d. WILLARD und CAKE machen das 3wertige Eisen durch Zusatz von etwas Phosphorsäure unschädlich.

VII. Arbeitsweise in besonderen Fällen. a) Ammoniakbestimmung im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß. Die angegebene bromometrische Bestimmungsmethode kann auf den Rückstand vom KJELDAHL-Aufschluß angewendet werden, ohne daß das Ammoniak zuvor durch Destillation abgetrennt wird, wenn bei der Zersetzung einer 0,10 bis 2,0 mg Stickstoff entsprechenden Substanzmenge mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zur Vervollständigung des Aufschlusses tropfenweise 30%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt wird, dessen Überschuß nach Verdünnen mit wenig Wasser mit einem Natriumsulfitkristall beseitigt werden kann. Durch 2 bis 3 Min. langes Kochen wird die schweflige Säure vertrieben. TOURELL verdünnt dann mit etwa 5 cm³ Wasser, führt die Lösung in einen 100 cm³-ERLENMEYER-Kolben über und spült mit soviel Wasser nach, daß das Volumen der Lösung etwa 25 bis 35 cm³ beträgt. Zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure versetzt er die Lösung in Gegenwart von 0,5 cm³ Methylrotlösung (s. S. 345) zunächst mit 30%iger Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb und danach mit 2%iger Schwefelsäure, bis der Indicator wieder rote Farbe zeigt. Infolge des Arbeitens unter Zusatz von Pufferlösung haben wenige Tropfen Schwefelsäure, die man zu viel oder zu wenig zugibt, keinen Einfluß. Vor Ausführung der Ammoniakbestimmung muß die Lösung Zimmertemperatur angenommen haben. Die Genauigkeit ist im wesentlichen gleich der mit reinen Ammoniumsulfatlösungen erhaltenen, nur die Ergebnisse mit 0,10 und 0,40 mg Stickstoff und 0,01 n Thiosulfatlösung sind etwas ungenauer — die Fehler betragen 1 bis 2%.

Zu beachten ist, daß die *Blindversuche* unter Einbeziehung der für den Aufschluß benötigten Reagenzien gemacht werden müssen, um Fehler durch kleine Verunreinigungen an Ammoniak² auszuschließen, und daß bei zu vergleichenden Versuchen

¹ Über die Art der Wirkung vgl. MÜLLER; s. auch KNOP und WOLF.

² Insbesondere muß von dem Tropenperhydrol von MERCK, das eine geringe Menge Barbitursäure enthält, für Haupt- und Blindversuch genau die gleiche Menge angewendet werden (FUJITA und KASAHARA).

die Indicatormenge konstant zu halten ist, da das Methylrot eine kleine Menge Hypobromit verbraucht¹.

Von den sonstigen Vorschriften seien erwähnt die von WILLARD und CAKE, bei der Ammoniumpersulfat anstatt Wasserstoffperoxyd verwendet wird, die Mikromethode von POHORECKA-LELESZ (b), bei der Kaliumoxalat als Katalysator dient, und die Methode von FUJITA und KASAHARA, bei der neben Wasserstoffperoxyd noch Kaliumsulfat zugesetzt und Alizarinsulfonat dem Methylrot als Indicator vorgezogen wird. Hat man zwecks Bestimmung des Reststickstoffes in physiologischen Lösungen vor dem KJELDAHL-Aufschluß Eiweiß mittels Phosphormolybdänsäure oder Natriumwolframat beseitigt, so kann man diese Stoffe nach RAPPAPORT sowie RAPPAPORT und PISTINER vor der bromometrischen Bestimmung durch Zusatz von Natriumfluorid unschädlich machen; im zweiten Fall wird von den Genannten für den Aufschluß noch Titansalz zugesetzt, um die Abscheidung von Wolframsäure zu verhindern. Bei kleinen Mengen Natriumwolframat bedarf es offenbar keiner weiteren Zusätze (IWATSURU; s. jedoch FUJITA und KASAHARA). Über die Arbeitsweise von RAPPAPORT bei der Ammoniakbestimmung s. Bem. VIII c.

b) Bestimmung kleinster Mengen Ammoniak. Für *Ammoniakstickstoffmengen von etwa 1 bis 20 γ* empfiehlt TEORELL (b) die *Rücktitration des Hypobromitüberschusses mit Naphthylrot* anstatt jodometrisch mit Thiosulfat auszuführen. In Gegenwart von Säure wird die Naphthylrotlösung unmittelbar durch Hypobromit bzw. Brom entfärbt, und zwar entspricht die verbrauchte Menge genau der vorhandenen Menge Hypobromit. Selbst bei einer Verdünnung auf 0,00025 n ist eine solche Maßlösung farbstark und titerbeständig.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Zur Herstellung der 0,002 n Natriumhypobromitlösung werden 20 bis 25 cm³ einer 0,1 n Vorratslösung mit 25 cm³ etwa 2 n Natriumcarbonatlösung versetzt und auf 1 l verdünnt. Diese Lösung soll vor Gebrauch etwa einen Tag stehen. Sie ist mehrere Wochen verwendbar, wenn sie in dunkler Flasche aufbewahrt wird. Die Vorratslösung wird erhalten durch Lösen von 5 g Natriumhydroxyd in etwa 800 cm³ Wasser, Zugeben von 8 g (= 2,5 cm³) reinstem flüssigen Brom in kleinen Anteilen unter Umschütteln der Lösung, bis alles Brom aufgelöst ist, und Auffüllen auf 1 l. Diese Lösung ist monatelang haltbar, wenn sie an einem kühlen Platz aufbewahrt wird.

Zur Herstellung der 0,0004 n Lösung von Naphthylrot (d. i. Benzol-azo- α -naphthylamin) werden in der angegebenen Reihenfolge vermischt

60 cm³ reine konzentrierte Essigsäure,

7,5 cm³ 80%ige Phosphorsäure,

1,5 cm³ konzentrierte Salzsäure,

17 cm³ einer frisch bereiteten 0,1%igen Lösung von Naphthylrot in konzentrierter Essigsäure.

Die Lösung wird danach auf 1 l verdünnt. Eine etwa in der fertigen Lösung auftretende, unbedeutende, braune Fällung ist abzufiltrieren. Der bei Verwendung ganz frisch hergestellter Lösung bisweilen zu beobachtende, schwach bräunliche Umschlag verschwindet, wenn die Lösung einige Tage alt ist. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar. Die Konzentration soll so sein, daß 2 cm³ angesäuerte 0,002 n Natriumhypobromitlösung etwa 10 cm³ Naphthylrotlösung entfärben. Bei der Einstellung dient reinstes Ammoniumsulfat als Ursubstanz. Eine Lösung von diesem, die 0,4716 g im Liter enthält, wird zuvor genau im Verhältnis 1 : 10 verdünnt, so daß die verdünnte Lösung in 1 cm³ 10 γ Ammoniakstickstoff enthält. 1 cm³ einer genau 0,0004 n Naphthylrotlösung soll 1,87 γ Stickstoff entsprechen.

5%ige Bromwasserstoffsäurelösung erhält man aus konzentrierter 25%iger Lösung durch Verdünnen im Verhältnis 1 : 5; 0,5 cm³ entsprechen dann 3 cm³ 0,1 n Natronlauge.

¹ Nach FUJITA und KASAHARA verbraucht 1 Tropfen 0,02%ige Methylrotlösung soviel Hypobromit wie etwa 0,06 cm³ 0,01 n Thiosulfatlösung entspricht und 1 Tropfen Natriumalazarinsulfonatlösung soviel wie etwa 0,07 cm³ entspricht.

Das *destillierte Wasser*, das zu Verdünnungen bei Titrationen usw. verwendet wird, ist zuvor durch Schütteln von je 1 l mit einigen Gramm Permutit während wenigstens 5 Min. von geringen Verunreinigungen an Ammoniak zu befreien. Gewöhnliches destilliertes Wasser gibt oft bedeutende Fehler.

Titration. Die das zu bestimmende Ammonium enthaltende neutrale oder sehr schwach saure Lösung, deren Volumen 5 bis 15 cm³ betragen soll, versetzt man in einem 35 bis 50 cm³-Kolben oder — falls eine Destillation vorausgegangen ist — unmittelbar in der Vorlage mit genau 2,00 cm³ der Natriumhypobromitlösung. Dabei wird leicht geschüttelt. Nach Ablauf einer halben Minute oder höchstens nach einigen Minuten säuert man die Lösung mit 0,5 cm³ Bromwasserstoffsäure an und läßt sie noch etwa 1/2 Min. stehen. Dann wird unter leichtem Schütteln mit der Naphthylrotlösung titriert unter Verwendung einer 10 cm³-Bürette, die eine Ablesung auf 0,01 cm³ zuläßt (vgl. Bem. II). Der Endpunkt ist erreicht, wenn die farblose Lösung eine schwach rosa Farbe annimmt, die wenigstens 10 Sek. bestehen bleibt. Dieser Umschlag kann nach THEORELL bei einiger Übung auf nahezu 0,02 cm³ genau festgestellt werden.

Zu jeder Versuchsreihe müssen gleichzeitig blinde Versuche gemacht werden unter genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen. Auch bei der Einstellung der Naphthylrotlösung gegen die Ammoniumsulfatstandardlösung zwecks Bestimmung des Umrechnungsfaktors muß zugleich ein blinder Versuch ausgeführt werden; die dabei verbrauchte Menge Maßlösung ist von der bei der Einstellung verbrauchten in Abzug zu bringen.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. THEORELL gibt die Fehlergrenzen für die direkte Bestimmung von Ammoniumsulfat zu ungefähr ± 1 bis 2% an und für Bestimmungen, denen eine Destillation vorausgeht (über deren Ausführung bei THEORELL, vgl. S. 302), zu etwa ± 3 bis 4%. Die entsprechenden Beleganalysen sind mit 2,50 bis 12,5 γ Stickstoff ausgeführt worden bei Verwendung von etwa 0,0017 n Hypobromitlösung und 0,00033 n Naphthylrotlösung. Vorbedingung für die Erreichung dieser Genauigkeit ist die strenge Beachtung der Fehlerquellen (s. Bem. II).

Bei den hier in Frage kommenden sehr kleinen Ammoniakmengen ist noch eine Besonderheit der Reaktion zwischen Ammoniak und Hypobromit zu berücksichtigen: wenn das Ammoniumsulfat im Verhältnis zum Hypobromit im Überschuß vorhanden ist, so wird dieses nicht etwa vollständig verbraucht [vgl. auch THEORELL (a)], sondern, je größer der Überschuß ist, um so mehr Oxydationsmittel bleibt zurück, um so mehr Naphthylrotlösung wird bei der Rücktitration verbraucht, und es werden zu kleine Mengen Ammoniumsulfat vorgetäuscht. Ist man in dieser Hinsicht unsicher, so muß man Parallelversuche mit der halben oder doppelten Substanzmenge machen. Geben größere Einwägen einen niedrigeren Wert, so ist die Reagensmenge zu klein gewesen.

Die Bestimmung kann auch mit anderen Konzentrationen der Naphthylrot- bzw. Hypobromitlösung durchgeführt werden. Bei Verwendung einer etwa 0,0003 n Naphthylrotlösung erhält man mit 1 Tropfen dieser Lösung noch einen sicheren Umschlag, wenn das Titrationsvolumen kleiner als 10 cm³ ist. Verwendet man 0,4 cm³ 0,002 n Hypobromitlösung (oder ein größeres Volumen einer verdünnten Lösung, für die man zum Verdünnen 0,02 n Natriumcarbonatlösung genommen hat), und titriert man mit 0,0004 n Naphthylrotlösung aus einer genauen 2 cm³-Mikrobürette, so können noch 0,2 bis 2 γ Stickstoff mit befriedigender Genauigkeit ermittelt werden, wenn das Lösungsvolumen höchstens 5 cm³ beträgt. Mit 5 cm³ 0,0025 n Hypobromitlösung und 0,0005 n Naphthylrotlösung als Maßflüssigkeit können bei Gebrauch einer 25 cm³-Bürette bis zu 50 γ Stickstoff bestimmt werden.

KROGH verwendet die Methode von THEORELL zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser, nachdem er jenes in wenig verdünnte Bromwasserstoffsäure überdestilliert

hat. Er bestimmt damit auch aus der Luft mittels Bromwasserstoffsäure absorbiertes Ammoniak.

II. Arbeitsbedingungen. Die Umsetzung zwischen Ammoniak und Hypobromit verläuft rasch. Zwischen einer Wartezeit von $\frac{1}{2}$ und 3 Min. hat TEORELL keine eindeutige Abweichung im Ergebnis gefunden. Nach dem Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure (es kann auch Salzsäure gleicher Stärke verwendet werden; diese ist jedoch weniger zweckmäßig) soll die Lösung nicht länger als $\frac{1}{2}$ bis 1 Min. stehen bleiben, anderenfalls werden die Ergebnisse niedriger. Außerdem soll die an Bromwasserstoffsäure zugesetzte Menge konstant gehalten werden. TEORELL führt den Anstieg des Naphthylrotverbrauches bei zunehmender Säurekonzentration darauf zurück, daß in immer stärkerem Maße das vorhandene Bromat mittitriert wird. Die Verwendung von 1,0 cm³ und besonders von 2,0 cm³ 5%iger Säure anstatt 0,5 cm³ führt zu einem allmählichen Abblenden der beim Umschlag erreichten Farbe.

Im übrigen soll die Lösung während der Bestimmung nicht direktem Sonnenlicht ausgesetzt und durch Bedecken der Kolben beim Stehen vor Staub geschützt werden. Die Kolben müssen sehr sauber sein und sollen von Zeit zu Zeit mit Alkohol und danach sorgfältig mit Wasser ausgespült werden. Geht der Ammoniakbestimmung eine Destillation voraus, so müssen bei dieser alle Gummi- und Korkverschlüsse vermieden werden (s. S. 302). Die Lösung darf weder oxydierbare Stoffe noch starke Oxydationsmittel enthalten. Auch Neutralsalze können in höheren Konzentrationen stören (vgl. auch Bem. VI). Daher wird die Ammoniaklösung am sichersten zuvor destilliert, wobei TEORELL in die Vorlage etwa 2 cm³ einer ungefähr 0,005 n Salzsäure gibt. Als besonders wichtig betont TEORELL noch, daß die Titration *nicht zu rasch* ausgeführt werden darf. Die 10 cm³-Bürette soll deshalb bei völlig geöffnetem Hahn eine Auslaufzeit von 60 bis 70 Sek. haben. Eine Änderung der Titrationszeit von 15 Sek. auf 75 Sek. kann z. B. bei einem Gesamtverbrauch von 10 cm³ einen Minderverbrauch an Naphthylrot von etwa 3% bewirken. Den Grund hierfür sieht TEORELL darin, daß es sich bei der Einwirkung von Hypobromit und Brom auf Naphthylrot um mehrere Prozesse handelt, die mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen.

III. Die Maßflüssigkeit. Durch den Gehalt der Naphthylrotlösung an Essigsäure soll das Naphthylrot in Lösung gehalten und Farblosigkeit der Lösung vor dem Umschlag erreicht werden. Zu der hierfür notwendigen weiteren Erhöhung der Säurekonzentration muß jedoch anstatt Essigsäure, die in größeren Konzentrationen merklich mit Hypobromit reagiert, eine indifferente Säure, Phosphorsäure, verwendet werden. Anstatt der zum glatten Ablauf der Umsetzung noch notwendigen Salzsäure kann auch Bromwasserstoffsäure angewendet werden. — Von anderen Farbstoffen ist das wasserlösliche Neutralrot brauchbar, der Umschlag ist jedoch weniger günstig.

VIII. Sonstige Vorschriften. a) VAN DER MEULEN gibt zu einer Lösung von 2,6 bis 3,0 g Ammoniumchlorid (d. i. *0,8 bis 0,9 g NH₃*) in etwa 75 cm³ Wasser in einem verschließbaren 200 bis 300 cm³-Kolben 10 cm³ 0,5 mol Kaliumtetraboratlösung (bzw. 1 n Kaliumbicarbonatlösung) und 10 cm³ etwa 0,5 n Bromlösung, zu deren Herstellung er 40 g Brom und 100 g Kaliumbromid auf 1 l löst. Die Auslaufspitze der Bropipette soll dicht über der Lösung gehalten werden. Der Kolben wird verschlossen und nach gutem Durchmischen des Inhaltes 30 Min. lang stehen gelassen. Man gibt dann 10 cm³ 1 n Kaliumjodidlösung und danach 15 cm³ 1 n Salzsäure zu der Lösung und titriert nach 15 Min. mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Zur Einstellung der Bromlösung läßt man in der angegebenen Weise 10 cm³ von dieser zu einer aus 10 cm³ 1 n Kaliumjodidlösung, 10 cm³ 1 n Salzsäure und 50 cm³ Wasser erhaltenen Lösung fließen und titriert mit Thiosulfatlösung aus. Zwei Beleganalysen zeigen Fehler von -0,5 und +0,3%. Die Methode liefert nach VAN DER MEULEN bei den verschiedensten Konzentrationen und Ammoniakmengen

genaue und übereinstimmende Ergebnisse; ein Nachbläuen der Lösung im Titrationsendpunkt tritt nicht auf.

b) LEVY macht mit 10 cm³ Lösung, die 6 bis 20 mg Ammoniak in Form von Salzen enthält, zunächst einen Vorversuch, indem er dazu 15 cm³ gesättigte Natriumbicarbonatlösung und danach so lange 0,067 n Bromlösung, bereitet aus 1,8 cm³ Brom, 120 g Kaliumbromid und 1 l Wasser, gibt, bis diese nicht mehr entfärbt wird; dann werden 4 bis 5 cm³ im Überschuß zugesetzt. Zur genauen Bestimmung wird die gleiche Menge Lösung in einem mit Glasstopfen verschließbaren ERLÉNMEYER-Kolben zunächst mit der bei der Vorprobe verbrauchten Menge Bromlösung und danach mit 15 cm³ der Bicarbonatlösung versetzt. Nach 5 Min. langem Stehen im verschlossenen Kolben wird die Lösung mit 20 cm³ 5%iger Kaliumjodidlösung und 20 cm³ 2 n Schwefelsäure (vorsichtig an der Gefäßwand entlang einlaufen lassen!) vermischt, nochmals 2 bis 3 Min. stehen gelassen und danach mit 0,033 n Thiosulfatlösung autitriert. Mit der gleichen Menge Bromlösung, 15 cm³ Bicarbonatlösung und je 20 cm³ Kaliumjodidlösung und verdünnter Schwefelsäure ist ein blinder Versuch auszuführen. Die Abweichung der Ergebnisse von den gegebenen bzw. mit dem üblichen KJELDAHL-Verfahren gefundenen beträgt bei verschiedenen Ammoniumsalzen im Mittel etwa 0,5%. Bei der direkten Anwendung der bromometrischen Methode auf den Rückstand des KJELDAHL-Aufschlusses neutralisiert LEVY die freie Säure mit der gesättigten Natriumbicarbonatlösung.

TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIAKOWA und FEIN bestätigen die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für die Analyse von reinen Salzen und erwähnen als einzigen Nachteil etwaige Jodverluste durch die Kohlendioxydentwicklung. Um letztere zu vermeiden ersetzen sie die Bicarbonatlösung durch ein Gemisch 1 mol Lösungen von Dinatriumhydro- und Kaliumdihydrophosphat im Verhältnis 9,5 : 0,5 (p_H ~ 8,5). Auf 10 bis 15 cm³ Ammoniumsalzlösung verwenden sie 15 cm³ dieses Gemisches. Der Bromüberschuß soll etwa 10 cm³ einer 0,05 n Lösung betragen. Nach einer Reaktionszeit von 10 Min. kann die Lösung mit 20 cm³ 0,2 n Kaliumjodidlösung und 15 cm³ 20%iger Phosphorsäure (oder 10%iger Schwefelsäure) versetzt werden. Die Anwendung von Phosphat und Phosphorsäure bietet zugleich den Vorteil, daß EisenIII-salz gegebenenfalls weitgehend unschädlich gemacht wird. Die Genauigkeit des Verfahrens entspricht etwa der von LEVY angegebenen. TSCHEPPELEWETZKY, POSDNIAKOWA und FEIN verwenden diese Arbeitsweise zur Analyse von technischen Ammoniumsalzen und künstlichen Ammoniakdüngemitteln; bei sehr unreinen Salzen muß der bromometrischen Ammoniakbestimmung dabei eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure vorausgehen.

c) RAPPAPORT und seine Mitarbeiter haben im wesentlichen die Methode von TOURELL (a) übernommen, um für physiologische Zwecke kleine Mengen Stickstoff zu bestimmen. Von ihren etwas voneinander abweichenden Vorschriften soll nur die von RAPPAPORT und GUTMAN näher angegeben werden, bei der eine sehr kleine Ammoniakmenge nach der Diffusionsmethode (s. S. 313) in 0,25 cm³ verdünnter Schwefelsäure (23 cm³ konzentrierte Säure aufgefüllt auf 100 cm³) aufgefangen, der Säureüberschuß gegen Methylrot mit Natronlauge neutralisiert und danach das Ammoniak bromometrisch bestimmt wird. Zu diesem Zweck werden zu 5 cm³ Lösung 5 cm³ einer 0,02 n Hypobromitlösung gegeben, die folgendermaßen bereitet wird: 10 cm³ 0,1 n Bromlösung — zu ihrer Herstellung werden 20 g Kaliumbromid in 100 cm³ 1 n Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird unter Umschütteln mit 8 g (= 2,5 cm³) Brom versetzt und nach der Auflösung auf 1 l aufgefüllt; sie soll kühl und dunkel aufbewahrt werden — werden im 50 cm³-Meßkolben mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, daß Farbumschlag von Braun in Zitronengelb auftritt. Dann werden etwa 25 cm³ der von TOURELL angegebenen (s. S. 345) Boratpufferlösung zugegeben, die nur vor dem Auffüllen auf 1 l noch 30 Min. gekocht worden ist, um Ammoniakspuren zu beseitigen. Schließlich wird die Lösung mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt.

Der Hypobromitüberschuß wird nach Zugabe von einigen Körnchen Kaliumjodid und 2 cm³ verdünnter Salzsäure (1 : 1) unter Verwendung einer Halbmikrobürette mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert.

RAPPAPORT (c) bestimmt mit dieser bromometrischen Methode etwa 50 bis 400 γ Stickstoff mit einem größten Fehler von wenigen Gamma. Bei vorhergehender Destillation gibt er in die Vorlage anstatt Säure unmittelbar eine bekannte Menge Hypobromitlösung.

d) Die Arbeitsweise von KOLTHOFF und STENGER weicht in stärkerem Maße von den angegebenen ab. Die Genannten fügen zu der mit Natriumbicarbonat oder Borax schwach alkalisch gemachten Ammoniumsalzlösung, die etwa 14 mg Stickstoff enthält, einen Überschuß von Kaliumbromid, geben dann eine bestimmte Menge einer bekannten etwa 0,1 n *Calciumhypochloritlösung* (deren p_H-Wert etwa 11 bis 12 betragen soll) zu und titrieren deren Überschuß nach 3 bis 5 Min. in der üblichen Weise jodometrisch zurück. Die Maßlösung ist jodometrisch einzustellen. Die Fehler der Beleganalysen betragen in Gegenwart von 0,5 g Natriumbicarbonat oder 1 g Borax wenige Promille.

Zur *Herstellung der Calciumhypochloritlösung* werden ungefähr 16 g eines besonderen Präparates von hohem Oxydationsvermögen mit 500 cm³ Wasser verrührt. Nach dem Absitzen wird der Rückstand auf ein Papierfilter (im BÜCHNER-Trichter) abfiltriert und das Filtrat auf 2 l verdünnt. Nötigenfalls ist dann nochmals zu filtrieren. Die Lösung soll so weit wie möglich vor Licht geschützt und die Vorratsflasche nicht unnötig viel geöffnet werden; dann nimmt der Wirkungswert der Lösung innerhalb von Monaten nur wenig ab.

In *Anwesenheit von Fremdstoffen, die auf Kaliumjodid in saurer Lösung oxydierend wirken*, arbeiten KOLTHOFF und STENGER nach folgender Vorschrift:

Zu 25 cm³ der nahezu neutralen, 5 bis 25 mg Stickstoff enthaltenden Ammoniaklösung werden in einem ERLÉNMEYER-Kolben 10 cm³ einer Lösung gegeben, die 10% Kaliumbromid¹ und 5% Natriumbicarbonat enthält. Dann wird mit der Hypobromitlösung titriert, bis das Auftreten einer beständigen, hellgelben Farbe einen Überschuß anzeigt. Nach 3 bis 5 Min. gibt man mit der Pipette 10 cm³ 0,01 n Natriumarsenitlösung hinzu, schüttelt gut um, fügt noch 0,05 cm³ wäßrige 0,2%ige Lösung von *Bordeaux als Indicator* hinzu, das der Lösung einen rosa Farbton geben soll, und titriert mit der Calciumhypochloritlösung bis dieser verschwindet. Durch Zusatz von etwas Indicator muß man sich davon überzeugen, daß der Endpunkt tatsächlich erreicht worden ist, da der Indicator irreversibel ist und gegebenenfalls vorzeitig oxydiert worden sein kann. Außerdem muß die der angewendeten Menge Indicator entsprechende Menge Hypochloritlösung als Korrektur berücksichtigt werden: 0,10 cm³ der Indicatorlösung verbraucht unter den angegebenen Bedingungen etwa 0,02 cm³ 0,1 n Maßlösung; dazu muß man bei einem Gesamtvolumen von 50 cm³ noch einen konstanten Betrag von 0,01 cm³ und bei einem Volumen von 100 cm³ einen solchen von 0,02 cm³ zuzählen. Die Hypochloritlösung kann gegen Arsenitlösung eingestellt werden, indem 25 cm³ von dieser mit 10 cm³ der angegebenen Bromid und Bicarbonat enthaltenden Lösung versetzt und dann mäßig schnell mit der Hypobromitlösung titriert werden; der Indicator wird erst kurz vor dem Endpunkt zugesetzt. Die Rücktitration ebenso wie die Einstellung gegen Arsenitlösung kann auch in bicarbonathaltiger Lösung *potentiometrisch* ausgeführt werden unter Verwendung einer glänzenden Platinelektrode als Indicatorelektrode. Enthält die Ammoniumsalzlösung Kupfer- oder EisenIII-salz, so wird anstatt des Natriumbicarbonates 1 g Dinatriumhydrophosphat angewendet, damit die Farbe der Kupfer- oder Eisen-Ionen möglichst wenig stört. Bei dieser Titration in alkalischer Lösung haben sowohl 27 mg Kupferchlorid als auch 32 mg EisenIII-chlorid, 28 mg Kaliumbromat, 10 mg Kaliumdichromat oder 30 mg Kaliumnitrat

¹ Das Kaliumbromid soll hier nicht mehr als 0,01% Jodid enthalten, da dieses durch Hypobromit zu Jodat oxydiert wird, das bei der Rücktitration in alkalischer Lösung nicht reduziert wird.

auf die Bestimmung von 14 mg Ammoniakstickstoff keinen Einfluß. — Bei *Stickstoffmengen von etwa 1 mg* arbeiten KOLTHOFF und STENGER mit 0,01 n Maßlösung; die Genauigkeit beträgt hier etwa 2%.

TOMIČEK und FILIPOVIČ arbeiten potentiometrisch in der Weise, daß sie die Kaliumbromid enthaltende Lösung unmittelbar mit Calciumhypochloritlösung titrieren oder einen Überschuß dieser Lösung direkt mit Arsenitlösung zurücktitrieren.

e) Auf die von MARGOSCHES und ROSE sowie von POHORECKA-LELESZ (a) noch angewendete alkalimetrische Methode zur Bestimmung des Hypobromitüberschusses sei nur kurz hingewiesen. Das Reaktionsgemisch wird dabei mit einer genau bekannten Menge Salzsäure angesäuert, das entstandene Brom ausgekocht und die Salzsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Methylrot zurücktitriert.

Literatur.

ARTMANN, P.: Ch. Z. **35**, 50, 64 (1911). — ARTMANN, P. u. R. BRANDIS: Fr. **49**, 1 (1910). — ARTMANN, P. u. A. SKRABAL: Fr. **46**, 5 (1907).

BLÁHÁ u. LÁSKA: Chem. Listy **31**, 82 (1937); durch C. **108 II**, 154 (1937). — BRANDIS, R.: Fr. **49**, 152 (1910).

CÜPPERS: Diss. Dresden 1924; vgl. E. MÜLLER: Die elektrometrische Maßanalyse, 4. Aufl., S. 179. Dresden u. Leipzig 1926.

DONALD, M. B.: Analyst **49**, 375 (1924).

EFFRONT, J.: B. **37**, 4290 (1904). — ERDMANN, O. L.: J. pr. **71**, 210 (1857).

FLEURY, P.: C. r. **171**, 957 (1920). — FUJITA, A. u. S. KASAHARA: Bio. Z. **243**, 256 (1931).

GOLSE, J.: Bl. Soc. Pharm. Bordeaux **63**, 10 (1925); durch C. **97 I**, 2822 (1926).

IWATSURU, R.: Bio. Z. **195**, 442 (1928).

JÖRGENSEN, H.: Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, S. 158. Dresden u. Leipzig 1935.

KNOP, W.: (a) C. **31** (N. F. 5), 244 (1860); (b) Fr. **9**, 225 (1870). — KNOP, W. u. W. WOLF: C. **31** (N. F. 5), 257 (1860). — KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Aufl., Bd. 2. Berlin 1931. — KOLTHOFF, I. M. u. A. LAUR: Fr. **73**, 177 (1928). — KOLTHOFF, I. M. u. V. A. STENGER: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 79 (1935). — KROCKER u. E. DIETRICH: Fr. **3**, 64 (1864). — KROGH, A.: Biol. Bl. **67**, 126 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 6655 (1934).

LEVY, B.: Fr. **84**, 98 (1931).

MANCHOT, W. u. F. OBERHAUSER: B. **57**, 29 (1924). — MARGOSCHES, B. M. u. H. ROSE: (a) Bio. Z. **136**, 119 (1923); durch C. **94 IV**, 387 (1923); (b) Bio. Z. **137**, 542 (1923). — MELSSENS, L. H. F.: L'Institut **1852**, 106; durch L. L. DE KONINCK: Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse. Deutsche Ausgabe von C. MEINEKE, Bd. 1, S. 336. Berlin 1899. — MEULEN, J. H. VAN DER: Chem. Weekbl. **27**, 550 (1930). — MOHR, F. u. A. CLASSEN: Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode, 7. Aufl., S. 406. Braunschweig 1896. — MORGULIS, S. u. A. F. FRIEDMAN: Bl. Soc. Chim. biol. **18**, 1074 (1936); durch C. **108 I**, 938 (1937). — MÜLLER, E.: Z. anorg. Ch. **54**, 417 (1907).

NANJI, D. R. u. W. S. SHAW: Analyst **48**, 471 (1923).

PALMÉN, J.: (a) Finska Kemistsamfundets Medd. **42**, 46 (1933); durch C. **106 II**, 1064 (1935); (b) Finska Kemistsamfundets Medd. **43**, 151 (1934); durch C. **106 II**, 3751 (1935). — POHORECKA-LELESZ, B.: (a) Bl. Soc. Chim. biol. **6**, 773 (1924); durch C. **96 I**, 140 (1925); (b) Bl. Soc. Chim. biol. **7**, 1038 (1925); durch C. **97 I**, 3091 (1926); (c) Bl. Soc. Chim. biol. **7**, 1085 (1925); durch C. **97 I**, 2613 (1926); (d) Bl. Soc. Chim. biol. **8**, 178 (1926); durch C. **97 I**, 3418 (1926).

RAPPAPORT, F.: (a) Klin. Wehschr. **11**, 688 (1932); durch C. **103 II**, 747 (1932); (b) Klin. Wehschr. **12**, 1184 (1933); durch C. **104 II**, 1727 (1933); (c) Mikrochemie **14**, 49 (1933). — RAPPAPORT, F. u. A. GLASER: Klin. Wehschr. **11**, 814 (1932); durch C. **103 II**, 747 (1932). — RAPPAPORT, F. u. M. GUTMAN: Klin. Wehschr. **14**, 1325 (1935). — RAPPAPORT, F. u. R. PRISTINER: Mikrochemie **18**, 43 (1935). — RUPP, E. u. E. RÖSSLER: Ar. **243**, 104 (1905).

SKRABAL, A.: M. **30**, 51 (1909).

TEORELL, T.: (a) Acta med. Scand. **68**, 305 (1928); (b) Bio. Z. **248**, 246 (1932). — THIELE, J.: A. **273**, 160 (1893). — TOMIČEK, O. u. P. FILIPOVIČ: Coll. Trav. chim. Tchecosl. **10**, 415 (1938). — TSCHPELEWETZKI, M. L. (TSCHPELEWETZKY) u. R. D. FAJN (FEIN): Chem. J. Ser. B **4**, 865 (1931); durch C. **103 II**, 573 (1932). — TSCHPELEWETZKY, M., S. POSDNIKOWA u. R. FEIN: Fr. **84**, 106 (1931).

WILLARD, H. H. u. W. E. CAKE: Am. Soc. **42**, 2646 (1920). — WÖHLER, F.: Praktische Übungen in der chemischen Analyse, S. 180. Göttingen 1853; durch ERDMANN a. a. O. u. KNOP a. a. O.; vgl. auch F. WÖHLER: Die Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl. Göttingen 1861. — WÖLFEL, K.: Fr. **90**, 170 (1932).

§ 5. Colorimetrische (und nephelometrische) Ammoniakbestimmung.

Neben der bereits seit langer Zeit und weitaus am häufigsten zur Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak und Ammoniumsalzen verwendeten Reaktion mit NESSLERS Reagens kommt in erster Linie noch die Umsetzung mit Phenol und Hypochlorit in Betracht, die gegenüber der NESSLERSchen Reaktion verschiedene Vorzüge hat.

A. Colorimetrische Bestimmung mit NESSLERS Reagens.

Die colorimetrische Bestimmung mit NESSLERS Reagens wird dadurch möglich, daß das bei Zusatz von alkalischer Kaliumquecksilberjodidlösung zu einer Ammoniumsalzlösung sich bildende, schwer lösliche, gelbbraune Amidoquecksilberjodid unter geeigneten Bedingungen kolloidal gelöst bleibt und dadurch der Lösung eine intensive, von der Ammoniakmenge abhängige Farbe erteilt. Das Vorhandensein einer kolloidalen Lösung veranlaßt die starke Abhängigkeit der Farbreaktion von der Zusammensetzung der Lösung und der Arbeitsweise, insbesondere dann, wenn kein Schutzkolloid zugegen ist. Im folgenden sollen verschiedene charakteristische Arbeitsmethoden wiedergegeben werden; im Zusammenhang damit wird auf die Fehlerquellen und den Einfluß bestimmter Änderungen der Arbeitsweise hingewiesen.

Die von NESSLER (1856) zum Nachweis geringer Ammoniakmengen empfohlene Reaktion wurde zuerst von MILLER zur quantitativen colorimetrischen Ammoniakbestimmung verwendet. Bald darauf bedienten sich CHAPMAN sowie FRANKLAND und ARMSTRONG der Reaktion in gleicher Weise. NESSLER (b) wies danach auf den Einfluß der Temperatur und des Alkaligehaltes hin und TROMMSDORFF prüfte die Möglichkeit der unmittelbaren Anwendung der Reaktion für die Untersuchung von Trinkwasser (s. auch BOLLEY sowie FRANKLAND und ARMSTRONG). Die Genannten weisen bereits darauf hin, daß die Ammoniaklösung genügend verdünnt sein muß (auf höchstens 0,03 bis 0,04 mg NH₃ in 100 cm³ nach TROMMSDORFF), daß die Reihenfolge, in der Lösung und Reagens vermischt werden, für das Auftreten einer vorzeitigen Trübung mitbestimmend sein kann und daß der Farbvergleich nicht unmittelbar nach Zugabe des Reagens ausgeführt werden soll. In der folgenden Zeit wird die Untersuchung von natürlichen Wässern auf Ammoniak meistens mit dieser colorimetrischen Methode ausgeführt, besonders seit WINKLER (1899) beobachtet hatte, daß die durch Calcium- und Magnesiumsalze hervorgerufenen Trübungen bis zu einem gewissen Grade einfach durch Zusatz von Seignettesalz vermieden werden können. — Seit den eingehenden Arbeiten von FOLIN und DENIS (1916) wird die NESSLERSche Reaktion außerdem besonders häufig für die unmittelbare Bestimmung des durch den KJELDAHL-Aufschluß entstandenen Ammoniumsulfates nutzbar zu machen gesucht, und zwar in erster Linie von seiten der Physiologen. Der Erhöhung der Sicherheit und Anwendbarkeit der Methode bzw. der Vergrößerung der Genauigkeit dient der Zusatz von Schutzkolloiden (s. z. B. CHILES, GROÁK, FUCHS, FOLIN und SVEDBERG sowie WALTERS) sowie die Messung des Extinktionskoeffizienten der Lösung mittels des PULFRICHSchen Stufenphotometers von ZEISS (URBACH sowie WIRTH und ROBINSON u. a.). Hinsichtlich weiterer Veröffentlichungen vgl. das Literaturverzeichnis S. 372.

Arbeitsvorschrift nach STOLL. Lösungen. NESSLERS Reagens wird bereitet durch Vermischen einer wäßrigen Lösung von 115 g QuecksilberII-jodid mit einer wäßrigen Lösung von 87 g Kaliumjodid. Die erhaltene Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 500 cm³ verdünnt und mit 500 cm³ 6 n Natronlauge versetzt. — Für die zum Vergleich benötigte Ammoniumsalzlösung wird eine geeignete Menge von bei 100 bis 110° getrocknetem reinsten Ammoniumchlorid oder -sulfat¹ gelöst². — Ganz besonders ist darauf zu achten, daß das destillierte Wasser nicht bereits mit NESSLERS Reagens reagiert, also Ammoniak enthält, was im allgemeinen der Fall ist. Man reinigt es durch Destillation nach Zusatz von etwas Schwefelsäure

¹ Wird der Ammoniumgehalt des Präparates durch Destillation und acidimetrische Titration des Destillates ermittelt, so bewirkt das Vorhandensein von Pyridinbasen dadurch fehlerhafte Ergebnisse, daß diese Basen nicht colorimetrisch, wohl aber acidimetrisch mitbestimmt werden [vgl. FOLIN und FARMER sowie FOLIN und DENIS (b)].

² Zum Konservieren der Lösung kann man etwas Säure (FOLIN und DENIS; VON DER HEIDE) oder Toluol (PARNAS und HELLER) oder Chloroform (VICKERY und PUCHER) zusetzen.

(TROMMSDORFF; FRESSENIUS) oder Soda (TREADWELL) oder durch 2malige Destillation nach Zusatz von Kalilauge (STOLL), wobei man die ersten Anteile des Destillates verwirft¹.

Arbeitsweise. Die Ammoniumsalzlösung, die *mindestens 1,5 γ Ammoniakstickstoff* enthalten soll und deren Konzentration an Alkalisalzen, insbesondere an Sulfaten, nicht sehr groß sein darf, wird nach dem Verdünnen mit ammoniakfreiem Wasser bis auf 100 cm³ tropfenweise mit 2 cm³ Reagens versetzt (man kann auch die weitgehend verdünnte Lösung mit Reagens versetzen und danach erst auf 100 cm³ auffüllen). Nach gutem Durchmischen und 15 Min. langem Stehen vergleicht man die Farbstärke der gelben bis gelbbraunen Lösung mit der Farbstärke von in genau derselben Weise bereiteten Lösungen von möglichst gleicher Zusammensetzung und bekanntem Ammoniumsalzgehalt. Am besten ermittelt man die Farbstärken — besonders bei sehr geringen Ammoniakmengen — durch Messung der Extinktion der Lösung mit einem Stufenphotometer, für das man zuvor für die gewählte Arbeitsweise und das bereitete Reagens die Abhängigkeit zwischen Extinktion und Ammoniakmenge in Form einer Kurve festgelegt hat. *Besonders bei sehr geringen Ammoniakmengen ist unbedingt jede Verunreinigung der Lösung durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft oder aus den Reagenzien zu vermeiden.* Die zur Verwendung kommenden Gefäße müssen zuvor mit ammoniakfreiem Wasser ausgespült werden.

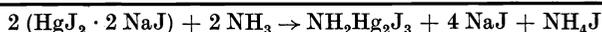
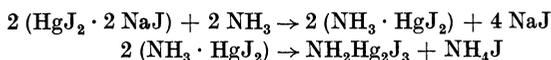
Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. STOLL bestimmt mit der angegebenen Methode bei Gebrauch eines PULFRICHschen Stufenphotometers von ZEISS unter Vorschaltung des Lichtfilters S 43 (durchlässig für Licht von der mittleren Wellenlänge 430 $\mu\mu$) und Anwendung einer Schichtdicke von 25 cm Ammoniakmengen entsprechend *1,5 bis etwa 20 γ Stickstoff in 100 cm³*. Unterhalb von 1,5 γ wird die Farbstärke durch die Eigenfarbe des Reagens beeinflusst. Innerhalb des angegebenen Gebietes gilt das BEERSche Gesetz bei reinen Ammoniumchloridlösungen nur für die höheren Konzentrationen von etwa 10 γ Stickstoff an, d. h. nur von dieser Konzentration an ist die Extinktion proportional der Ammoniakmenge. Bei den niedrigeren Werten ist die Farbe stets schwächer als nach dem BEERSchen Gesetz zu erwarten wäre. An Natriumchlorid 0,5- bzw. 1,0%ige Lösungen zeigen bei gleichem Ammoniumsalzgehalt etwas stärkere Farben; die Form der Kurven für die Abhängigkeit zwischen Extinktion und Ammoniakmenge bleibt jedoch im wesentlichen die gleiche. Dagegen hat STOLL mit Ostseewasser, das zuvor durch Fällung mit Bariumchlorid- und Natriumcarbonatlösung von störenden Fremdstoffen befreit worden war (s. S. 366, Bem. VIII), bei einem Chloridgehalt entsprechend 1,0% Natriumchlorid Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes bei Mengen von 2,5 bis zu 20 γ Stickstoff gefunden. Mit diesem Wasser ist die Farbstärke bei bestimmtem Ammoniumsalzgehalt noch merklich größer als bei der 1,0%igen Natriumchloridlösung, so daß zur Bereitung der Vergleichslösungen für die *Untersuchung von Seewasser* ein ammoniakfreies Seewasser erforderlich ist. Diese Beobachtungen über das besondere Verhalten von Meerwasser bestätigen im wesentlichen diejenigen, die WIRTH und ROBINSON mit einem nur an Kaliumjodid etwas verdünnteren Reagens (s. Bem. III, Tabelle 9) auch noch mit salzreicherem (bis zu 1,8% Cl enthaltendem) Wasser gemacht haben. Sie konnten bei einem Chlorgehalt des Wassers von 1,4% noch *0,3 γ Ammoniakstickstoff in 100 cm³* bestimmen, wenn sie ein Photometerrohr von etwa 30 cm Länge (bei einem Durchmesser von 2,5 cm) verwendeten.

Unter Reaktionsbedingungen, die den von STOLL gewählten ähnlich sind, bestimmen CLEGHORN und JENDRASSIK unmittelbar das durch einen *Mikro-KJELDAHL-Aufschluß* mit Schwefelsäure und Perhydrol erhaltene Ammonium. Für

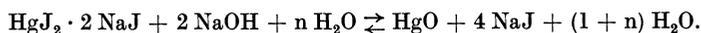
¹ Nach CLEGHORN und JENDRASSIK soll das Wasser auch keine Schwermetallspuren enthalten.

Lösungen, die in 100 cm³ 0,050 bis 1,4 mg Ammoniakstickstoff neben 2,8 g Natriumsulfat enthalten, hat sich hier (bei einer Schichtdicke von 1 cm) das BEERSsche Gesetz als weitgehend gültig erwiesen. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt ± 2%. Vgl. Bem. VIII b.

II. Farbreaktion. Man hat der bei der Umsetzung von Ammoniak mit NESSLERS Reagens in alkalischer Lösung entstehenden Amidoquecksilberverbindung fast stets die Zusammensetzung NH₂Hg₂JO zugesprochen, die im wesentlichen schon von NESSLER (a) angenommen worden ist. Demgegenüber haben die Versuche von NICHOLS und WILLITS auf verschiedenen Wegen eine der Formel NH₂Hg₂J₃ entsprechende Zusammensetzung ergeben. Nach den Genannten verläuft die Umsetzung im einzelnen nach den folgenden Gleichungen:



und der Laugezusatz regelt dabei die Konzentration der Lösung an HgJ₂ · 2 NaJ auf Grund der Gleichgewichtsbeziehung



Die Bildung des sehr schwer löslichen Niederschlages beginnt sofort nach dem Vermischen der Lösungen, jedoch sind die Teilchen unter geeigneten Bedingungen von kolloidaler Größe. Sie ergeben daher eine klare, gelbe, bei größeren Ammoniakmengen rotbraune Lösung und lassen sich nur durch Ultrafiltration abtrennen. Unter den von NICHOLS und WILLITS angewendeten Bedingungen (über ihr Reagens vgl. Bem. III, Tabelle 9) tragen sie negative elektrische Ladungen. Die größte Farbstärke der Lösung wird erst nach einer gewissen Zeit erreicht, die von den Konzentrationsverhältnissen in der Lösung abhängt, insbesondere von der Zusammensetzung des Reagenses (s. z. B. WIRTH und ROBINSON).

Ein geringer Alkalisalzgehalt der Lösung vermag die Farbtiefe zu vergrößern und die Empfindlichkeit zu steigern (s. Bem. I). Eine größere Fremdsalzkonzentration dagegen führt zur allmählichen mehr oder weniger vollständigen Ausflockung des Kolloides, besonders wenn Sulfate vorliegen. Den gleichen Einfluß haben zu hohe Konzentrationen an Ammoniak und an Reagens. Durch Sättigung der Lösung mit Alkalichlorid können auch noch sehr geringe Mengen der Amidoquecksilberverbindung quantitativ abgeschieden werden [FUCHS (b)]. Über die Stabilisierung der kolloiden Lösung mittels eines Schutzkolloides vgl. Bem. V.

Die Extinktion der nesslerisierten Lösung ist der vorhandenen Ammoniakmenge innerhalb gewisser Grenzen weitgehend proportional (s. Bem. I). Dies gilt auch bei Gebrauch eines NESSLERSchen Reagenses anderer Zusammensetzung und bei anderer Arbeitsweise, vorausgesetzt, daß bei zu vergleichenden Versuchen stets das gleiche Reagens und die gleiche Arbeitsweise angewendet werden. Vgl. z. B. GROÁK sowie URBACH, die mit dem WINKLERSchen Reagens arbeiten, und PUCHER, VICKERY und LEAVENWORTH, die das Reagens von KOCH und McMEEKIN anwenden und dabei für 0,05 bis 2,0 mg Ammoniakstickstoff in 50 cm³ sehr salzreicher Lösung eine lineare Abhängigkeit gefunden haben bei Zulassung eines größten Unterschiedes von Parallelversuchen von 5 γ Stickstoff (s. auch ALTEN, WEILAND und HILLE sowie LEVY und besonders KLINGER und KOCH, S. 362).

Die Farben sind gut reproduzierbar; sie sind auch recht beständig, wenn das Reagens eine genügende Menge Kaliumjodid enthält (CLEGHORN und JENDRASSIK; STOLL; s. auch VICKERY und PUCHER). WIRTH und ROBINSON haben bei 10 γ Stickstoff in 100 cm³ nach 50 Std. noch keine Änderung der Farbtiefe feststellen können, wenn sie die Lösung nur während der Messung dem Licht des Photometers aussetzten (s. hierzu Bem. III). Der Veränderlichkeit der Farbe wird am sichersten dadurch Rechnung getragen, daß man die unbekannte Lösung und die Vergleichs-

lösung möglichst gleichmäßig behandelt, also auch gleich lange Zeit zwischen Zusatz des Reagens und Farbvergleich stehen läßt.

III. NESSLERs Reagens. Für NESSLERs Reagens sind recht verschiedene Herstellungsvorschriften gegeben worden. Sie unterscheiden sich vor allem durch das Mengenverhältnis zwischen QuecksilberII-jodid und Kaliumjodid, durch die molare Konzentration an Quecksilbersalz und durch die Konzentration an Alkalilauge. Von besonderer Bedeutung ist der Gehalt des Reagens an *Kaliumjodid*: eine zu geringe Menge macht die Lösung unbeständig und unzuverlässig, da sich dann leicht schwer lösliches QuecksilberII-jodid ausscheidet; die theoretisch zur Bildung von Kaliumquecksilberjodid von der Zusammensetzung $K_2HgJ_4^*$ erforderliche Menge (73,5 g KJ auf 100 g HgJ_2) oder ein mäßiger Überschuß an Kaliumjodid ergibt eine wesentlich haltbarere Lösung und vermindert die Empfindlichkeit nur ganz unbedeutend, während beträchtlichere Mengen die Farbreaktion in steigendem Maße abschwächen und ihre Entstehung schließlich vollständig verhindern [FOLIN und DENIS (b); CLEGHORN und JENDRASSIK¹; STOLL]. So ist z. B. das Reagens von WINKLER nur höchstens 3 Wochen brauchbar [URBACH (b)], während dasjenige von CLEGHORN und JENDRASSIK während mehr als 3 Monaten nicht die geringste Empfindlichkeitsänderung erfährt.

Der zu geringe Kaliumjodidgehalt hat immer mehr zum Ersatz des besonders verbreiteten WINKLERschen Reagens durch ein kaliumjodidreicheres geführt [FOLIN und DENIS (b); KÜHNEL HAGEN; WIRTH und ROBINSON; CLEGHORN und JENDRASSIK; STOLL; OHLSSON]. Der Gebrauch des genannten Reagens ist vermutlich der Anlaß zu den Beobachtungen von URBACH sowie von ALTEN und Mitarbeitern über die Unbeständigkeit der Farbtiefe von neßlerisierten Lösungen [vgl. auch FOLIN und FARMER sowie FÖLIN und DENIS (b)].

Tabelle 9 enthält eine Übersicht über eine Anzahl empfohlener Zusammensetzungen; diese sind zum Teil auch durch den Verwendungszweck bedingt.

Tabelle 9. Übersicht über eine Anzahl empfohlener Zusammensetzungen für NESSLERs Reagens.

Reagens von	Verhältnis g HgJ_2 :g KJ	Hg-Konzentration mol	Laugekonzentration n	Bemerkungen
WINKLER	100 : 50	0,22	5	s. S. 365
WIRTH und ROBINSON	100 : 70	0,25	3	
KÜHNEL HAGEN	100 : 73	0,24	5,6	
NICHOLS und WILLITS	100 : 73,3**	0,12	3	Natriumjodid anstatt Kaliumjodid
STOLL	100 : 75,7	0,25	3	s. S. 356
CLEGHORN und JENDRASSIK	100 : 80	0,22	5	s. S. 366
FOLIN und DENIS (b)	100 : 75	0,066	0,5	
FOLIN und WU	100 : 76	0,033	1,75	s. S. 370
KOCH und McMEEKIN	100 : 75	0,075	2,08	
OHLSSON	100 : 90	0,026	1,4	
FUCHS (c)	100 : 88***	0,074	2,9	Mit Lithiumjodid und Lithiumhydroxyd

* NAUDÉ hält es für wahrscheinlich, daß NESSLERs Reagens den Komplex HgJ_3 anstatt HgJ_4' enthält.

** Die angewendete Menge Natriumjodid wurde auf Kaliumjodid umgerechnet.

*** Die angewendete Menge Lithiumjodidhydrat wurde auf Kaliumjodid umgerechnet.

¹ CLEGHORN und JENDRASSIK haben z. B. mit einer Lösung, die 35 γ Ammoniakstickstoff, 0,1 cm³ Schwefelsäure von 40 Vol.-% und 0,5 cm³ 20%ige Natronlauge in 10 cm³ enthielt, nach Zusatz von je 0,5 cm³ NESSLER-Lösung von verschiedenem Kaliumjodidgehalt die folgenden Extinktionswerte gemessen:

bei einem KJ-Gehalt von 5,5% ist E = 0,780
 „ 6,0% „ E = 0,727
 „ 6,5% „ E = 0,699
 „ 8,0% „ E = 0,630

Bei der *Bereitung des Reagens* geht man meist von festem Quecksilberjodid aus. Ist dieses nicht in genügend reiner Form vorhanden, so kann man es durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid, Filtrieren und Auswaschen bereiten (TREADWELL) oder unmittelbar elementares Jod und metallisches Quecksilber anwenden [FOLIN und WU, s. S. 370; KOCH und McMEEKIN; FUCHS (c)]. KLINGER und KOCH gehen unmittelbar von QuecksilberII-chlorid aus und arbeiten nach folgender Vorschrift¹:

Zu einer Lösung von 62,5 g Kaliumjodid in 250 cm³ Wasser gibt man — nachdem man 10 cm³ davon zurückbehalten hat — so lange gesättigte Quecksilberchloridlösung, bis sich der entstehende rote Niederschlag beim Schütteln nicht mehr ganz auflöst. Nach Zusatz der zurückbehaltenen Kaliumjodidlösung wird tropfenweise noch soviel Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, daß sich gerade die ersten Spuren der roten Fällung nicht mehr lösen. Die so erhaltene Lösung wird mit 300 cm³ 33%iger (durch Auskochen ammoniakfrei gemachter) Natronlauge vermischt und auf 1 l aufgefüllt. Nach 14tägigem Stehen wird die klare Lösung abgehebert und als Reagens verwendet.

VON DER HEIDE läßt das Reagens erst in der zu prüfenden Lösung entstehen (s. S. 367f.). Das käufliche NESSLERSche Reagens ist nicht von gleichmäßiger Empfindlichkeit und Beständigkeit [ALTEN, WEILAND und HILLE; FUCHS (c)].

Eines besonderen Hinweises bedürfen noch die *Versuche* von WALTERS sowie von FUCHS (c), das *Kalium oder Natrium in NESSLERS Reagens durch Lithium zu ersetzen*. WALTERS hat durch Bereitung des Reagens von KOCH und McMEEKIN mit Lithiumhydroxyd anstatt Natronlauge ein noch für größere Ammoniumsulfatkonzentrationen brauchbares Reagens erhalten [vgl. FUCHS (c)]; FUCHS bereitet ein Reagens von annähernd gleicher Zusammensetzung, aber er ersetzt auch noch das Kaliumjodid durch Lithiumjodidhydrat. Der größeren Beständigkeit und der etwas größeren Empfindlichkeit dieser Lösungen stehen die Möglichkeit der Trübung durch Aufnahme von Kohlendioxyd und die Unbrauchbarkeit in Anwesenheit größerer Mengen von Phosphat und Calcium gegenüber. Einige Versuche hat STOLL mit dem Reagens von FUCHS gemacht und dabei hinsichtlich der in Bem. I dargelegten Verhältnisse keinen wesentlichen Unterschied im Vergleich zu seinem Reagens gefunden.

IV. Reaktionsbedingungen. Für das Zustandekommen der Reaktion und die Farbtiefe der neßlerisierten Lösung ist die Laugekonzentration von wesentlicher Bedeutung. Ein geringer Alkalitätsgrad der Lösung ist notwendig, ein zu hoher begünstigt das Entstehen von Trübungen, und Lösungen von verschiedener mittlerer Alkalität haben verschiedene Farbtiefe; dabei wächst diese mit steigender Laugekonzentration (vgl. z. B. ALTEN, WEILAND und HILLE). Bei STOLL ist die neßlerisierte Lösung schließlich etwa 0,06 n an Lauge, bei CLEGHORN und JENDRASSIK etwas schwächer als 0,24 n. Zwischen 0,1 und 0,2 n liegen auch die von FOLIN und Mitarbeitern als geeignet gefundenen Konzentrationen, während ALTEN und Mitarbeiter bei Verwendung des kaliumjodidarmen WINKLERSchen oder eines käuflichen Reagens (KAHLBAUM) einen p_H-Wert von etwa 12,0 einhalten (s. S. 367). KLINGER und KOCH arbeiten mit 0,05 n Laugekonzentration (vgl. Bem. III u. VI). Wegen dieser Abhängigkeit muß natürlich darauf geachtet werden, daß zu vergleichende Lösungen etwa gleiche Konzentration an Lauge haben, daß insbesondere die nach dem KJELDAHL-Aufschluß noch vorhandene Säure zu berücksichtigen ist (vgl. Bem. VIII b). FOLIN und DENIS (c) haben beobachtet, daß eine Verschiedenheit der Laugekonzentration bei größeren Ammoniakmengen von stärkerem Einfluß ist als bei geringeren.

Aus dem Gesagten folgt, daß auch *Kohlensäure* infolge Laugeverbrauches störend wirken kann, und zwar in um so höherem Maße, je größer ihre Menge und je kleiner die Laugekonzentration in der neßlerisierten Lösung ist (s. besonders ELSDON und EVERS, deren neßlerisierte Lösung etwa 0,054 n an Lauge ist); entsprechend wirkt ein Zusatz von Alkalibicarbonat. Die Kohlensäure kann dabei auch zur Abscheidung von Quecksilberjodid führen (ELSDON und EVERS) sowie Trübung der Lösung durch Bildung von basischem Quecksilbercarbonat veranlassen

¹ Vor der Einführung des WINKLERSchen Reagens arbeitete man im wesentlichen in gleicher Weise (s. z. B. FRESSENIUS).

(CLEGHORN und JENDRASSIK). *Vorhandene Säure ist also stets mit Lauge, nicht aber mit Alkalicarbonat zu neutralisieren.*

Bereits NESSLER (b) hat auf den starken Einfluß der *Temperatur* auf die Farbtiefe der Lösung hingewiesen. Die zu untersuchende Lösung ist vor der Prüfung mit NESSLERs Reagens unbedingt erst auf Zimmertemperatur abzukühlen; *ein Temperaturunterschied zwischen unbekannter Lösung und Vergleichslösung führt zu fehlerhaften Ergebnissen* (s. besonders PETERS sowie auch VON DER HEIDE).

V. Zusatz eines Schutzkolloides. Es ist häufig empfohlen worden — besonders bei Lösungen, die infolge hohen Salzgehaltes in stärkerem Maße flockende Wirkung haben — der mit NESSLERs Reagens erhaltenen kolloiden Lösung durch Zusatz eines Schutzkolloides eine größere Beständigkeit zu geben. Als Zusatz haben sich dabei Gummi arabicum und besonders Gummi gatthi bewährt; auch Gelatine ist verwendet worden. Dadurch wird zugleich der Anwendungsbereich der Methode, gemessen an den zulässigen Ammoniakkonzentrationen, größer. ALTEN und HILLE sowie LEVY haben jedoch im Gegensatz zu GROÁK sowie FOLIN und SVEDBERG und auch LOONEY Abweichungen von der Proportionalität zwischen Extinktion und Ammoniakkonzentration beobachtet.

CHILES hat noch 20 mg Ammoniakstickstoff in einem Endvolumen von 100 cm³ in Anwesenheit von 5 bis 8 g wasserfreiem Natrium- oder Kaliumsulfat colorimetrieren können, wenn die zugesetzten 25 cm³ Reagens nach FOLIN und WU (s. S. 370, Bem. VIII b) 5 cm³ einer gereinigten 5%igen Lösung von *Gummi arabicum*¹ enthielten. Das Farbmaximum wurde rasch erreicht. Eine neßlerisierte Lösung von 5 mg Ammoniakstickstoff in 100 cm³ zeigte auch nach 2 Wochen noch keine merkliche Fällung. Sogar in an Natriumsulfat gesättigten Lösungen konnten noch befriedigende Ergebnisse erhalten werden.

Bei Anwesenheit von 10 cm³ einer 25%igen Lösung von Gummi arabicum hat VON DER HEIDE in 200 cm³ Lösung, die zu den bei der Neutralisation der Säure nach dem KJELDAHL-Aufschluß entstandenen Salzen noch 40 g Natriumchlorid als Zusatz erhalten hatte, eine besonders glänzende und 24 Std. klar bleibende kolloide Lösung erhalten (Näheres s. S. 368, Bem. VIII b).

Mit Gummi arabicum arbeiten auch GROÁK (s. S. 369), FUCHS (a), DONEEN sowie ALTEN und HILLE. Nach FUCHS und v. FALKENHAUSEN sind jedoch verschiedene Präparate recht verschieden wirksam.

*Gummi gatthi*² ist von FOLIN und SVEDBERG sehr empfohlen worden als wirksamer und hinsichtlich des Gehaltes an reduzierenden Stoffen und an Ammoniak reiner als Gummi arabicum (vgl. S. 370, Bem. VIII b). FOLIN (b) bevorzugt diesen Zusatz besonders bei sehr kleinen Ammoniakmengen (vgl. S. 371). Auch LOONEY hat bei Ammoniakstickstoffmengen bis zu einigen Milligrammen in 100 cm³ Lösung sehr gute Erfahrungen damit gemacht, obwohl nach seinen Beobachtungen ein

¹ Die ursprüngliche Gummilösung enthält oft außer geringen Mengen Ammoniak auch reduzierend wirkende Verunreinigungen; sie gibt daher eine Reaktion mit NESSLERs Reagens und außerdem beim längeren Stehen damit eine Abscheidung von metallischem Quecksilber. CHILES bereitet die Lösung daher folgendermaßen:

10 g gepulvertes Gummi arabicum werden langsam unter kräftigem Umschütteln in 190 cm³ ammoniakfreies Wasser gegeben; das Schütteln wird fortgesetzt, bis das Gummi vollständig verteilt ist. Die Lösung wird dann in einem Kolben mit 4 g Permutitpulver, wie es für die Ammoniakbestimmungen verwendet wird (s. S. 317, Bem. II), mit Unterbrechungen 10 Min. geschüttelt. Innerhalb weniger Minuten setzt sich danach das Permutitpulver ab und die schwach getrübe Lösung kann abgossen werden. Gibt letztere mehr als eine schwache Färbung mit NESSLERs Reagens, so muß die Behandlung mit frischem Permutit wiederholt werden. Die erhaltene Lösung wird nach einigen Stunden klar; sie kann aber im allgemeinen auch mit der geringen Trübung gleich verwendet werden. Wirkt sie auf NESSLERs Reagens noch beträchtlich reduzierend, so läßt man sie mit einem Zehntel ihres Volumens an NESSLERs Reagens stehen, bis sie klar ist, und gießt sie dann ab. Vgl. auch die Reinigung bei GROÁK, S. 369.

² Indisches Akaziengummi (Gm.). Die Lösung kann bezogen werden von FRÄNKEL & LANDAU, Berlin.

Zusatz von 1 cm³ einer 2%igen Lösung von Gummi gatthi bei 0,5 mg Stickstoff/100 cm³ die Farbtiefe der neblerisierten Lösung um etwa 10% abschwächt. Weiterhin bestätigen FUCHS und v. FALKENHAUSEN die Überlegenheit des Gummi gatthi, weisen aber darauf hin, daß dieses ebenso wie Gummi arabicum mit wachsender Konzentration in stärkerem Maße die Empfindlichkeit von NESSLERS Reagens abschwächt. (Vgl. auch DALY.)

HERZFELD zieht der Lösung von Gummi gatthi eine durch Watte filtrierte 1%ige *Gelatinelösung* vor, die — im Eisschrank aufbewahrt — 1 bis 2 Tage verwendbar ist. Für ein Gesamtvolumen von 29 cm³, enthaltend 0,05 bis 1 mg Ammoniakstickstoff neben Natriumsulfat vom KJELDAHL-Aufschluß und 2 cm³ Reagens nach FOLIN und WU, verwendet er 5 cm³ dieser Lösung. Mit Gelatinelösung arbeiten auch NICHOLS und WILLITS, und zwar geben sie zu 50 cm³ NESSLER-Reagens (s. Bem. III, Tabelle 9) 1 cm³ einer alkalischen 0,5%igen Lösung von aschefreier Gelatine, die 1% Perhydrol enthält. Die erhaltene Farbtiefe hat sich dabei als ebenso stark oder sogar stärker erwiesen als ohne Gelatinezusatz.

Allgemein gilt, daß die Vergleichslösung stets die gleiche Menge des gleichen Schutzkolloides enthalten muß wie die zu untersuchende Lösung.

CLEGHORN und JENDRASSIK haben das Auftreten von Trübungen, die durch eine zu geringe Kaliumjodidkonzentration des Reagenses (z. B. des von WINKLER angegebenen) veranlaßt sind, mit Schutzkolloiden nicht verhindern können.

VI. Farbmessung. Die Messung der Farbtiefe geschieht am besten im PULFRICHschen *Stufenphotometer* von ZEISS mit einer der Ammoniakmenge entsprechenden Schichtdicke. Als Kompensationslösung wird dabei eine — entsprechend der Konzentration des Reagenses in der unbekanntem Lösung — mit ammoniakfreiem Wasser bereitete, verdünnte Lösung von NESSLERS Reagens benutzt (URBACH; PUCHER, VICKERY und LEAVENWORTH; STOLL) oder ein in gleicher Weise wie der Hauptversuch ausgeführter Blindversuch (ALTEN, WEILAND und HILLE; ALTEN und HILLE) oder auch reines, destilliertes Wasser (WIRTH und ROBINSON). Zur Vereinfachung der Messung arbeiten CLEGHORN und JENDRASSIK ohne Kompensationslösung und bestimmen statt dessen von Zeit zu Zeit (stets bei Ingebrauchnahme neuer Reagenzien, sonst wöchentlich) mittels eines Blindversuches die Extinktion, die von dem Stickstoffgehalt der für den KJELDAHL-Aufschluß benötigten Reagenzien, vom Gefäß und vom Wasser herrührt. Die so gefundene Korrektur ist von dem mit der unbekanntem Lösung gefundenen Wert in Abzug zu bringen. LEVY macht bei der Analyse im Tropfenmaßstab (s. S. 366 f., Bem. VIII b) jede Ablesung gegen eine in genau gleicher Weise hergestellte Blindprobe.

Wichtig ist, daß jeder selbst für das von ihm benutzte Reagens und seine Arbeitsweise mit einer bekannten Ammoniumsalzlösung die Beziehung zwischen Extinktion und Ammoniakmenge bestimmt und — am besten in Form einer Kurve — festlegt. Über die Wahl des Farbfilters S 43 vgl. URBACH (a), (b) sowie KLINGER und KOCH.

KLINGER und KOCH bestimmen *5 bis 150 γ Ammoniakstickstoff* (in einem bei der Bestimmung von Stickstoff im Stahl erhaltenen Destillat, s. S. 300) mit einer Genauigkeit von +2 und -1 γ Stickstoff unter Verwendung eines *Polarisationsphotometers* von ZEISS mit einer Quecksilberlampe als Beleuchtungsquelle und einem Spezialquecksilberfilter für die Linie 4358,6 Å. Die Messung geschieht bei 20° C und einer Schichtdicke von 150 mm. Die Abhängigkeit zwischen Extinktion und Ammoniakmenge hat sich dabei als nahezu linear erwiesen. Hinsichtlich der Ausführung sei noch angegeben, daß etwa 98 cm³ Destillat im 100 cm³-Meßkolben bei 20° mit 2 cm³ NESSLERS Reagens (vgl. S. 360) versetzt werden; nach Auffüllen und kräftigem Umschütteln wird die Lösung 3 Min. lang stehen gelassen und dann photometriert.

Bei den üblichen Colorimetern beträgt die kleinste bestimmbare Ammoniakstickstoffmenge nach KLINGER und KOCH 30 γ /100 cm³; geringere Mengen geben zu schwache Farben. (Vgl. auch VAN SLYKE und HILLER.)

Wird der Farbvergleich in den üblichen Colorimetern (z. B. im *Eintauchcolorimeter* nach DUBOSCQ) ausgeführt, so ist die Vergleichslösung in gleicher Weise wie die zu messende Lösung herzustellen in einer Konzentration, die von der der unbekanntem Lösung nicht stark abweicht. FOLIN und Mitarbeiter betonen noch die Notwendigkeit, beide Lösungen möglichst gleichzeitig mit Reagens zu versetzen [FOLIN und FARMER; FOLIN und DENIS (a), (b); FOLIN und WU; FOLIN und SVEDBERG; vgl. S. 370f., Bem. VIII b].

Um das regelmäßige Herstellen von Vergleichslösungen zu sparen und um von deren Veränderlichkeit unabhängig zu sein, hat man für den unmittelbaren Vergleich der Farbtiefen auch leicht herstellbare, *beständige Standardlösungen* vorgeschlagen, nämlich Lösungen von Ammonium-EisenIII-sulfat und Pikrinsäure (PETERS), von Kalium-PlatinIV-chlorid und Kobaltchlorid (DAVIS und KELLY; für mehr als 0,3 mg Stickstoff im Liter) und von Kaliumchromat und Kobaltnitrat (DANET; für 10 mg Ammoniak im Liter). GROÁK bedient sich einer etwas p-Nitrophenol enthaltenden Lösung von Vesuvin (s. S. 369). Vgl. auch AUTENRIETH und FUNK. Diese Standardlösungen sind natürlich mit bekannten Ammoniumsalzlösungen zu eichen (s. z. B. GROÁK).

Bei dem einfachen Vergleich kleiner Flüssigkeitsmengen mit sehr geringen Ammoniakgehalten in schmalen dünnen Reagensgläsern ohne Colorimeter haben PARNAS und HELLER noch Unterschiede von 0,1 γ Stickstoff in 5 cm³ feststellen können [vgl. auch FOLIN (b)].

Zu erwähnen ist noch, daß man in der Praxis bei weniger hohen Anforderungen an die Genauigkeit auch — wie es WINKLER vorgeschlagen hat — die mit NESSLERs Reagens versetzte *Vergleichslösung* mit einer bekannten Ammoniumsalzlösung bis zur Gleichheit der Farbtiefe mit der der unbekanntem Lösung *titriert*. Diese Arbeitsweise ist jedoch mit Vorsicht zu gebrauchen, da es nicht unter allen Umständen gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge Ammoniumsalzlösung und NESSLERs Reagens miteinander vermischt werden (s. besonders TROMMSDORFF sowie WINKLER). Bei der bekannten WINKLERSchen Methode für die Wasseranalyse (s. S. 365) wird diese Arbeitsweise durch einen Zusatz von Seignettesalz ermöglicht (s. auch ACÉL sowie LAPIN und KILL). Besondere Bedeutung hat offenbar für diese Arbeitsweise die Anwendung eines Schutzkolloides (CHILES). Ohne besonderen Zusatz verwendet GOLUB die Methode in stark verdünnter Lösung des KJELDAHL-Aufschlusses; ALTEN, WEILAND und HILLE haben seine Angaben jedoch nicht bestätigen können (vgl. auch HANSEN).

RUMPF führt die Farbmessung mittels einer Photozelle aus.

VII. Einfluß von Fremdstoffen. Die Anwendbarkeit von NESSLERs Reagens wird dadurch stark eingeschränkt, daß *die Reaktion leicht durch in der Lösung zugleich vorhandene Fremdstoffe beeinflusst wird und nicht spezifisch ist.*

Die *Elektrolytwirkung* größerer Mengen von Alkalisalzen, die zur Flockung der kolloiden Lösung führen kann, ist bereits erwähnt worden (s. Bem. II und V). *Phosphate* haben dabei einen wesentlich geringeren Einfluß als *Sulfate* [FOLIN und DENIS (b), s. S. 370, Bem. VIII b]. Weiterhin bewirken der notwendige Gehalt der Lösung an Hydroxyl-Ionen und der meist vorhandene Carbonatgehalt in Anwesenheit fällbarer Kationen in hinreichender Konzentration (z. B. von *Calcium*, *Magnesium* sowie *Eisen* und anderen Schwermetallen) die Entstehung von Trübungen, die eine genaue Messung der Farbtiefe unmöglich und sogar schon fehlerhaft machen, wenn die Lösung noch klar erscheint (ALTEN und HILLE, s. auch GROÁK). Derartige Kationen müssen daher zuvor ausgefällt werden, und zwar unter Bedingungen, unter denen keine Ammoniumsalze adsorbiert werden (s. Bem. VIII a)*. Kleinere

* Mit einer Adsorption ist z. B. zu rechnen bei der Eisenhydroxyd- und Eisenphosphatfällung (FRANKLAND und ARMSTRONG; ALTEN und HILLE).

Mengen können auch durch einen Komplexbildner, wie Seignettesalz (WINKLER, s. S. 365; PETERS) oder Citrat (DALY; s. auch BARRETT), bei Kupfer auch Phosphat [FOLIN und DENIS (b)], oder durch ein Schutzkolloid (z. B. bei EisenIII-hydroxyd) an der Abscheidung verhindert werden. *Den gleichen Zusatz muß dann stets auch die Vergleichslösung erhalten*, der man bei Kationen, die farbige Komplexe oder kolloide Lösungen bilden, auch dieses Kation in entsprechender Menge zusetzt (CHILES; s. auch S. 366f., Bem. VIII b). Über den Einfluß von *Quecksilbersalz* s. S. 367.

Sehr empfindlich ist die Reaktion gegen geringe Mengen Sulfid, die z. B. bei der Destillation aus dem zwecks Fällung des als Katalysator beim KJELDAHL-Aufschluß verwendeten Quecksilbers in den Destillierkolben gegebenen Sulfid oder Thiosulfat (s. S. 282) oder auch aus den Gummiverbindungen der Destillationsapparatur in die zu prüfende Lösung gelangen können (PARNAS und HELLER; s. auch PROSKAUER und ZÜLZER sowie BARTOW und HARRISON). Das entstehende Quecksilbersulfid täuscht Ammoniak vor bzw. stört dessen Bestimmung. Eine Färbung der Lösung durch Quecksilbersulfid ist leicht daran zu erkennen, daß sie beim Ansäuern nicht verschwindet wie die mit Ammoniak erhaltene. Man beseitigt Sulfidschwefel am einfachsten durch vorheriges Auskochen der sauren Lösung. *Cyanid-Ionen* verhindern die Reaktion durch Bildung von undissoziiertem QuecksilberII-cyanid (s. z. B. CUTHILL und JACKSON sowie auch SCHÜRMAN). Über den Einfluß größerer Mengen von *Jodid-Ion* vgl. Bem. III.

Für die Untersuchung natürlichen Wassers und ganz besonders für die Analyse physiologischen Materiales ist es von Bedeutung, daß viele organische stickstoffhaltige Verbindungen, und zwar besonders *Aminosäuren*, *Peptone*, *Albumine*, die Farbreaktion von Ammoniak mit NESSLERS Reagens durch Abschwächung und Veränderung des Farbtones unsicher machen; darauf ist auch bei der Bestimmung von Harnstoff mittels Urease zu achten [FOLIN und DENIS (d); FOLIN und YOUNGBURG; FOLIN und WU; FOLIN (a); FOLIN und SVEDBERG (a); LOONEY]. Nach PARNAS und HELLER kann *Harnstoff* die Reaktion besonders stark stören und gegebenenfalls sogar vollständig verhindern (vgl. auch BARRETT). *Mono-* und *Dimethylamin* haben in großer Konzentration geringen Einfluß, während *Trimethylamin* und *Nicotin* nicht stören (VICKERY und PUCHER). Ohne Einfluß sind auch *Pyridinbasen* [FOLIN und FARMER; FOLIN und DENIS (b)]. *Kreatinin* bewirkt in größeren Mengen Reduktion des zwertigen Quecksilbers, und zwar in viel stärkerem Maße als *Glucose* [FOLIN und DENIS (d)]. Ersteres kann weitgehend mit Blutkohle (von MERCK, *Darmstadt*) entfernt werden. Von Glucose stört nach THOMAS z. B. eine Konzentration von 0,2 bis 0,5 g/l. Über Reduktion durch Milchzucker vgl. TILLMANS, SPLITTGERBER und RIFART. BARRETT bestimmt Ammoniak in Anwesenheit geringer Mengen von reduzierenden Substanzen mit einem NESSLERSchen Reagens, dem er kurz vor Gebrauch wenig Natriumhypochlorit zugesetzt hat.

Liegen Destillate zur Untersuchung vor, so ist zu beachten, daß schon kleine Mengen *Caprylalkohol* — der als Mittel zur Verhinderung des Schäumens in den Destillierkolben gegeben wird und beim Austreiben des Ammoniaks in die Vorlage gelangt — auf das Amidoquecksilberjodid flockend wirken (s. z. B. SCHLENKER sowie WILLIAMS und NASH, S. 304f.). Bereits DE KONINCK hat darauf hingewiesen, daß ein Gehalt der zu prüfenden Lösung an *Äthylalkohol* für die Reaktion von Nachteil ist.

Trübe Lösungen sind vor oder auch nach Zusatz des Reagenses (vgl. FOLIN und WU, S. 371, Bem. VIII b) zu filtrieren oder zu zentrifugieren, wobei besonders auf einen etwaigen Ammoniakgehalt des Filtermateriales zu achten ist.

VIII. Arbeitsweise in besonderen Fällen. Es ist sehr häufig versucht worden, Ammoniak bzw. Ammonium durch „*direkte Nesslerisation*“ in den zur Untersuchung vorliegenden Lösungen zu bestimmen, d. h. durch unmittelbaren Zusatz von NESSLERS Reagens. Die starke Abhängigkeit der Reaktion von sonstigen vorliegenden

Stoffen (s. Bem. VII) schränkt diese Arbeitsweise weitgehend ein, so daß bei komplizierter zusammengesetzten Lösungen, sowie bei höheren Anforderungen an die Genauigkeit des Ergebnisses, die vorherige Abtrennung des Ammoniaks vorzuziehen ist [KÜHNEL HAGEN; CONWAY; KUISEL; PARNAS und HELLER; FOLIN und SVEDBERG (a); HANSEN; vgl. auch S. 316f.]. Im folgenden sollen die wichtigsten besonderen Arbeitsmethoden wiedergegeben werden.

a) Direkte Ammoniakbestimmung in Wässern nach WINKLER. Bei nicht sehr salzreichen und an sonstigen Fremdstoffen armen Wässern von mäßiger Härte und geringem Ammoniakgehalt wird in der Praxis oft das einfache Verfahren von WINKLER angewendet, dessen Genauigkeit im allgemeinen ausreichend ist (AUTENRIETH und FUNK; TILLMANS; SPLITTGERBER und NOLTE; SPLITTGERBER). *Es beruht auf der Verhinderung von Ausscheidungen durch einen genügend großen Tartratzusatz.* Größere Mengen von Calcium und Magnesium werden sicherer zuvor ausgefällt (FRANKLAND und ARMSTRONG; TROMMSDORFF; AUTENRIETH und FUNK; WIRTH und ROBINSON; STOLL).

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Zur Herstellung des NESSLERschen Reagenses verreibt man 10 g QuecksilberII-jodid in einer kleinen Porzellanschale mit einem Teil von 50 cm³ Wasser und gibt die Aufschlammung in eine Flasche; in der gleichen Schale werden dann 5 g Kaliumjodid mit dem Rest des Wassers gelöst und zu der Aufschlammung des Quecksilberjodides gegeben. Außerdem löst man 20 g Natriumhydroxyd in 50 cm³ destilliertem Wasser und gibt diese Lösung nach vollständigem Erkalten ebenfalls in die Flasche. Die fertige Lösung soll im Dunkeln aufbewahrt und erst nach einigen Tagen benutzt werden, nachdem sie sich durch Absetzen vollkommen geklärt hat und das Auskrystallisieren des überschüssigen Quecksilberjodides nahezu beendet ist. — Für die *Tartrat-lösung* werden 100 g krystallisiertes Seignettesalz zunächst in 200 cm³ warmem Wasser gelöst; die Lösung wird durch einen kleinen Wattebausch filtriert, mit 1,0 g Natriumhydroxyd versetzt und zwecks Beseitigung von Verunreinigungen an Ammoniak im 500 cm³-ERLENMEYER-Kolben 10 Min. zu heftigem Sieden erhitzt. Danach füllt man auf 250 cm³ auf. Man bewahrt die Lösung in einer Glasstöpselflasche auf, in der man sie zuvor mit etwa 0,2 g Quecksilberjodid kräftig durchschüttelt, wobei sich dieses zum größten Teil auflöst. Bereits nach 1 Tag ist die überstehende Lösung vollständig klar und zum Gebrauche fertig. — Die *Ammoniumchloridlösung* enthält 0,315 g trockenes reines Ammoniumchlorid in 1000 cm³; 1 cm³ entspricht 0,1 mg Ammoniak.

Arbeitsweise. Man gibt 100 cm³ des zu untersuchenden, nötigenfalls filtrierten Wassers in ein hohes 200 cm³-Becherglas und ebensoviel ammoniakfreies natürliches oder destilliertes Wasser in ein gleiches Gefäß. Zu beiden Proben fügt man danach je 2,5 cm³ Seignettesalzlösung und *tropfenweise* die gleiche Menge des NESSLERschen Reagenses. Danach läßt man aus einer engen Bürette unter dauerndem Umschwenken soviel der Ammoniumchloridlösung zu der Vergleichslösung hinzutropfen, daß das ursprünglich ammoniakfreie Wasser den Farbton des zu untersuchenden Wassers hat. Die verbrauchten Kubikzentimeter Ammoniumchloridlösung ergeben das in 1000 cm³ Wasser enthaltene Ammoniak in Milligrammen.

Bemerkungen. Nach Versuchen von EKKERT [s. WINKLER (b)] liegen die größten Abweichungen der Ergebnisse von den Sollwerten unter 0,1 mg NH₃ im Liter. Der normalerweise in natürlichen Wässern vorhandene Eisengehalt kann unbeachtet bleiben; bei härterem Wasser kann jedoch ein Zusatz von 5 cm³ Seignettesalzlösung erforderlich sein, anderenfalls bewirkt der Tartratzusatz eine Abscheidung. — WINKLER zieht ammoniakfreies natürliches Wasser dem destillierten Wasser als Vergleichslösung vor, da letzteres meist Ammoniak enthält. Zur Filtration des zu untersuchenden Wassers verwendet er einen kleinen Wattebausch; die ersten 100 bis 200 cm³ Filtrat werden verworfen.

Die *Ausfällung störender Ionen vor der Ammoniakbestimmung* geschieht nach SPLITTGERBER mit einer Lösung von 100 g krystallisiertem Natriumcarbonat und 50 g Natriumhydroxyd in 300 cm³ Wasser. Diese Lösung ist vor Gebrauch auszukochen, um sie ammoniakfrei zu machen. Für 100 cm³ des zu untersuchenden Wassers verwendet SPLITTGERBER 1 bis 2 cm³ des Fällungsmittels; danach wird durch Glaswolle filtriert. Diese Methode wurde im Prinzip bereits von FRANKLAND und ARMSTRONG vorgeschlagen und von TROMMSDORFF verbessert [s. auch FRESSENIUS sowie AUTENRIETH und FUNK; URBACH (a); RUMPF].

WIRTH und ROBINSON versetzen Meerwasserproben von 250 cm³ zunächst mit 10 cm³ Bariumchloridlösung, die 200 g Bariumchloriddihydrat in 1 l enthält, und danach mit 20 cm³ Natriumhydroxyd-Natriumbicarbonat-Lösung die 200 g Natriumhydroxyd und 69 g Natriumbicarbonat in 1 l enthält¹. Während der Fällung ist gut umzuschütteln. Ist der Gehalt des Wassers an Chlor-Ionen geringer als 1,7%, so arbeitet man besser mit geringeren Mengen Fällungsmittel, um nicht unnötig viel Salz in die Lösung zu bringen; so genügen für weniger als 1,1% Chlor-Ion bereits 5 cm³ Bariumchloridlösung und 10 cm³ Natriumhydroxyd-Natriumbicarbonat-Lösung. Nach wenigstens 3tägigem Stehen kann die klare Lösung abgehebert werden. 100 cm³ Lösung werden danach mit 2 cm³ Reagens versetzt (s. Bem. III, Tabelle 9). Die Adsorption von Ammoniak am Niederschlag ist unbedeutend. STOLL ersetzt das lange Stehen der Fällung durch sofortiges Abfiltrieren des Niederschlags mit Hilfe von Membran- oder Cellafiltern, die sich hinsichtlich Ammoniakfreiheit als einwandfrei erwiesen haben, und arbeitet weiterhin wie S. 356f. angegeben ist.

b) Ammoniakbestimmung nach dem KJELDAHL-Aufschluß. Die *Haupt-schwierigkeit für die unmittelbare colorimetrische Bestimmung des durch den KJELDAHL-Aufschluß entstandenen Ammoniumsulfates bildet die beträchtliche Menge Fremdsalz, die durch die Neutralisation der Aufschlußsäure entsteht*. Eine hinreichend starke Verdünnung der Lösung erschwert die Ermittlung sehr kleiner Ammoniakmengen. Die Bestimmung kann ermöglicht werden durch Einschränkung der Menge der Aufschlußsäure, soweit dies möglich ist, durch Wahl eines NESSLERSCHEN Reagenses von geeigneter Zusammensetzung, durch Zusatz eines Schutzkolloides oder nach FOLIN durch Verwendung einer besonders geeigneten Aufschlußsäure.

CLEGHORN und JENDRASSIK bestimmen *Stickstoff im Harn oder in einem nach der Eiweißfällung mit Wolframsäure erhaltenen Blut- oder Serumfiltrat*, indem sie eine geeignete Menge Material mit 0,5 cm³ Schwefelsäure von 40 Vol.-% und 0,5 cm³ 30%igem Wasserstoffperoxyd zersetzen. Der Aufschlußrückstand wird nach dem Erkalten mit 4 bis 8 cm³ Wasser verdünnt und die Säure durch Zugabe von 2 cm³ 20%iger Natronlauge nahezu neutralisiert. Nach Auffüllen der Lösung mit destilliertem Wasser auf 40 cm³ und Abfiltrieren der als Siederleichterer beim Aufschluß verwendeten fein geschnittenen Asbestwolle mittels eines dünnen Papierfilters werden 10 cm³ Filtrat mit 0,5 cm³ Reagens vermischt. Die Messung der Farbtiefe erfolgt im Stufenphotometer (vgl. Bem. VI). Das Reagens erhält man, indem man 10 g rotes QuecksilberII-jodid und 8 g Kaliumjodid in 10 cm³ Wasser löst und dazu eine Lösung von 20 g reinstem Natriumhydroxyd in 90 cm³ Wasser gibt. Das Reagens ist sogleich verwendbar; man nimmt stets die überstehende klare Lösung (vgl. im übrigen Bem. I).

Ohne besondere Hilfsmittel arbeitet auch LEVY, der die *Stickstoffbestimmung in Geweben im Maßstab der Tropfenanalyse* ausführt: Eine Materialmenge entsprechend 0,5 bis 4 γ Stickstoff wird mit 10 mm³ konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von 6 mg Kaliumsulfat und 0,75 mg Selen aufgeschlossen. Zu dem

¹ Die Bariumcarbonatfällung dient dabei zur Klärung des Wassers (vgl. FRANKLAND und ARMSTRONG).

Rückstand werden dann 700 mm³ Wasser und 300 mm³ NESSLERS Reagens gegeben. Die zur Bereitung des Reagens nach der Vorschrift von FOLIN und WU (s. S. 370) verwendete 10%ige Natronlauge muß für diese Versuche innerhalb 1% 2,5 n sein, und — dies wird ganz besonders betont — das Reagens muß unter Durchleiten von Luft so gleichmäßig wie möglich zu den verschiedenen Lösungen gegeben werden. Die Messung im Stufenphotometer kann nach 10 bis 90 Min. erfolgen (s. Bem. VI). Bereits bei über 4 γ Stickstoff müssen zur Verhinderung des Ausflockens 1200 mm³ Wasser anstatt 700 mm³ angewendet werden; es sind dann noch etwa 6 γ bestimmbar. Die Verwendung von kleineren Endvolumen als den angegebenen führt infolge zu hoher Salzkonzentration zu Schwierigkeiten. Hinsichtlich näherer Angaben muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Genauigkeit der Methode wird zu $\pm 0,03 \gamma$ angegeben.

Charakteristisch für die Arbeitsweise von ALTEN und Mitarbeitern ist das Herstellen einer bestimmten Alkalität in der farbigen Lösung mit Hilfe eines Puffers, sowie der Zusatz von Gummi arabicum: 20 bis 50 mg der zu untersuchenden, etwa 1% Stickstoff enthaltenden Substanz werden mit 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Körnchen Kaliumsulfat und tropfenweiser Zugabe von 1,5 bis 2 cm³ Perhydrol aufgeschlossen. Nach dem Erkalten des Rückstandes füllt man mit Wasser auf 50 cm³ auf, gibt von der so erhaltenen Lösung 2 bis 5 cm³ in einen 100 cm³-Meßkolben und neutralisiert diese in Gegenwart von 1 cm³ wäßriger, gesättigter Thymolphthaleinlösung vorsichtig mit 0,5 n Natronlauge. Man fügt dann 20 cm³ eines Boratpuffers vom p_H-Wert 10,5 hinzu, der aus 5,3 Teilen Boratlösung (Lösung von 12,404 g Borsäure in 100 cm³ carbonatfreier 1 n Natronlauge, verdünnt auf 1 l) und 4,7 Teilen 0,1 n Natronlauge erhalten wurde, und 10 cm³ einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum, schüttelt gut durch, verdünnt fast bis zur Marke mit destilliertem Wasser, fügt 2 cm³ NESSLERS Reagens zu (ALTEN und Mitarbeiter verwenden käufliches oder nach der S. 365 gegebenen Vorschrift von WINKLER bereitetes) und füllt auf 100 cm³ auf. Nach nochmaligem Umschütteln und 1/2stündigem Stehen wird im Stufenphotometer colorimetriert (vgl. Bem. VI). Die 1%ige Lösung von Gummi arabicum wird bei der Bereitung 5 bis 10 Min. im Sieden gehalten und nach dem Erkalten — höchstens 1 Std. vor dem Gebrauch! — durch ein Faltenfilter filtriert¹. ALTEN und HILLE haben bei der Stickstoffbestimmung in pflanzlichem Material nach der angegebenen Arbeitsweise Ergebnisse gefunden, die sich um etwa 3% von den nach der üblichen Makro-KJELDAHL-Methode erhaltenen unterscheiden.

Während bei ALTEN und HILLE das Schutzkolloid zum Zwecke der Verhinderung der Fällung fremder Ionen zugesetzt wird, dient es bei CHILES sowie auch bei VON DER HEIDE (s. unten) zur Stabilisierung der kolloiden Lösung bei wesentlich größeren Ammoniak- und Alkalisalzkonzentrationen (Näheres über die Verhältnisse bei CHILES s. Bem. V). Von Interesse ist noch, daß CHILES bei der Neutralisation der Aufschlußsäure mit Lauge eine geringe Menge NESSLERS Reagens als Indicator verwendet, die zu der mit wenig Gummilösung versetzten sauren Lösung gegeben wird.

Die Arbeitsweise von VON DER HEIDE ist dadurch charakterisiert, daß *bereits in der Lösung vom Aufschluß her vorhandenes Quecksilbersalz zur Bildung des für die Reaktion mit Ammoniak erforderlichen Kaliumquecksilberjodides verwendet wird*. Eine derartige Methode wurde bereits von FOLIN und FARMER vergeblich angestrebt. Nach einem mit Quecksilber als Katalysator ausgeführten KJELDAHL-Aufschluß bekommt man mit NESSLERS Reagens besonders schwer eine klare, zur colorimetrischen Bestimmung brauchbare Lösung (vgl. auch CHILES); es tritt Abscheidung von Quecksilberjodid oder bereits bei der Neutralisation Fällung basischer Salze ein.

¹ Vgl. die Herstellungsmethoden von CHILES, S. 361, Fußnote und von GROÁK, S. 369.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. Eine Lösung von 14,8 g *QuecksilberII-sulfat* in warmer 10%iger Schwefelsäure wird nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt und filtriert. Man löst außerdem 33,2 g *Kaliumjodid* mit Wasser auf 100 cm³ und filtriert ebenfalls. Beide Lösungen werden zweckmäßig in Vorratsbüretten aufbewahrt. Außerdem werden gebraucht: 35%ige Salzsäure, stickstofffreie Natronlauge (D 1,35) — über deren Reinigung von geringen Ammoniakmengen vgl. ГРОАК, S. 369 — und als Indicator eine Lösung von 0,2 g *Diamantfuchsin*¹ in 100 cm³ destilliertem Wasser.

Zur Herstellung einer 25%igen Lösung von *Gummi arabicum* löst man 250 g mit 750 cm³ destilliertem Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken; die noch warme Lösung wird mit Klärkohle versetzt und durch gewöhnliche Schichten eines SEITZ-Druckfilters gepreßt. Das Filtrat wird zur vollständigen Klärung noch durch ein feineres Filter gepreßt. Einfacher erhält man eine 12,5%ige *Gummilösung*, von der bei der Bestimmung die doppelte Menge anzuwenden ist: 125 g *Gummi arabicum* werden in einem nicht zu engmaschigen Nesselbeutel so lange in 1000 cm³ 90° heißem Wasser hängen gelassen, bis alles Gummi gelöst ist. Die Lösung wird dann noch durch einfache Glasfrittennutschen filtriert. Eine geringe Trübung verschwindet später in der alkalischen Lösung und braucht daher nicht beachtet zu werden. Die klaren Lösungen müssen durch Zusatz von 5 g Chloroform auf je 1 l vor dem Verderben geschützt werden.

Die *Standardlösung* enthält 4,1769 g reinstes Ammoniumsulfat und etwas verdünnte Schwefelsäure in 1 l, d. h. 1 mg Stickstoff in 1 cm³.

Arbeitsweise. Bei einer Einwage, die 2 bis 7 mg Stickstoff entspricht, gibt man in den mit einer Marke für 250 cm³ versehenen KJELDAHL-Kolben zu der Substanz 2 cm³ *Quecksilbersulfatlösung* und danach 10 cm³ reinste, stickstofffreie konzentrierte Schwefelsäure. Mit sehr kleiner Flamme wird zunächst bis zum Klarwerden der Lösung und danach noch 10 bis 15 Min. länger erhitzt. (Muß man mit größeren Stickstoffmengen bis zu 15 mg arbeiten, so ist die Menge der *Quecksilbersulfatlösung* entsprechend zu erhöhen und in gleichem Maße auch die *Kaliumjodidmenge* zu vergrößern.)

Nach dem Erkalten des Aufschlusses verdünnt man vorsichtig mit etwa 100 cm³ destilliertem Wasser, kühlt wieder ab und setzt 5 cm³ der konzentrierten Salzsäure und — nach gutem Umschütteln — 0,2 cm³ der Indicatorlösung hinzu. Nun wird neutralisiert, indem man die Lösung mit Hilfe eines Trichters, dessen Rohr bis auf den Boden des KJELDAHL-Kolbens reicht, zunächst mit etwa 30 cm³ Lauge unterschichtet und dann nach vorsichtigem Umschwenken und gründlichem Durchmischen in Anteilen von 1 cm³ noch soviel Lauge zufügt, daß die Lösung deutlich rot ist (etwa 10 cm³ insgesamt). Es ist wichtig, daß die Lösung, solange sie noch rot, also deutlich sauer ist, nochmals sorgfältig mindestens auf 15° gekühlt wird; anderenfalls erhält man schließlich keine klare Lösung zum Colorimetrieren. Man vermischt die Lösung dann gut mit 10 cm³ einer 25%igen Lösung von *Gummi arabicum* und gibt schließlich eine Mischung von 2 cm³ *Kaliumjodidlösung* mit etwa 15 cm³ *Natronlauge* unter Umschwenken in einem Guß hinzu. Dabei soll sofort eine schön hellgelbe bis dunkelbraunrote Farbe auftreten, während die Lösung ganz klar bleibt, nur einen geringen TYNDALL-Effekt zeigt und nicht opalesciert. Nachdem man den Kolben bis zur 250 cm³-Marke aufgefüllt und die Lösung nochmals gut gemischt hat, wartet man 1/2 Std. bis zum Colorimetrieren.

Die *Vergleichslösung* muß in der gleichen Weise bereitet werden wie die unbekanntere Lösung. Für eine zu bestimmende Menge Stickstoff von 2 bis 7 mg empfiehlt VON DER HEIDE die Anwendung von 5 mg Stickstoff, also von genau

¹ *Diamantfuchsin* hat kein eng begrenztes Umschlagsgebiet; der anfänglich rote Farbstoff ist in stark schwefelsaurer Lösung zunächst intensiv gelb und verblaßt nach einigen Minuten. Bei Zugabe von *Natronlauge* wird er erst rosa, dann stark violett und in alkalischer Lösung farblos.

5 cm³ der Ammoniumsulfatlösung; diese werden in einem gleichen KJELDAHL-Kolben mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 10 Min. lang erhitzt. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Eine solche Vergleichslösung ist 1 Tag lang einwandfrei brauchbar. Als Colorimeter verwendet VON DER HEIDE ein einfaches Eintauchcolorimeter.

Die *Ergebnisse*, die VON DER HEIDE nach dieser Methode erhalten hat, weichen bei den angegebenen Beleganalysen von den theoretischen Werten sowie von den nach der gewöhnlichen KJELDAHL-Methode mit anschließender acidimetrischer Titration und nach DUMAS erhaltenen meist um weniger als 1 % ab. Dabei wurde das Verfahren auch im Maßstab der Mikroanalyse angewendet. — Der Zusatz von Salzsäure ist notwendig zur Verhinderung der Abscheidung von basischem Quecksilbersulfat.

GROÁK arbeitet bei der Bestimmung von etwa 5 bis 30 γ Stickstoff mit im wesentlichen gleichen Mengenverhältnissen der einzelnen Zusätze wie CLEGHORN und JENDRASSIK. Der Unterschied in den Arbeitsweisen liegt vor allem in dem Gebrauch eines Schutzkolloides, in der Zusammensetzung des NESSLERschen Reagens und in der Art der Farbmessung.

Arbeitsvorschrift. Lösungen. NESSLERs Reagens nach WINKLER (s. S. 365). — Als Gummilösung dient der „Mucilago gummi arabici“ der Pharmazie¹, nachdem er zur Beseitigung von darin enthaltenem Ammoniak 12 bis 24 Std. in Hülsen von SCHLEICHER & SCHÜLL gegen fließendes Leitungswasser dialysiert worden ist. Die Hülsen müssen prall gefüllt und geschlossen sein, damit die Gummilösung durch Wasseraufnahme nicht zu stark verdünnt wird. 1 Tropfen Lösung darf in 10 cm³ Wasser im zerstreuten Tageslicht nicht die geringste Opalescenz zeigen. — Die reinste 40%ige Natronlauge muß wasserklar sein. Man kann sie leicht von häufig vorhandenen geringen Mengen Ammoniak reinigen, indem man sie einige Stunden bis nahe zum Siedepunkt erhitzt und währenddessen einen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Luftstrom hindurchsaugt. Sie ist danach gut verschlossen aufzubewahren.

Arbeitsweise. Nach Aufschließung der 5 bis 30 γ Stickstoff entsprechenden Substanzmenge mit genau 3 Tropfen (0,05 cm³) möglichst ammoniakfreier und sorgfältig vor Ammoniakaufnahme geschützter konzentrierter Schwefelsäure — unter Zusatz von 0,5 cm³ Perhydrol (MERCK) und einer Spur reinsten Kaliumsulfates — wird der Rückstand mit genau 10 cm³ Wasser verdünnt. Dazu werden unter beständigem Umschütteln nacheinander 0,2 cm³ 40%ige Natronlauge, 1 Tropfen Gummilösung und 0,2 cm³ NESSLERs Reagens gegeben. Nach 15 bis 25 Min. wird die Lösung in den Trog des AUTENRIETHSchen Colorimeters eingefüllt und gegen einen Farbkeil gemessen, der eine geeignete Lösung von Vesuvin (Bismarckbraun) in 50%igem Alkohol, versetzt mit einigen Tropfen einer wäßrigen Lösung von p-Nitrophenol, enthält und im breitesten Teil 30 bis 40 γ Stickstoff entspricht. Es ist stets das Mittel aus mehreren Ablesungen zu nehmen. Bei zu hohem Ammoniakgehalt der unbekanntnen Lösung kann die für den Farbvergleich fertige Lösung mit ammoniakfreiem Wasser auf das Doppelte verdünnt werden.

Zu jeder Bestimmung soll dabei unter gleichen Verhältnissen ein *Blindversuch* gemacht werden, durch den unvermeidbaren Verunreinigungen der Reagenzien Rechnung getragen und vor allem auch auf zufällige Verunreinigungen — ganz besonders aus der Luft — aufmerksam gemacht wird. Bei guter Lüftung des Arbeitsraumes und reinen Reagenzien hat GROÁK für den Leerwert meist 0,8 bis 1,6 γ Stickstoff gefunden und nicht mehr als 2,0 γ .

Zur *Eichung des Keiles* werden bestimmte Mengen von reiner Ammoniumsulfat- oder Ammoniumchloridlösung, entsprechend 5, 10, 15, 20 und 30 γ Stickstoff, mit ammoniakfreiem Wasser auf 10 cm³ verdünnt, mit 0,2 cm³ Lauge, 1 Tropfen Gummilösung und 0,2 cm³ NESSLERs Reagens versetzt und nach 15 bis 25 Min.

¹ Die Zusammensetzung entspricht vermutlich der in der ungarischen Pharmazie üblichen.

colorimetriert. Die Eichkurve ist eine Gerade. Der Keil soll monatlich, spätestens nach 2 Monaten nachge Eichet werden.

Die Methode ist bestimmt zur Reststickstoffbestimmung in Blut und Serum nach Abscheidung des Eiweißes mit Trichloressigsäure. Ihre *Genauigkeit* beträgt nach GROÁK etwa 0,4 bis 0,8 γ ; bei Mengen über 30 γ Stickstoff können auch Abweichungen von 1,6 bis 2,0 γ auftreten.

Das Arbeiten mit Schutzkolloiden bei der unmittelbaren Neßlerisation des KJELDAHL-Aufschlusses betreffend sei noch hingewiesen auf HERZFELD (s. Bem. V), ferner auf WALTERS sowie auf FUCHS und v. FALKENHAUSEN und auf DONEEN.

Methode von FOLIN. Bei der Methode, die FOLIN gemeinsam mit DENIS bzw. WU bzw. SVEDBERG für physiologische Untersuchungen ausgearbeitet hat, erfolgt der *Aufschluß der stickstoffhaltigen Substanz mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure* (vgl. S. 363, Bem. VII). Von Nachteil ist dabei die starke Wirkung der Phosphorsäure auf die Glasgefäße und die dadurch veranlaßte Verunreinigung der Lösung mit Kieselsäure, weswegen andere Bearbeiter diese Art des Aufschlusses zu vermeiden gesucht haben (s. z. B. KOCH und McMEEKIN sowie CHILES; vgl. auch OHLSSON).

Arbeitsvorschrift nach FOLIN und SVEDBERG (b). *Lösungen.* Zur Herstellung der *Aufschlußsäure* versetzt man 50 cm³ Wasser mit 15 cm³ 85%iger Phosphorsäure, 10 cm³ stickstofffreier konzentrierter Schwefelsäure und 5 cm³ 5%iger Kupfersulfatlösung und verdünnt — nach dem Abkühlen — mit Wasser auf 250 cm³. — NESSLERS *Reagens* wird nach FOLIN und WU hergestellt: Zu 150 g Kaliumjodid und 110 g Jod gibt man in einem 500 cm³-Kolben 100 cm³ Wasser und 140 bis 150 g metallisches Quecksilber. Der Kolben wird dann 7 bis 15 Min. lang kräftig geschüttelt, bis das gelöste Jod nahezu verbraucht ist; die Lösung wird dabei heiß. Wenn die rote Jodlösung sichtlich blässer zu werden beginnt, aber noch rot ist, kühlt man in fließendem Wasser und setzt das Schütteln fort, bis an die Stelle der roten Jodfarbe die grünliche Farbe des Doppeljodides getreten ist. Dann wird die Lösung von dem überschüssigen Quecksilber abgegossen, das wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen wird, und nach Vereinigung mit dem Waschwasser auf 2 l verdünnt. Diese Lösung wird vorrätig gehalten. Wird das Kühlen rechtzeitig vorgenommen, so kann sie unmittelbar mit Lauge gemischt und zur Ammoniakbestimmung verwendet werden. 10%ige Natronlauge bereitet man, indem man von einer vollständig gesättigten Natronlauge, die etwa 55 g Natriumhydroxyd in 100 cm³ enthält, die klare überstehende Lösung abdekantiert und entsprechend verdünnt. Die Genauigkeit des Prozentgehaltes soll $\pm 5\%$ betragen (Prüfung durch Titration). Zur Herstellung des gebrauchsfertigen Reagens werden 3500 cm³ der 10%igen Lauge mit 750 cm³ der Kaliumquecksilberjodidlösung und 750 cm³ destilliertem Wasser vermischt. — *Lösung von Gummi gatthi:* In einen mit Wasser gefüllten 500 cm³-Zylinder hängt man einen Drahtkorb mit 10 g Gummi gatthi so hinein, daß dieser sich gerade unter der Oberfläche befindet. Man läßt über Nacht (weniger als 24 Std.) stehen und entfernt dann den Korb mit dem ungelösten Material. Etwaige ungelöste Verunreinigungen setzen sich bald ab und die überstehende Lösung ist unmittelbar verwendbar. Sie wird haltbar gemacht durch Zusatz von 5 cm³ einer alkoholischen 20%igen Lösung von Benzoesäure zu 1 l [FOLIN (b)]. — Die bekannte *Ammoniumsulfatlösung* enthält 1 mg Ammoniakstickstoff in 100 cm³.

Arbeitsweise. Die stickstoffhaltige Probe¹ wird in einem Glühröhr aus Pyrexglas (Jenaer Glas ist weniger widerstandsfähig, daher nicht geeignet), an dem ein

¹ FOLIN und SVEDBERG gehen von 4 cm³ Lösung aus, die sie erhalten haben durch Fällung des Eiweißes aus 0,2 cm³ Blut mit 4 cm³ Natriumsulfat-Natriumwolframat-Lösung (diese enthält 10 g wasserfreies Natriumsulfat und 15 cm³ 10%ige Natriumwolframatlösung in 500 cm³) und nachträglichen Zusatz von 1 cm³ verdünnter Schwefelsäure (12 cm³ $\frac{2}{3}$ n Schwefelsäure auf 100 cm³); der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt.

Inhalt von 25 cm³ durch eine Marke gekennzeichnet ist, mit 1 cm³ des Säuregemisches aufgeschlossen, der erhaltene Rückstand zunächst mit etwa 5 cm³ Wasser versetzt und nach dem Abkühlen auf 18 bis 20 cm³ verdünnt. In einem gleichen Reagenrohr wird diejenige Menge der bekannten Ammoniumsulfatlösung, die etwa der in der unbekanntenen Lösung zu erwartenden Stickstoffmenge entspricht, mit 1 cm³ des Säuregemisches versetzt und ebenfalls auf 18 cm³ verdünnt. Zu beiden Lösungen gibt man 1 cm³ der Lösung von Gummi gatthi [es genügen nach FOLIN (b) auch bereits 2 bis 3 Tropfen] und zu gleicher Zeit 4 cm³ NESSLERs Reagens. Nach dem Vermischen werden die Farben (im DUBOSQ-Colorimeter) verglichen.

Bemerkungen. Die von FOLIN und SVEDBERG bestimmten Ammoniakstickstoffmengen betragen größenordnungsmäßig 0,05 mg. — Bei der älteren Methode von FOLIN und WU, die zur Bestimmung von etwa 0,15 mg Stickstoff ausgearbeitet worden ist, erfolgt der Aufschluß mit 1 cm³ eines konzentrierteren Säuregemisches (100 cm³ eines Gemisches, enthaltend 75 cm³ etwa 85%ige „sirupöse“ Phosphorsäure und 25 cm³ konzentrierte Schwefelsäure, werden mit 10 cm³ 6%iger Kupfersulfatlösung und 100 cm³ Wasser versetzt). Die Ammoniakbestimmung geschieht mit 15 cm³ Reagens in einem Gesamtvolumen von 50 cm³ und noch ohne Zusatz eines Schutzkolloides. Eine Trübung der Lösung wird nach dem Zusatz des Reagens durch Zentrifugieren¹ beseitigt, bevor der Farbvergleich vorgenommen wird. Der Niederschlag darf nicht farbig sein [FOLIN und DENIS (b)].

Die Reagenmenge ist so gewählt, daß nach Neutralisation eines Teiles der darin enthaltenen Lauge durch die vorhandene Säure die überschüssige Lauge der Lösung einen geeigneten Alkalitätsgrad gibt. Wegen der Abhängigkeit der Farbtiefe von der Laugekonzentration (s. Bem. IV) muß die Menge der Aufschlußsäure sowohl für den Aufschluß als auch für die Vergleichslösung genau abgemessen werden. Für die Ammoniakbestimmung in annähernd neutraler Lösung, z. B. in einem Destillat [FOLIN und SVEDBERG (a); s. auch FOLIN (b), S. 305, Bem. III] oder im Anschluß an die Permutitmethode (s. S. 316f.) genügen bereits 10 cm³ Reagens auf 100 cm³ Gesamtvolumen. FOLIN (b) bestimmt noch 10 γ Ammoniakstickstoff und weniger in einem Destillat in Gegenwart von 2 Tropfen einer 2%igen Lösung von Gummi gatthi und 2 cm³ NESSLERs Reagens auf 25 cm³ Endvolumen. Der Farbvergleich wird hier nach mindestens 15 Min. langem Stehen vorgenommen.

Das Reagens nach FOLIN und WU hat sich dem von FOLIN und DENIS angegebenen als überlegen erwiesen. Nach KOCH und McMEEKIN soll es noch einen geringen mit Stärke nachweisbaren Jodüberschuß enthalten, um die Abwesenheit von QuecksilberI-Verbindungen sicherzustellen. Über die Abänderung durch OHLSSON vgl. S. 359, Tabelle 9.

Für die *Bereitung der Gummilösung* aus rohem, mit Holz und Rinde vermischem Gummi gatthi geben FUCHS und v. FALKENHAUSEN folgende Anweisung: Es werden etwa 100 g des Materials mit 200 cm³ an Thymol gesättigtem destilliertem Wasser 2 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Danach filtriert man die ganze Lösung durch Glaswolle. Erweist sich das klare farblose Filtrat bei der Prüfung mit NESSLERs Reagens als ammoniakfrei, so bestimmt man seinen Gehalt, indem man eine bestimmte Menge in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbad eindampft, den Rückstand 2 Std. im Trockenschrank bei 110° trocknet und dann wägt. Nötigenfalls verdünnt man die Gummilösung so weit mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser, daß sie 2%ig wird. Eine verdünntere Lösung darf nicht durch Erwärmen, sondern nur durch Auflösen von mehr Gummi konzentriert werden. Enthält die Lösung Ammoniak, so fällt man das Gummi gatthi durch Eingießen der Lösung in das doppelte Volumen 90%igen Alkohols unter Umrühren mit einem Glasstab. Das Gummi setzt sich dabei fast vollständig am Glasstab ab, der danach unter Umrühren mehrmals zur Entwässerung des Gummis in konzentrierten Alkohol gebracht wird. Die abgekratzte Masse wird dann bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, pulverisiert und zu einer 2%igen Lösung in ammoniakfreiem, mit Thymol gesättigtem Wasser gelöst.

¹ Es kann auch durch Watte filtriert werden, nicht jedoch durch Papierfilter, da diese etwas von der farbigen Verbindung adsorbieren [FOLIN und DENIS (b)].

Nach OHLSSON entstehen bei der Methode von FOLIN und SVEDBERG leicht Trübungen, die das Colorimetrieren beeinträchtigen.

Literatur.

- ACÉL, D.: *Bio. Z.* **121**, 120 (1921); durch C. **92 IV**, 1031 (1921). — ALLEN, E. R. u. B. S. DAVISSON: *J. biol. Chem.* **40**, 183 (1919); durch C. **91 IV**, 550 (1920). — ALTEN, F. u. E. HILLE: *Angew. Ch.* **48**, 137 (1935). — ALTEN, F., B. WANDROWSKY u. E. KNIPPENBERG: *Bodenkunde Pflanzenernähr.* **2** (47), 120 (1936/37). — ALTEN, F., H. WEILAND u. E. HILLE: *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde A* **33**, 129 (1934). — ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS: *Official and Tentative Methods*. Washington 1935. — AUTENRIETH, W. u. A. FUNK: *Fr.* **52**, 142 (1913).
- BARRETT, J. F.: *Biochem. J.* **29**, 2442 (1935). — BARTOW, E. u. B. H. HARRISON: *Am. Soc.* **32**, 1256 (1910). — BOLLEY: *J. pr.* **103**, 494 (1868). — BUISSON, A.: *C. r.* **143**, 289 (1906).
- CHAPMAN, E. T.: *Laboratory 1867*, 267; durch *Fr.* **7**, 478 (1868). — CHILES, H. M.: *Am. Soc.* **50**, 217 (1928). — CLEGHORN, R. A. u. L. JENDRASSIK: *Bio. Z.* **274**, 189 (1934). — CONWAY, E. J.: (a) *Biochem. J.* **27**, 430 (1933); (b) **29**, 2755 (1935). — CONWAY, E. J. u. A. BYRNE: *Biochem. J.* **27**, 419 (1933). — COSTEANU, N. D.: *J. Pharm. Chim.* [8] **25**, 101 (1937); durch C. **108 I**, 3688 (1937). — CUTHILL, R. u. J. JACKSON: *J. Soc. chem. Ind.* **53**, 354 T (1934).
- DALY, C. A.: *J. Labor. clin. Med.* **18**, 1279 (1933); durch *Brit. chem. Abstr.* **1934 A**, 428. — DANET, R.: *J. Pharm. Chim.* [8] **16**, 68 (1932); durch C. **104 I**, 268 (1933). — DAVIS, W. S. u. C. B. KELLY: *J. Am. Water Works Assoc.* **26**, 1196 (1934); durch C. **106 I**, 1751 (1935). — DONEEN, L. D.: *Plant Physiol.* **7**, 717 (1932).
- ELSDON, G. D. u. N. EVERS: *Analyst* **37**, 173 (1912).
- FEDOROW, L. A. u. R. A. SCHRABSTEIN: *Laboratoriumspraxis* (russ.) **12**, Nr. 7, 28 (1937); durch C. **109 I**, 961 (1938). — FLECK, H.: *J. pr.* [N. F.] **5**, 263 (1872). — FOLIN, O.: (a) *J. biol. Chem.* **39**, 259 (1919); (b) **97**, 141 (1932). — FOLIN, O. u. R. D. BELL: *J. biol. Chem.* **29**, 329 (1917). — FOLIN, O. u. W. DENIS: (a) *J. biol. Chem.* **11**, 527 (1912); (b) **26**, 474 (1916); (c) **26**, 491 (1916); (d) **26**, 497 (1916); (e) **26**, 501 (1916); (f) **26**, 505 (1916). — FOLIN, O. u. CH. J. FARMER: *J. biol. Chem.* **11**, 493 (1912). — FOLIN, O. u. A. SVEDBERG: (a) *J. biol. Chem.* **88**, 77 (1930); (b) **88**, 85 (1930). — FOLIN, O. u. H. WU: *J. biol. Chem.* **38**, 81 (1919). — FOLIN, O. u. G. E. YOUNGBURG: *J. biol. Chem.* **38**, 111 (1919). — FRANKLAND, F. R. S. u. E. ARMSTRONG: *Soc.* [2] **6**, 77 (1868); durch *Chem. N.* **17**, 246 (1868) u. *Fr.* **7**, 479 (1868). — FRESenius, R.: *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 6. Aufl., Bd. 2. Braunschweig 1877/87. — FUCHS, H. J.: (a) *Klin. Wchschr.* **9**, 1990 (1930); (b) *Mikrochemie* **8**, 159 (1930); (c) *H.* **223**, 144 (1934). — FUCHS, H. J. u. M. v. FALKENHAUSEN: *Bio. Z.* **245**, 304 (1932).
- GOLUB, W.: *Fr.* **70**, 119 (1927). — GROAK, B.: *Bio. Z.* **209**, 148 (1929).
- HANSEN, A.: *Fr.* **111**, 183 (1937). — HASELHOFF, E.: *BERL-LUNGE*, Bd. 2, Teil 1. Berlin 1931. — HEHNER, O.: *Chem. N.* **33**, 185 (1876). — HEIDE jun., R. v. DER: *Fr.* **96**, 7 (1934). — HERZFEELD, E.: *Mikrochemie* **17**, 155 (1935).
- ILOSVAJ DE NAGY ILOSVA, L.: *Bl.* [3] **11**, 216 (1894).
- KEYSSNER, E. u. K. TAUBÖCK: *Handb. Pflanzenanal.* **4**, 3; III, 2. S. 1369. Wien 1933. — KLINGER, P. u. W. KOCH: *Arch. Eisenhüttenw.* **10**, 463 (1937) u. *Techn. Mitt. Krupp* **5**, 61 (1937). — KOCH, F. C. u. T. L. McMEEKIN: *Am. Soc.* **46**, 2066 (1924). — KOLTHOFF, I. M.: *Pharm. Weekbl.* **57**, 1253 (1920); durch C. **91 IV**, 702 (1920). — KONNICK, L. L. DE: *La Recherche de l'Ammoniaque par le Réactif de NESSLER*. Liège 1894. — KÜHNEL HAGEN, S.: *Fr.* **83**, 164 (1931). — KUISEL, H. F.: *Helv.* **18**, 178 (1935).
- LAPIN, L. N. u. W. E. KILL: *Z. klin. Med.* **118**, 278 (1931); durch C. **103 I**, 261 (1932). — LEVY, M.: *C. r. Carlsberg* **21**, 101 (1936). — LING, A. R. u. W. J. PRICE: *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 149 T (1922). — LOONEY, J. M.: *J. biol. Chem.* **88**, 189 (1930). — LUBLIN, A.: (a) *H.* **201**, 1 (1931); (b) **206**, 282 (1932).
- MAY, C. E. u. H. P. ROSS: *Am. Soc.* **43**, 2574 (1921). — MILLER, W. A.: *Soc.* [2] **3**, 117 (1865); durch *Fr.* **4**, 459 (1865). — MODEL, L. M. u. M. G. KUSIN: *Laboratoriumspraxis* (russ.) **8**, Nr. 2, 13 (1932); durch C. **104 II**, 3892 (1933). — MORGAN, M. E.: *Rep. Connecticut agric. Exp. Stat.* **1931**, 111 (1932); durch C. **105 II**, 3426 (1934). — MORGULIS, S. u. H. C. SPENCER: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **8**, 330 (1936).
- NAUDÉ, S. M.: *Ph. Ch.* **125**, 98 (1927). — NESSLER, J.: (a) *C.* **27** (N. F. 1), 529 (1856); (b) *Fr.* **7**, 415 (1868). — NICHOLS, M. L. u. C. O. WILLITS: *Am. Soc.* **56**, 769 (1934).
- OHLSSON, W.: *Skand. Arch. Physiol.* **75**, 207 (1937).
- PARNAS, J. K. u. J. HELLER: *Bio. Z.* **152**, 1 (1924). — PETERS, A. W.: *J. biol. Chem.* **39**, 285 (1919). — PROSKAUER, B. u. M. ZÜLZER: *Z. Hygiene* **7**, 186 (1889). — PUCHER, G. W., H. B. VICKERY u. C. S. LEAVENWORTH: *Ind. eng. Chem. Anal. Edit.* **7**, 152 (1935).
- REUSS, A.: *Z. Lebensm.* **73**, 50 (1937). — RUMPF, P.: *Bl.* [4] **53**, 84 (1933).
- SCHLENKER, F. S.: *Plant Physiol.* **7**, 685 (1932). — SCHÜRMAN, E.: *J. pr.* [N. F.] **4**, 374 (1871). — SJOLLEMA, B. u. C. W. G. HETTERSCHY: *Bio. Z.* **84**, 359 (1917). — ŠLYKE, D. D. VAN u. A. HILLER: *J. biol. Chem.* **102**, 499 (1933). — SPLITTGERBER, A.: *BERL-LUNGE*, Bd. 2, Teil 1. Berlin 1932. — SPLITTGERBER, A. u. E. NOLTE: *E. ABDERHALDEN'S Handbuch der biologischen*

Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15: Untersuchungen des Wassers. Berlin u. Wien 1931. — STÖHR, R.: H. 203, 154 (1931). — STOLL, K.: Fr. 109, 5 (1937).

THOMAS, P.: Bl. [4] 13, 398 (1913). — TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl. Halle 1932; s. auch BERL-LUNGE Bd. 2, Teil 1. Berlin 1932. — TILLMANS, J., A. SPILTTGERBER u. H. RIFFART: Z. Lebensm. 27, 59 (1914). — TROMMSDORFF, H.: Fr. 8, 352 (1869).

URBACH, C.: (a) Mikrochemie 11, 50 (1932); (b) Bio. Z. 252, 292 (1932); (c) 259, 351 (1933).

VICKERY, H. B. u. G. W. PUCHER: J. biol. Chem. 83, 1 (1929).

WALTERS, L. S.: Austr. J. exp. Biol. med. Sci. 7, 113 (1930); durch C. 102 I, 492 (1931). — WEST, E. S. u. A. L. BRANDON: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 4, 314 (1932). — WILLIAMS jun., E. F. u. TH. P. NASH jun.: J. biol. Chem. 100, 737 (1933). — WINKLER, L. W.: (a) Ch. Z. 23, 454, 541 (1899); (b) 25, 586 (1901); (c) Z. Lebensm. 49, 163 (1925); (d) „Die chemische Analyse“, Bd. 35: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, Neue Folge. Stuttgart 1936. — WINTERNITZ, R. u. Z. STARY: Mikrochemie 8, 252 (1930). — WIRTH, H. E. u. R. J. ROBINSON: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 5, 293 (1933).

B. Sonstige colorimetrische Bestimmungsmethoden für Ammoniak.

Von den zur Bestimmung kleiner Ammoniakmengen außer der NESSLERSchen Reaktion vorgeschlagenen Reaktionen kommt offenbar allein der mit Phenol und Hypochlorit auftretenden eine geringe praktische Bedeutung zu.

1. Bestimmung mit Phenol und Hypochlorit.

Eine Lösung von Ammoniak oder Ammoniumsalzen nimmt auf Zusatz von Phenol und Hypochlorit eine der Ammoniakmenge entsprechende blaue Farbe an.

THOMAS hat diese Reaktion, auf die zuerst von BERTHELOT (1859) hingewiesen worden ist (vgl. auch LEX 1870 sowie besonders COTTON 1874), auf ihre Brauchbarkeit zur colorimetrischen Ammoniakbestimmung geprüft und auf die Analyse von Trinkwasser und von biologischen Flüssigkeiten angewendet. Die Methode ist dann fast ausschließlich für physiologische Zwecke weiterentwickelt worden (ORR; BROSSA; VAN SLYKE und HILLER; BORSOOK). Vgl. im übrigen das Literaturverzeichnis S. 375.

Arbeitsvorschrift von BORSOOK. Lösungen. Zur Bereitung der *Natriumphenolatlösung* werden 25 g Phenol in einer kleinen Menge ammoniakfreiem Wasser gelöst; nach Zugabe von 50 cm³ 40%iger Natronlauge verdünnt man auf 100 cm³. Die Lösung wird in dunkler Flasche verschlossen aufbewahrt. — Zur Bereitung der *Hypochloritlösung* gibt man 50 g Calciumhypochlorit mit 56,5% (oder mehr) wirksamem Chlor in etwa 500 cm³ heißes Wasser. Man vermischt damit eine Lösung von 50 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 200 cm³ kaltem Wasser, kühlt ab und verdünnt auf 1 l. Das klare Filtrat darf auf Zusatz von Kaliumcarbonatlösung keinen Niederschlag geben, anderenfalls muß das vorhandene Calcium noch ausgefällt werden. Diese Hypochloritlösung wird am besten in einer Anzahl kleiner dunkler Flaschen im Eisschrank, vor Luft und Licht geschützt, aufbewahrt. Die Gehaltsbestimmung der Lösung geschieht auf übliche Weise nach Zusatz von Kaliumjodid und Eisessig mittels Thiosulfates. Die von BORSOOK verwendete Lösung enthält 1,35 g wirksames Chlor in 100 cm³. — *Ammoniakfreies Wasser* wird erhalten durch Destillation verdünnter Schwefelsäure und Auffangen des mittleren Anteiles des Destillates.

Arbeitsweise. Die nach der Diffusionsmethode von CONWAY und BYRNE (s. S. 311, Bem. Va) erhaltene Lösung des zu bestimmenden Ammoniaks in 1 cm³ 0,1 oder 0,01 n Salzsäure wird (z. B. mittels Pipette) in einen 50 cm³-ERLENMEYER-Kolben übergeführt; zum Nachwaschen der inneren Zelle des Diffusionsgefäßes dienen 5 Anteile von je 0,2 cm³ ammoniakfreiem Wasser. Zu den so erhaltenen 2 cm³ Lösung gibt man 1 cm³ der Phenolatlösung, verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen und kühlt 5 Min. mit fließendem Wasser. Dann fügt man 0,5 cm³ Hypochloritlösung zu und erhitzt den verschlossenen Kolben 50 Min. lang im Wasserbad auf 37°. Nach 5 Min. langem Kühlen in fließendem Wasser wird colorimetriert, wozu BORSOOK ein Spektrophotometer verwendet.

Bemerkungen. I. Genauigkeit und Anwendungsbereich. BORSOOK hat mit der angegebenen Methode noch $0,5 \gamma$ Ammoniakstickstoff mit einem Fehler von höchstens $\pm 2\%$ bestimmen können. Bei größeren Konzentrationen (bis etwa 20γ N) hat er eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ gefunden. Er ist der Meinung, daß es durch Verkleinerung der Gefäße und der angewendeten Raummengen ohne große Schwierigkeiten möglich sein wird, die Empfindlichkeit noch auf das Fünffache zu vergrößern. Die Farbe ist wenigstens 1 Std. lang beständig. Die Farbtiefe erfährt keine Änderung, wenn länger als 50 Min. auf 37° erhitzt wird. In dem Spektralgebiet zwischen 608 und $627 \mu\mu$ ist die Extinktion linear von der Ammoniakkonzentration abhängig für Ammoniakmengen bis zu 15γ ; für 15 bis 20γ ergibt sich eine wenig gekrümmte Kurve. BORSOOK weist noch darauf hin, daß die Berührung der Oberfläche der Lösung mit Luft die schließlich erreichte Farbe verstärkt und daß daher die 50 cm^3 -ERLENMEYER-Kolben gewählt worden sind. Die angegebene Methode wird von BORSOOK zur Ausführung von Reihenversuchen mit 20 bis 30 unbekanntem Lösungen verwendet; sie hat sich ihm und seinen Mitarbeitern bereits vielfach bewährt. — Hinsichtlich der unmittelbaren Anwendung der Methode auf den Rückstand vom KJELDAHL-Aufschluß weist BORSOOK nur darauf hin, daß diese unzuverlässig ist, wenn Kaliumpersulfat als Katalysator verwendet wird (s. Bem. III).

II. Einfluß fremder Stoffe. Die im Trinkwasser vorhandenen Konzentrationen an Calcium und Magnesium stören die bereits in sehr schwach alkalischer Lösung auftretende Reaktion nicht [THOMAS (a); BERNOULLI]. Zum Unterschied von der Reaktion mit NESSLERS Reagens haben nach THOMAS auch organische Stickstoffverbindungen im allgemeinen keinen merklichen Einfluß, wenn sie zu weniger als 1% zugegen sind, vorausgesetzt, daß man — wie es THOMAS tut (vgl. Bem. III; s. auch ORR, Bem. III) — in der Kälte arbeitet, um die Ammoniakbildung durch Hydrolyse zu vermeiden. Außer Anilin geben von einer ganzen Anzahl geprüfter Aminosäuren, Amine und Säureamide nur Glykokoll und Monomethyl- und -äthylamin eine störende Farbreaktion [THOMAS (a); vgl. auch ENGEL]. Kleine Mengen von Glucose (0,2 bis $0,5 \text{ g/l}$) und Albumin haben keinen Einfluß [THOMAS (b)]. VAN SLYKE und HILLER haben beobachtet, daß die farbige Lösung sich — im Gegensatz zu der mit NESSLERS Reagens erhaltenen — wie eine echte Lösung verhält, daß sie insbesondere gegen die Anwesenheit von Caprylalkohol unempfindlich ist (vgl. dagegen S. 354).

III. Sonstige Vorschriften. Die Methode von VAN SLYKE und HILLER, die der von BORSOOK angegebenen zugrunde liegt, weicht vor allem dadurch von der letzteren ab, daß die Lösung zwecks Entwicklung der Farbe 3 Min. lang im siedenden Wasserbad erhitzt wird. Nach dem Abkühlen mittels fließenden Wassers auf Zimmertemperatur — durch das sich die erst entstandene grüne Farbe nach Blau ändert — wird die Farbe im Colorimeter mit der einer bekannten, auf gleiche Weise bereiteten Lösung verglichen. Die Genannten haben mit 5 cm^3 Lösung unter Zusatz von 1 cm^3 Phenatlösung und $0,5 \text{ cm}^3$ Hypochloritlösung $1,5$ bis 10γ Ammoniakstickstoff auf einige Zehntelgamma genau bestimmt. Nach BORSOOK muß bei dieser Arbeitsweise die Erhitzungsdauer genau eingehalten werden; auch ist die Farbe der abgekühlten Lösung nicht beständig (Ablassung um 10 bis 15% in der Stunde; das Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei von $627 \mu\mu$ gegen $575 \mu\mu$). Beide Umstände sind bei Serienbestimmungen hinderlich. Außerdem gibt die Arbeitsweise von BORSOOK für die gleiche Ammoniakmenge eine um 10% größere Farbstärke.

BERNOULLI bestimmt Mengen von $0,1 \text{ mg}$ und mehr Ammoniakstickstoff, indem er zu 5 cm^3 Ammoniumchloridlösung 5 cm^3 4%ige Phenollösung und 10 cm^3 1%ige Hypochloritlösung gibt. Das Gemisch soll nur bis auf etwa 70° erwärmt werden, bis sich die Farbe nicht mehr vertieft (einige Minuten). Die auf die gleiche Weise bereitete Vergleichslösung kann nach Bedarf mit ammoniakfreiem Wasser verdünnt werden; sie ist nur einige Stunden konstant.

Angaben über die direkte colorimetrische Bestimmung *im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß* hat BROSSA gemacht: Ein mit 1 cm³ Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Kaliumsulfat erhaltener Aufschlußrückstand wird mit Wasser auf genau 12 cm³ verdünnt. 2 cm³ Lösung dienen zur Ermittlung der zur Neutralisation gegen Lackmus (bis auf alkalischen Farbton) erforderlichen Menge 30%iger Natronlauge. Zu den übrigen 10 cm³ werden die dafür berechnete Menge Lauge, 2 cm³ 10%ige Phenollösung und 0,6 cm³ frisch bereitete Natriumhypochloritlösung gegeben. Das Gemisch wird 10 Min. lang im siedenden Wasserbad erhitzt.

Schließlich sei noch die Methode von ORR erwähnt, die zur Bestimmung von Ammoniak *neben Harnstoff* dient, weshalb jedes Erhitzen vermieden wird: 5 cm³ Lösung, enthaltend etwa 0,5 mg Ammoniakstickstoff, werden mit 4,5 g reinem Phenol und 20 cm³ verdünnter Natriumhypochloritlösung (1 Teil käufliche Lösung mit 1 Teil destilliertem Wasser verdünnt) versetzt. Nach Umschütteln und 5 Min. langem Stehen gibt man die Lösung in 100 cm³ Wasser und füllt auf 250 cm³ auf. Die Brauchbarkeit der Methode wird von HARROW, CHAMELIN und WAGREICH bestätigt. (Vgl. auch MURRAY.)

Bei der ursprünglichen Methode von THOMAS werden 5 cm³ Lösung, enthaltend 2,5 bis 120 γ Ammoniakstickstoff, mit 1 cm³ 4%iger Phenollösung und 1 cm³ verdünnter Natriumhypochloritlösung (die käufliche Lösung wird 1 : 10 verdünnt) versetzt. Die Farbe kommt bei Zimmertemperatur allmählich zur Entwicklung. Weniger als 2,5 γ sind auf diese Weise nicht mehr erkennbar.

2. Bestimmung mit Tannin und Silbernitrat.

Eine wäßrige Lösung von Ammoniak gibt auf Zusatz von Tannin- und Silbernitratlösung eine Abscheidung von kolloidalem metallischen Silber, das der Lösung je nach der Ammoniakmenge eine hellgelbe, orange bis rotorange Farbe erteilt.

Die Reaktion ist von MAKRIŠ (a) gefunden und für die Ammoniakbestimmung verwendet worden (b). Nur das Grundsätzliche darüber sei hier kurz erwähnt: MAKRIŠ arbeitet mit Lösungen, die 0,01 bis 0,1 mg Ammoniak (als solches!) in 10 cm³ enthalten. Er gibt dazu 2 Tropfen einer reinen 5%igen Tanninlösung und 1 Tropfen einer 20%igen Silbernitratlösung. Die Beurteilung der Farbe muß dann bei mehr als 0,04 mg NH₃ innerhalb 1 Min., bei 0,005 bis 0,04 mg in 3 bis 4 Min. nach Zugabe des Reagens erfolgen. Sie geschieht mit Hilfe von 10 aus einer bekannten Ammoniaklösung bereiteten und in gleichen Reagensgläsern wie die unbekannte Lösung sich befindenden Lösungen, die 0,01 bis 0,1 mg NH₃ in 10 cm³ enthalten, durch unmittelbaren Vergleich. Wesentlich ist hier, daß unbekannte Lösung und Vergleichslösung zur gleichen Zeit mit Reagens versetzt und die Farben innerhalb 1 Min. (bzw. 3 bis 4 Min.) verglichen werden. Man nimmt daher zu einem Versuch immer nur einen bestimmten kleinen Anteil der zu untersuchenden Lösung (z. B. eines wäßrigen Destillates). Liegt die Farbe der unbekannteren Lösung zwischen den Farben zweier Vergleichslösungen, so werden von letzteren noch mittlere Konzentrationen hergestellt. Die Methode ist nach MAKRIŠ bei wenig Übung leicht ausführbar. Gegenüber der Arbeitsweise mit NESSLER'S Reagens kommen ihr jedoch offenbar keinerlei Vorzüge zu. Dies gilt wohl in noch stärkerem Maße von der folgenden Methode.

3. Bestimmung mit Kaliumjodid und Hypochlorit.

Die Methode von TRILLAT und TURCHET beruht auf der Bildung eines braunschwarzen Niederschlages von Jodstickstoff auf Zusatz von Kaliumjodid- und etwas Hypochloritlösung zu der ammoniakhaltigen Lösung. Die Reaktion ist wegen ihrer besonders starken Unbeständigkeit offenbar nur zur schätzungsweisen Bestimmung größerer Ammoniakmengen brauchbar in einer Konzentration von mindestens 3 mg Ammoniak im Liter (CAVALIER und ARTUS). Sie kommt daher insbesondere für die unmittelbare Trinkwasseruntersuchung nicht in Frage (CAVALIER und ARTUS). Über die Ammoniakbestimmung in Milch vgl. TRILLAT und SAUTON sowie TILLMANS, SPLITTGERBER und RIFFART.

Literatur.

BERNOULLI, A. L.: Helv. 9, 827 (1926). — BERTHELOT: Répert. Chim. appl. 1859, 284; durch C. 30 (N. F. 4), 463 (1859) u. Jbr. 12, 755 (1859). — BORSOOK, H.: J. biol. Chem. 110, 481 (1935). — BROSSA, G. A.: Atti Accad. Sci. Torino 65, 272 (1930); durch C. 102 I, 1137 (1931) u. Chem. Abstr. 25, 1852 (1931).

- CAVALIER u. ARTUS: Bl. [3] **33**, 745 (1905). — COTTON, S.: Bl. [2] **21**, 8 (1874).
ENGEL, R.: Bl. [2] **23**, 435 (1875).
FOXWELL, G. E.: Gas World **64**, Nr. 1654, 10 (1916); durch GM., System-Nummer 23: Ammonium, S. 40.
HARROW, B., I. M. CHAMELIN u. H. WAGREICH: Science **78**, 514 (1933); durch Brit. chem. Abstr. **1934 A**, 205.
LEX, R.: B. **3**, 457 (1870).
MAKRIS, K. G.: (a) Fr. **81**, 212 (1930); (b) **84**, 241 (1931). — MURRAY, M. M.: Biochem. J. **19**, 294 (1925); durch C. **96 II**, 488 (1925).
ORR, A. P.: Biochem. J. **18**, 806 (1924); durch C. **96 I**, 418 (1924).
POLONOVSKI, M. u. P. BOULANGER: Bl. Soc. Chim. biol. **17**, 944 (1935); durch C. **107 II**, 1982 (1935).
SLYKE, D. D.: VAN u. A. HILLER: J. biol. Chem. **102**, 499 (1933).
THAU, A.: Glückauf **55**, 129 (1919); durch C. **90 II**, 641 (1919). — THOMAS, P.: (a) Bl. [4] **11**, 796 (1912); (b) [4] **13**, 398 (1913). — TILLMANS, J., A. SPLITTGERBER u. H. RIFFART: Z. Lebensm. **27**, 59 (1914). — TRILLAT, A. u. SAUTON: Bl. [3] **33**, 719 (1905). — TRILLAT, A. u. TURCHET: Bl. [3] **33**, 308 (1905).

C. Nephelometrische Methode zur Bestimmung von Ammoniak.

Bei der nephelometrischen Methode von GRAVES dient die auf Zusatz von QuecksilberII-chloridlösung zu der Ammoniaklösung auftretende Abscheidung von schwer löslichem weißen Quecksilberamidochlorid der Zusammensetzung HgNH_2Cl (dem bekannten unschmelzbaren weißen Präcipitat) zur Bestimmung der vorhandenen Menge Ammoniak. Da die Methode keine praktische Bedeutung gewonnen hat, sei nur das Wesentliche darüber kurz angegeben.

Als Reagens verwendet man zweckmäßig eine QuecksilberII-chloridlösung, die zugleich eine genügende Menge Alkalichlorid enthält, damit der zum Freimachen von Ammoniak aus den Ammoniumsalzen notwendige Laugezusatz keine Abscheidung von Quecksilberoxyd veranlaßt; die Lösung enthält dann komplexes Natriumquecksilberchlorid (Na_2HgCl_4). Damit der Niederschlag genügend lange in der Lösung suspendiert bleibt, um eine Messung der Trübung ausführen zu können, empfiehlt GRAVES einen Zusatz von Stärkelösung. Die Konzentrationsverhältnisse sind folgende:

Zur Herstellung des Reagenses löst man 80 g Natriumchlorid in 130 cm³ Wasser, vermischt die Lösung mit 100 cm³ kalt gesättigter QuecksilberII-chloridlösung und fügt dann langsam unter Umschütteln 70 cm³ gesättigte (etwa 1%ige) Lithiumcarbonatlösung in der Weise hinzu, daß an den Gefäßwänden kein Quecksilberoxyd auftritt. Die meist (infolge des Vorhandenseins geringer Mengen Ammoniak) trübe Lösung wird noch mit 3 bis 5 g Talkumpulver geschüttelt und dann filtriert¹. Zur Bereitung der 0,003%igen Stärkelösung wird eine täglich mit ammoniakfreiem Wasser frisch zu bereitende, etwa 1%ige Lösung entsprechend verdünnt.

Für die Ammoniakbestimmung versetzt man 10 cm³ der zu untersuchenden Lösung (enthaltend etwa 0,02 mg Ammoniakstickstoff) mit 15 cm³ 0,003%iger Stärkelösung und 5 cm³ Reagens. Die Stärke der Trübung wird nach spätestens 30 bis 60 Min. mit der einer Ammoniumsalzlösung bekannten Gehaltes verglichen. (Über das verwendete, dem Eintauchcolorimeter von DUBOSCQ ähnliche Nephelometer vgl. KOBER).

Nach KOBER gibt das Reagens noch eine Trübung, wenn es zu 1 l Wasser gegeben wird, das nur 0,006 mg Ammoniak enthält. Man kann es auch unmittelbar zu der durch den KJELDAHL-Aufschluß (in Anwesenheit von etwas Quecksilbersalz) erhaltenen und mit Lauge neutralisierten Lösung hinzufügen, nur muß die Vergleichslösung etwa die durch Neutralisation der Aufschlußsäure entstandene Menge Alkalisulfat enthalten. TASHIRO hat die Methode für die Bestimmung sehr kleiner Ammoniakmengen abgeändert.

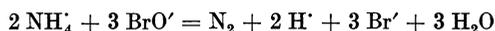
Literatur.

- GRAVES, S. S.: Am. Soc. **37**, 1171 (1915).
KOBER, P. A.: Ind. eng. Chem. **10**, 556 (1918). — KOLTHOFF, I. M.: Pharm. Weekbl. **57**, 1253 (1920); durch C. **91 IV**, 702 (1920).
PITARELLI, E.: J. Pharm. Chim. [7] **20**, 33 (1919); durch GM., System-Nummer 23: Ammonium, S. 40.
TASHIRO, S.: Am. J. Physiol. **60**, 525 (1922); durch GM., System-Nummer 23: Ammonium, S. 40.

¹ KOLTHOFF benutzt als Reagens eine Lösung von 2,5 g Natriumchlorid, 2,5 g QuecksilberII-chlorid, 8 g Natriumbicarbonat und 1,2 g Natriumcarbonat in 100 cm³ Wasser (nach GM., System-Nummer 23: Ammonium, S. 25).

§ 6. Azotometrische Methoden (gasvolumetrische und manometrische Bestimmung).

Bei der azotometrischen Methode wird die Bestimmung des Ammoniaks zurückgeführt auf die Ermittlung der Menge elementaren Stickstoffes, die bei der Oxydation mit Hypobromitlösung nach der Gleichung



*entsteht*¹. Das Grundsätzliche über diese Reaktion wurde bereits bei der auf derselben Umsetzung beruhenden maßanalytischen Methode, der *bromometrischen* Bestimmung, besprochen (s. S. 344). Die Bildung von Stickoxyden veranlaßt natürlich auch bei der azotometrischen Methode Abweichungen der Ergebnisse von den theoretischen, während sonstige Nebenreaktionen (insbesondere eine Zersetzung des Hypobromites) vor allem dann stören, wenn sie mit einer Gasentwicklung verbunden sind. *Bei der azotometrischen Methode liegt noch eine weitere Fehlerquelle in der möglichen Übersättigung der Lösung mit elementarem Stickstoff.* Da bei den verschiedenen angegebenen Methoden stets stärker alkalische Natriumhypobromitlösung zur Anwendung kommt, erhält man stets gegenüber den theoretischen Werten um 2,5% und mehr zu wenig Stickstoff (vgl. S. 346, Bem. III). Die Abweichungen sind jedoch bei gleichen Arbeitsbedingungen weitgehend konstant, so daß sie durch eine Korrektur berücksichtigt werden können. Mit auf ein bestimmtes p_H-Intervall gepufferter Lösung ist die azotometrische Methode noch nicht ausgeführt worden (vgl. S. 347).

Die Bestimmung wird sowohl gasvolumetrisch — durch Bestimmung des Gasvolumens bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur — als auch manometrisch — durch Bestimmung des Druckes, den das auf ein bestimmtes Volumen gebrachte Gas bei bestimmter Temperatur ausübt — ausgeführt.

Die zuerst von MELSSENS, WÖHLER (1853) sowie ERDMANN (1857) angewendete Methode hat KNOP (1860 bis 1887) durch eingehende, teilweise unter Mitarbeit von WOLF ausgeführte Versuche zu einer praktisch brauchbaren und sicheren entwickelt. Auf ihn geht auch die Bezeichnung „Azotometrie“ zurück. Zum Ausbau der Methode haben außerdem DIETRICH und besonders WAGNER beigetragen. Ersterer hat zuerst auf die regelmäßig um mehrere Procente zu niedrigen Werte hingewiesen, während WAGNER vor allem die Apparatur zweckentsprechend ausgestaltet hat. In der damaligen Zeit ist die azotometrische Methode — besonders für agrilkulturchemische Zwecke — vielfach als sichere, genaue und bequeme Ammoniakbestimmungsmethode angewendet worden (s. auch FRESENIUS). Es sind dann wiederholt mehr oder weniger große Abänderungen der Apparatur vorgeschlagen worden. LUNGE füllt im Gegensatz zu den Genannten, die den Stickstoff über Wasser auffangen, das Gasmeßrohr mit Quecksilber, desgleichen auch BODLÄNDER, der zuerst eine Apparatur für die Bestimmung des elementaren Stickstoffes mittels einer Druckmessung angegeben hat. In anderer Weise verwendet WOHL dieses Prinzip. Die Methode hat in der Folgezeit stark an Bedeutung verloren. Seit etwa 1920 (STEHLE) ist sie für die Zwecke der physiologischen Chemie, und zwar besonders für die Bestimmung des nach dem KJELDAHL Aufschluß erhaltenen Ammoniumsulfates ausgearbeitet worden. Besonders zu erwähnen ist hier die von VAN SLYKE und KUGEL angegebene manometrische Methode. Im übrigen sei auf das Literaturverzeichnis verwiesen.

A. Gasvolumetrische Methoden nach KNOP bzw. WAGNER.

Arbeitsvorschrift. Apparatur. Die Abbildungen 22 a und 22 b geben die von KNOP bzw. WAGNER empfohlenen Azotometer wieder. Die Zersetzungsgefäße Z von etwa 200 cm³ Inhalt sind durch einen starkwandigen Gummischlauch mit dem Meßrohr M verbunden; in diesem wird die Einstellung des Gases auf äußeren Atmosphärendruck durch ein kommunizierendes Rohr N ermöglicht. Das Ablaufrohr a (bei KNOP) bzw. das Gefäß A (bei WAGNER) dient zur Einstellung der geeigneten Füllhöhe in den Röhren mit nötigenfalls etwas gefärbtem Wasser. Zwecks Einhaltung

¹ Die gasvolumetrische Methode von RIEGLER, bei der der Niederschlag von Ammoniumtrijodat (s. S. 322) mit Hydrazoniumsulfat zu Stickstoff umgesetzt wird, hat demgegenüber keine Bedeutung.

einer konstanten Temperatur stellt man sowohl das Zersetzungsgefäß als auch die Azotometerrohre entweder getrennt oder gemeinsam in hinreichend große Gefäße, die Wasser von Zimmertemperatur enthalten.

Die Hypobromitlösung wird bereitet durch Auflösen von 100 g Natriumhydroxyd in 1250 cm³ Wasser und Zugabe von 25 cm³ Brom zu der stark gekühlten Lauge. Nach gutem Durchmischen ist die Lösung fest verschlossen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Arbeitsweise. KNOP und auch WAGNER geben 10 cm³ der zu untersuchenden Ammoniumsazidlösung, die einige Hundertstelgramme Ammoniakstickstoff enthält, in einen kleinen passenden Zylinder, der etwa 20 cm³ zu fassen vermag und der bequem in das Zersetzungsgefäß Z hineingestellt werden kann (bei WAGNER ist der kleine Zylinder am Boden

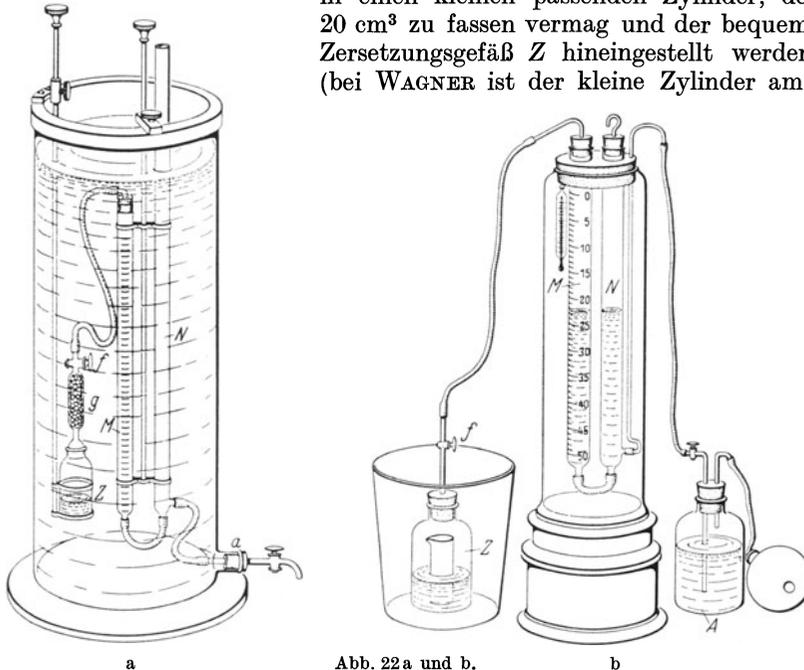


Abb. 22 a und b.

des größeren Gefäßes angeschmolzen). Unmittelbar in das größere Gefäß werden 50 cm³ der Hypobromitlösung gegeben. Diese Lösung läßt KNOP zum Teil durch das umgekehrte und als Trichter verwendete, mit Glasperlen gefüllte Rohr *g*, das mit dem eingeschliffenen Stopfen verbunden ist, einfließen, damit das in den Perlen haftenbleibende Reagens etwa in Form von Ammoniak entweichenden Stickstoff noch oxydieren kann; das Röhrchen mit der Lösung wird hier erst dann eingesetzt, wenn die Lauge nicht mehr durch den Glasstopfen von den Perlen abtropft.

Das Zersetzungsgefäß wird danach bei geöffnetem Glashahn *f* geschlossen; dient dazu ein Gummistopfen, so muß darauf geachtet werden, daß dieser fest eingedrückt wird, damit er sich während der ganzen Bestimmung nicht verschieben und eine Änderung des Gasvolumens im Gefäß veranlassen kann (bei KNOP ist deshalb der Hals des Gefäßes rauh geschliffen). Nun füllt man die Azotometerrohre mit Wasser soweit auf, daß der Meniscus im Meßrohr auf der Nullmarke steht. Durch den Gummischlauch wird das Zersetzungsgefäß mit dem Meßrohr verbunden und das erstere zwecks Ausgleichung etwaiger Temperaturunterschiede in das bereitstehende Wasserbad von Zimmertemperatur gestellt bzw. bei der Arbeitsweise nach KNOP mit Hilfe des mit einer Metallplatte und einem Metall- oder Gummiring zum Halten des Gefäßes versehenen starken Metallstabes in den mit Wasser

gefüllten Standzylinder gehängt, der auch das Azotometer enthält. Die geringe Abweichung des Druckes der eingeschlossenen Luft vom Atmosphärendruck wird bei WAGNER durch Lockern des Glashahnes *f* beseitigt. KNOP verwendet die nach Einstellung der beiden Wassersäulen auf gleiche Höhe erhaltene Ablesung als Nulleinstellung. Für den Temperatenausgleich sind 10 bis 20 Min. zu rechnen. Danach darf der Meniscus im Meßrohr innerhalb 5 Min. seine Lage nicht mehr verändern. Man läßt hierauf etwa 30 cm³ Wasser aus den Röhren abfließen, nimmt das Zersetzungsgefäß aus dem Kühlwasser und läßt durch vorsichtiges Neigen die Ammoniumsalzlösung in kleinen Anteilen unter dauerndem Umschütteln zur Hypobromitlösung fließen. Wenn die Stickstoffentwicklung nachläßt, so schließt man den Hahn *f* und schüttelt das Gefäß kräftig um. Dann wird der Hahn geöffnet, nochmals geschlossen und das Gefäß wieder geschüttelt. Nötigenfalls verfährt man nochmals in gleicher Weise. Beim Öffnen des Hahnes soll schließlich keine Zunahme des Gasvolumens mehr zu beobachten sein. Das Zersetzungsgefäß wird dann in das Kühlwasser getaucht, in dem man den durch die Reaktionswärme auftretenden Temperaturunterschied durch Bewegen des Gefäßes rascher ausgleichen kann. Nach 20 Min. kann die Ablesung am Meßrohr ausgeführt werden, nachdem das Wasser in den beiden Röhren auf gleiche Höhe eingestellt worden ist.

Die Berechnung der Stickstoffmenge aus dem gefundenen Volumen geschieht in bekannter Weise mit Hilfe der bei der Ablesung im Kühlwasser des Azotometers gemessenen Temperatur und dem äußeren Barometerstand, nachdem man von diesem noch den der Temperatur entsprechenden Wasserdampfdruck abgezogen hat. 1 cm³ Stickstoff von 0° und 760 mm Druck wiegt 1,2505 mg. *An dem Ergebnis ist die durch einige mit bekannten Mengen Ammoniumsalz nach der gewählten Arbeitsweise ausgeführte Bestimmungen ermittelte Korrektur in Anrechnung zu bringen.* Man kann die gesuchte Stickstoffmenge natürlich auch unmittelbar aus dem mit bekannter Ammoniumsalzmenge gefundenen Verhältnis zwischen Stickstoffmenge und Gasvolumen berechnen, wenn während der verschiedenen Versuche keine Änderung von Temperatur und Barometerstand eingetreten ist.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Obwohl *die entwickelte Menge Stickstoff bei der angegebenen Arbeitsweise um etwa 2,5% niedriger ist als die nach der Umsetzungsgleichung zu erwartende, theoretische Menge*, läßt sich mit der angegebenen Methode eine Genauigkeit von etwa 0,5% erreichen, wenn man für den „Stickstoffausfall“ die empirisch ermittelte Korrektur anwendet, da diese bei gleicher Arbeitsweise, insbesondere bei Verwendung einer Hypobromitlösung von gleicher Zusammensetzung, weitgehend konstant ist. OSTWALD fand bei etwas abgeänderter Arbeitsweise für 1,4 bis 27 mg Stickstoff eine konstante Abweichung der Ergebnisse von -4,2%, die unabhängig war von dem Alter der Hypobromitlösung sowie auch von der Arbeitstemperatur, wenn diese zwischen 14 und 27° lag. (Vgl. z. B. auch KROGH.) Wie allgemein bei der Ausführung gasvolumetrischer Bestimmungen, so ist auch hier eine hinreichend genaue Ablesbarkeit des Volumens und eine genaue Messung von Luftdruck und Temperatur erforderlich. *Es ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur im Zersetzungsgefäß vor und nach der Reaktion die gleiche ist.*

II. Störungen durch Fremdstoffe betreffend gilt für die azotometrische Methode im wesentlichen das gleiche wie für die bromometrische Methode (s. S. 349, Bem. VI). Stickstoff enthaltende Verbindungen dürfen nicht zugegen sein, wenn sie von Hypobromit unter Bildung gasförmigen Stickstoffes oxydiert werden. So muß besonders *Harnstoff* abwesend sein, der auf die gleiche Weise wie Ammoniak azotometrisch bestimmbar ist (s. z. B. KROGH sowie MARGOSCHES und ROSE). Auch *Harnsäure*, *Kreatin*, *Kreatinin* und *Allantoin* geben eine Gasentwicklung mit Hypobromit im Gegensatz zu *Glycin*, *Alanin*, *Glutaminsäure*, *Asparagin* und *Tryptophan* (KROGH). Da auch *Rhodan-Ion* zersetzt wird, kann die azotometrische Methode nicht zur unmittelbaren Bestimmung von Ammoniak in Gaswasser angewendet

werden (DONATH und POLLAK). Natürlich muß auch auf die Entstehung anderer Gase geachtet werden. Bei der Anwendung der Methode im Anschluß an einen KJELDAHL-Aufschluß darf daher auch bei dem Aufschluß kein Kupfersulfat als Katalysator angewendet werden. Bereits KNOP und WOLF (a) haben die *durch Kupfersalz veranlaßte Sauerstoffentwicklung* beobachtet und gedeutet. Gegebenenfalls muß das entwickelte Gas mit Pyrogallol von Sauerstoff befreit werden [s. z. B. STEHLE (a); SOLOWJEW]. Vgl. im übrigen S. 349, Bem. VI sowie S. 383, Bem. III. Ein Gehalt der Lösung an *Traubenzucker* verringert die Stickstoffentwicklung, veranlaßt jedoch die Bildung einer beträchtlichen Menge Kohlenoxyd (KROGH). Störungen können weiterhin auch veranlaßt werden durch die *Wechselwirkung zwischen Hypobromitlösung und Gummi* (SOLOWJEW).

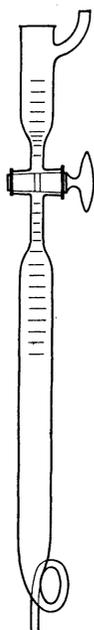


Abb. 23.

III. Abänderungen der Arbeitsweise. STEHLE hat die *azotometrische Bestimmung kleiner Ammoniakmengen im Anschluß an den KJELDAHL-Aufschluß* in dem von VAN SLYKE (a) für gasvolumetrische Messungen angegebenen Apparat ausgeführt. Die Umsetzung findet hier *im Vakuum über Quecksilber* statt, nachdem zuvor aus der Ammoniumsallösung die gelöste Luft durch Evakuieren entfernt worden ist. Etwa 10 cm³ Lösung werden nach Zugabe der etwa zur Neutralisation der Schwefelsäure hinreichenden Menge Lauge mit 2 cm³ einer Hypobromitlösung zur Reaktion gebracht, die in 1 l 56 g Natriumhydroxyd, 25 g Natriumbromid und 25 g Brom enthält. Dabei werden die theoretisch zu erwartenden Gasmengen erhalten mit einer Genauigkeit, die nach STEHLE für viele Zwecke ausreichend ist. Wegen des Arbeitens im Vakuum ist hier noch eine Korrektur für den Gehalt der Hypobromitlösung an gasförmigem Stickstoff anzubringen, die etwa 0,009 cm³ (reduziert auf 0° und 760 mm) für 1 cm³ Lösung ausmacht. Die gelöst bleibende Gasmenge beträgt unter den angewendeten Bedingungen für 10 cm³ Wasser 0,0041 cm³ und für 10 cm³ 10%ige Natriumsulfatlösung etwa 0,002 cm³. Hinsichtlich der Apparatur vgl. die daraus hervorgegangene für manometrische Bestimmungen angegebene (s. VAN SLYKE, S. 381).

Die vereinfachte Methode von FORT ist *für klinische Zwecke zur Bestimmung von etwa 0,2 bis 10,0 mg Stickstoff* ausgearbeitet worden. Es sei darüber folgendes kurz erwähnt:

Der Apparat besteht nur aus einem Meßrohr besonderer Form (Abb. 23). Die Umsetzung zwischen der beim KJELDAHL-Aufschluß mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd erhaltenen, durch nochmaliges Eindampfen mit einigen Kubikzentimetern Wasser von Resten Wasserstoffperoxyd befreiten (vgl. auch TEORELL S. 349, Bem. VII a) und danach mit etwas Wasser verdünnten Lösung und der Hypobromitlösung findet unmittelbar im Meßrohr über bzw. in einer gesättigten Natriumchloridlösung statt. Vor der Ablesung des Gasvolumens wird die Lösung nur mit etwas Wasser von bekannter Temperatur überschichtet und dabei zugleich das Gas auf Atmosphärendruck gebracht. Der Fehler der Methode beträgt nach den Beleganalysen *etwa 1 bis 2%*.

SOLOWJEW arbeitet im wesentlichen in gleicher Weise, er bringt jedoch das entwickelte Gas mittels eines Niveaugefäßes auf Atmosphärendruck. Für *3 bis 30 mg Stickstoff* gibt er die Fehlergrenzen der ganzen Bestimmung zu $\pm 3\%$ an. Bei kleineren Stickstoffmengen setzt er der Lösung nach der Reaktion etwas Pyrogallollösung zu, um den elementaren Stickstoff von beigemischten kleinen Mengen Sauerstoff zu reinigen, deren Vorhandensein vermutlich auf die Verwendung wesentlich stärker alkalischer Bromlauge zurückzuführen ist (vgl. VAN SLYKE und KUGEL).

HENTSCHEL führt die Ammoniakbestimmung in einem Apparat aus, der dem MEYERSchen Apparat zur Dampfdichtebestimmung ähnlich ist. Die Oxydation mit Hypobromitlösung geschieht bei der Siedetemperatur von Methylalkohol.

OGUR zieht dem allgemein verwendeten Hypobromit Hypochlorit vor.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bereits WÖHLER und später GANTTER sowie TILLMANS und KRÜGER das Gasvolumen durch Messung der verdrängten Menge Wasser oder Salzlösung ermitteln.

B. Manometrische Mikromethode nach VAN SLYKE.

Die Zurückführung der Gasmessung auf eine Druckmessung, nachdem man das Gas auf ein bestimmtes bekanntes Volumen gebracht hat, bietet den Vorteil der größeren Einfachheit und Genauigkeit der Bestimmung. Das Prinzip der für physiologische Untersuchungen ausgearbeiteten Methode von VAN SLYKE ist im wesentlichen gleich dem bereits von BODLÄNDER angegebenen.

Arbeitsvorschrift [VAN SLYKE (b); VAN SLYKE und KUGEL]. **Apparat.** Es wird die von VAN SLYKE und NEILL angegebene Apparatur verwendet (Abb. 24). Der Teil des Gefäßes, in dem die Umsetzung stattfindet und die Messung des Gases erfolgt, trägt Marken für 3 Raummengen, nämlich für 0,5 cm³*, für 2 cm³ und für 50 cm³. Das ganze Gefäß befindet sich in einem Wassermantel, der so mit der anderen Apparatur verbunden ist, daß mit Hilfe eines Motors geschüttelt werden kann. Die Messung des Gasdruckes geschieht mit einem offenen Manometer. Wegen Einzelheiten über die Apparatur und ihre Handhabung muß auf die Originalarbeit von VAN SLYKE und NEILL hingewiesen werden.

Reagenzien. Man bereitet eine Lösung von 60 g Kaliumbromid in 100 cm³ Wasser und löst in dieser 2,5 cm³ Brom. Ein Vorrat von dieser Lösung wird zweckmäßig in einer Flasche aufbewahrt, durch deren Stopfen eine Pipette geht, so daß man die für jede Bestimmung erforderliche Menge durch Zählen der Tropfen abmessen kann. Außerdem ist eine 10 n Natronlauge erforderlich. — Das für den Aufschluß benötigte Kaliumpersulfat soll weniger als 0,01 mg Ammoniakstickstoff in 1 g enthalten. Es kann gegebenenfalls durch Destillation der alkalisch gemachten Persulfatlösung unter vermindertem Druck und Auskrystallisierenlassen der zurückbleibenden Lösung gereinigt werden [VAN SLYKE (b)].

Arbeitsweise. Die zu untersuchende, 0,3 bis 1,5 mg Stickstoff enthaltende Probe wird im Reagensglas aus Quarz oder widerstandsfähigem Glas (z. B. Pyrexglas) nach Zugabe einer Glasperle als Siederleichterer mit 1 cm³ einer Mischung aus 3 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Raumteil sirupöser Phosphorsäure (D 1,7) zersetzt. Beträgt die mit der Probe zugefügte Wassermenge 1 cm³ oder weniger, so gibt man gleich noch 1 g Kaliumpersulfat zu; anderenfalls erhitzt man zunächst, bis weiße Nebel auftreten, läßt erkalten und fügt danach erst 1 g Kaliumpersulfat zusammen mit 1 cm³ Wasser hinzu. Dann wird mäßig weiter erhitzt (mit Mikrobrenner), bis weiße Nebel auftreten bzw. bis die Lösung vollständig klar ist. Ist dies nach 15 Min. noch nicht erreicht, so läßt man etwas abkühlen und gibt nochmals 0,2 bis 0,3 g Kaliumpersulfat zusammen mit 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzu.

Die Aufschlußlösung wird schließlich abgekühlt, mit 3 cm³ Wasser verdünnt und in Gegenwart von 1 Tropfen 1%iger Alizarinsulfonatlösung unter Köhlen vorsichtig mit der etwa 10 n Natronlauge bis zum Farbumschlag versetzt. Durch

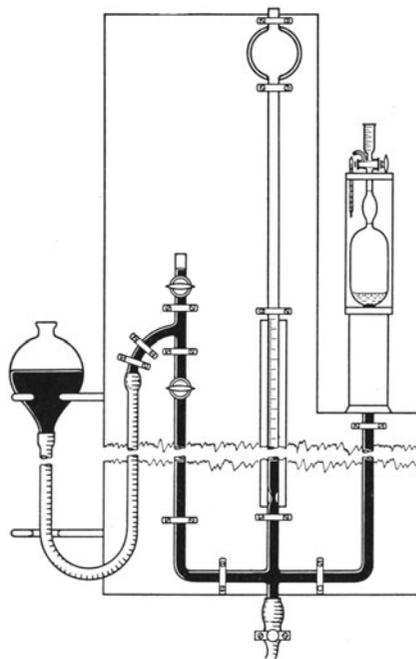


Abb. 24.

* Diese Marke wird bei der Bestimmung sehr kleiner Gasmengen gebraucht.

tropfenweise Zugabe von 10%iger Schwefelsäure wird dann der Farbumschlag gerade wieder rückgängig gemacht.

Nun wird die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung in den kleinen Becher des Apparates gegeben. In diesem ermittelt man erst ihr Volumen, saugt sie dann in den Reaktionsraum und spült das zum Aufschluß verwendete Reagensglas noch mit soviel Wasser nach, daß das Gesamtvolumen der Lösung schließlich 10 bis 11 cm³ beträgt. Man saugt dieses Wasser in drei Anteilen in den Reaktionsraum. Der über diesem befindliche Hahn wird dann mit 1 Tropfen Quecksilber verschlossen und durch Senken der Quecksilberoberfläche bis zu der 50 cm³-Marke über der Lösung ein Vakuum erzeugt, in das durch 2 Min. langes (mechanisches) Schütteln des Gefäßes die in der Lösung befindliche Luft übertritt. Nach Einstellen des Gasdruckes auf den äußeren Atmosphärendruck läßt man die frei gewordene Luft durch den Hahn austreten, ohne daß Lösung mitgerissen wird. Durch nochmaliges Evakuieren wird meist noch eine kleine Menge Luft frei. Dann werden 1,25 cm³ der 10 n Natronlauge in den Becher über der Gaskammer gegeben und mit 0,75 cm³ der Bromlösung vermischt. Von dieser Hypobromitlösung läßt man 1,5 cm³ zu der Lösung fließen. Der Rest wird entfernt und der Hahn wieder mit Quecksilber verschlossen. Man bringt dann die Quecksilberoberfläche auf die 50 cm³-Marke und schüttelt das Reaktionsgemisch im Vakuum 2 bis 3 Min. lang. Darauf wird das Gasvolumen genau bis auf die 2 cm³-Marke verkleinert, der dabei vorhandene Druck (p_1) am Manometer abgelesen und die zugehörige Temperatur notiert. Nachdem das Gas vorsichtig entfernt worden ist, stellt man die Flüssigkeitsoberfläche wieder auf die 2 cm³-Marke ein und liest nochmals am Manometer den Druck (p_2) ab. Die beiden Ablesungen müssen unmittelbar nacheinander ausgeführt werden, so daß sich die Temperatur des Wassermantels sowie der Luftdruck währenddessen nicht ändern.

Zur Berechnung der vorhandenen Stickstoffmenge dient die Beziehung

$$\text{mg N} = (p_1 - p_2 - c) \cdot f,$$

in der der Faktor f gleich der 1 mm Druck bei bestimmter Temperatur und einem Gasvolumen von 2 cm³ entsprechenden Anzahl Milligramme Stickstoff ist. Er ist der folgenden Tabelle 10 zu entnehmen. 1 mg Stickstoff gibt in einem Volumen

Tabelle 10. Faktoren für die Umrechnung des bei einem Gasvolumen von 2 cm³ in Millimetern gemessenen Gasdruckes auf Milligramme Stickstoff [VAN SLYKE (b)]*.

Temperatur C	Faktor f	Temperatur C	Faktor f
15	0,003250	25	0,003136
16	41	26	24
17	17	27	16
18	25	28	04
19	01	29	3092
20	3192	30	80
21	80	31	71
22	68	32	60
23	56	33	50
24	45	34	40

von 2 cm³ einen Druck von etwa 300 mm. c ist die für den blinden Versuch mit 1 cm³ Wasser und den Reagenzien allein gefundene Differenz $p_1 - p_2$; bei guten Reagenzien soll sie nicht größer sein als 6 mm. Dem Dampfdruck der Lösung wird durch die Messung von p_2 Rechnung getragen.

Da man mit der angegebenen Arbeitsweise *nur 96% der theoretischen Menge Stickstoff* erhält, sind die Faktoren in der Tabelle bereits mit 1,04 multipliziert worden.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Übereinstimmung der mit den in der Tabelle gegebenen Faktoren gefundenen Stickstoffwerte mit den theoretisch für verschiedene reine Substanzen zu erwartenden beträgt bei diesen Bestimmungen

* Diese Faktoren enthalten bereits den empirischen Korrektionsfaktor 1,04 für die Umsetzung mit Hypobromit.

etwa ± 1 bis 2%. Die Abweichungen der Parallelbestimmungen voneinander liegen in der Regel unterhalb 1%.

VAN SLYKE (b) hat versucht, die Methode auch für die *Bestimmung von Phosphorsäure* zu verwenden, indem er das in den Niederschlägen von Magnesiumammoniumphosphat bzw. Ammoniummolybdänphosphat enthaltene Ammonium ermittelt (vgl. auch DIETRICH sowie D'ESTE). Es ergaben sich dabei jedoch Differenzen bis zu $\pm 7\%$.

II. Das Reagens. Die beschriebene Herstellungsweise und Art der Hypobromitlösung haben sich als die zweckmäßigsten erwiesen. Die anfangs von VAN SLYKE (b) angegebene stark alkalische Hypobromitlösung muß jeden Tag frisch bereitet werden, da sie sich zu rasch zersetzt; es bildet sich dabei vor allem auch langsam elementarer Sauerstoff, so daß die Lösung an diesem übersättigt ist, wodurch der Gasdruck leicht zu hoch gefunden wird. Die alkalische Lösung wirkt außerdem auf das Quecksilber unter Bildung eines Niederschlages von Quecksilberbromid. Das durch Mischen von verdünnter Lauge mit einer Lösung von Brom in wesentlich verdünnter Kaliumbromidlösung nach dem Vorschlag von STEHLE erhaltene Reagens bildet ebenfalls zu rasch Sauerstoff und löst außerdem größere Mengen Luft als das von VAN SLYKE und KUGEL schließlich angewendete, dessen höherer Gehalt an Kaliumbromid zugleich die Abscheidung von QuecksilberII-bromid verhindert.

III. Störungen durch Fremdstoffe. Bei Gebrauch von Wasserstoffperoxyd zur Vervollständigung des Aufschlusses mit konzentrierter Schwefelsäure hat VAN SLYKE (b) unregelmäßige Werte erhalten. Quecksilbersalz verhindert die Oxydation des Ammoniaks mit Hypobromit, darf demnach nicht zugegen sein. Da auch unzersetzt gebliebenes Kaliumpersulfat falsche Werte ergeben würde, müssen die obigen Angaben hinsichtlich des Aufschlusses eingehalten werden. VAN SLYKE und KUGEL bemerken außerdem, daß bei der Umsetzung mit Hypobromit weder Milchsäure noch Caprylalkohol im Reaktionsraum vorhanden sein darf. Vgl. im übrigen S. 379, Bem. II.

IV. Sonstige Verfahren. Eine von PAECHTNER vorgeschlagene und als *Ponderovolumeter* bezeichnete Vereinfachung der manometrischen Apparatur nach dem bereits von BODLÄNDER (c) angewendeten Prinzip, bei dem der im Reaktionskolben durch den entwickelten Stickstoff erzeugte Überdruck durch die Höhe der Quecksilbersäule in dem unmittelbar mit dem Stopfen verbundenen Steigrohr gemessen wird, verwenden FRÖLING sowie LUY. Ein Vorteil dieser Arbeitsweise liegt noch darin, daß sie viel weniger Quecksilber erfordert. Die Eichung des Gefäßes geschieht am besten empirisch mit bekannten Mengen Ammoniumsalz unter genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen. Für 3 bis 4 mg Stickstoff, die er in Form von Ammoniumsulfat anwendet, gibt LUY die Fehlergrenzen der Bestimmung zu etwa $\pm 1\%$ an.

Ferner sei auf die Arbeiten von FUJITA und KASAHARA sowie von IWATSURU, NAKAI, ITO und KOBAYASHI hingewiesen, bei denen offenbar von dem von LUY angewendeten Prinzip Gebrauch gemacht wird. FUJITA und KASAHARA geben für 0,06 bis 0,25 mg Stickstoff eine Genauigkeit von $\pm 5\%$ an.

Literatur.

BAUMANN, A.: L. V. St. **33**, 247 (1887). — BERL, E.: BERL-LUNGE, Bd. 1, S. 603f. Berlin 1931. — BODLÄNDER, G.: (a) Angew. Ch. **7**, 425 (1894); (b) B. **27**, 2263 (1894); (c) Angew. Ch. **8**, 49 (1895).

DIETRICH, E.: Fr. **5**, 36 (1866). — DONATH, E. u. K. POLLAK: Angew. Ch. **10**, 555 (1897). D'ESTE, G.: (a) Boll. chim. farm. **72**, 601 (1933); durch C. **104 II**, 2865 (1933); (b) Boll. chim. farm. **73**, 401 (1934); durch C. **106 I**, 3697 (1935). — ERDMANN, O. L.: J. pr. **71**, 210 (1857).

FOIT, R.: Bio. Z. **169**, 161 (1926). — FRESENIUS, R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. 2, S. 681. Braunschweig 1877/87. — FRÖLING, W.: Dtsch. tierärztl. Wchschr. **34**, 853 (1926); durch C. **98 I**, 633 (1927). — FUJITA, A. u. S. KASAHARA: Bio. Z. **243**, 256 (1931).

GAD-ANDERSEN, K. L.: J. biol. Chem. **51**, 367 (1922). — GANTTER, F.: Fr. **32**, 553 (1893). HENTSCHEL, W.: B. **23**, 2402 (1890).

IWATSURU, R., Y. NAKAI, T. ITO u. K. KOBAYASHI: Bio. Z. **256**, 18 (1932).

KNOP, W.: (a) C. **31** (N. F. **5**), 244 (1860); (b) Fr. **9**, 225 (1870); (c) **14**, 247 (1875); (d) **25**, 301 (1886); (e) **26**, 1 (1887). — KNOP, W. u. W. WOLF: (a) C. **31** (N. F. **5**), 257 (1860); (b) **31** (N. F. **5**), 534 (1860). — KROGH, M.: H. **84**, 379 (1913).

LUNGE, G.: (a) Ch. Ind. **8**, 161 (1885); (b) Angew. Ch. **3**, 139 (1890). — LUY, P.: Bio. Z. **201**, 165 (1928).

MARGOSCHES, B. M. u. H. ROSE: Bio. Z. **137**, 542 (1923). — MOHR, C.: Fr. **23**, 26 (1884). — MORGEN, A.: Fr. **20**, 37 (1881). — MÜHLERT, F.: Gas- u. Wasserfach **75**, 874 (1932); durch C. **104 I**, 347 (1933).

OGUR, Z. V.: Betriebslab. **3**, 418 (1934); durch Brit. chem. Abstr. **1934 A**, 980. — OSTWALD, W.: J. pr. (N. F.) **27**, 1 (1883).

PAECHTNER, J.: Angew. Ch. **37**, 328 (1924). — PAGEL, A.: Fr. **15**, 276 (1876). — PAWLOW, S. A.: Leder- u. Schuhwarenind. d. SSSR **15**, Nr 11, 72 (1936); durch C. **108 I**, 5095 (1937).

RIEGLER, E.: Fr. **42**, 677 (1903).

SLYKE, D. D. VAN: (a) J. biol. Chem. **30**, 347 (1917); durch VAN SLYKE u. NEILL a. a. O.; (b) J. biol. Chem. **71**, 235 (1926/27). — SLYKE, D. D. VAN u. V. H. KUGEL: J. biol. Chem. **102**, 489 (1933). — SLYKE, D. D. VAN u. J. M. NEILL: J. biol. Chem. **61**, 523 (1924). — SOLOWJEW, L.: Bio. Z. **190**, 199 (1927). — SOXHLET, F.: L. V. St. **19**, 227 (1876). — STEHLE, R. L.:

(a) J. biol. Chem. **45**, 223 (1920/21); (b) **47**, 11 (1921); durch C. **92 IV**, 1166 (1921).
TILLMANS, J. u. A. KRÜGER: Angew. Ch. **35**, 686 (1922).

WAGNER, P.: (a) Fr. **13**, 383 (1874); (b) **15**, 250 (1876); (c) Lehrbuch der Düngerverfabrikation. Braunschweig 1877. — WÖHLER, F.: Praktische Übungen in der chemischen Analyse. Göttingen 1853; durch ERDMANN a. a. O. u. KNOP a. a. O.; vgl. auch F. WÖHLER: Die Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl. Göttingen 1861. — WOHL, A.: (a) B. **35**, 3493 (1902); (b) **36**, 1417 (1903). — WOLF, W.: C. **31** (N. F. 5), 253 (1860).

§ 7. Elektroanalytische und polarographische Bestimmung.

Die Bestimmung des Ammoniums durch Abscheidung an der Quecksilberelektrode ist zwar möglich, ihre Bedeutung ist jedoch so gering, daß im folgenden nur kurz die maßgebenden Gesichtspunkte genannt werden sollen:

Das an der genügend stark kathodisch polarisierten Quecksilberelektrode auftretende *Ammoniumamalgam* zerfällt sehr leicht in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff; das Potential läßt sich daher bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur nicht mit einiger Genauigkeit messen (s. besonders v. NÁRAY-SZABÓ und SZLATINAY). Über das Abscheidungspotential für Ammonium-Ion an der tropfenden Quecksilberelektrode s. Na., § 8, S. 103, Tabelle 8.

Bei Verwendung der HILDEBRAND-Zelle in der im Natrium-Kapitel angegebenen Weise (s. Na., § 8, S. 90f.) für die Bestimmung von Ammonium ist wegen der großen Unbeständigkeit des Amalgams dessen genügend rasche Überführung in den Außenraum notwendige Voraussetzung für brauchbare Ergebnisse. Nach GOLDBAUM und SMITH soll der Elektrodenabstand 10 mm nicht überschreiten, die Umdrehungszahl der Anode 750/Min. betragen und die Badspannung zunächst langsam von 3 Volt auf 8 Volt gesteigert und gegen Ende der Elektrolyse allmählich wieder auf 3 Volt erniedrigt werden. Ein Entweichen von Ammoniak aus der Lösung des äußeren Raumes wird dadurch vermieden, daß man diese mit einem geringen Überschuß eingestellter Säure versetzt und außerdem ihr Volumen gegenüber dem bei Alkalibestimmungen zur Anwendung kommenden erhöht.

GOLDBAUM und SMITH haben 0,02 bis 0,037 g NH₄ aus (50 cm³) Chlorid-, Bromid- oder Rhodanidlösung abgeschieden. Ihre Ergebnisse sind durchweg etwas zu niedrig, und zwar um etwa 0,5 mg.

Über die Möglichkeit der *Trennung des Ammoniums von Natrium bzw. Kalium* vgl. Na., § 8, S. 96, Bem. VI a bzw. K., § 13, S. 246, Bem. III.

Bei der *elektroanalytischen Methode* von ADAIR und KEYS wird etwa vorhandenes Ammonium mit den Alkalimetallen gemeinsam bestimmt (s. Na., § 8, S. 101, Bem. I).

Bei der *polarographischen Arbeitsweise* gibt Ammonium-Ion eine deutliche Stufe in der Stromspannungskurve, die nicht mit derjenigen der Alkalimetalle zusammenfällt (s. Na., § 8, S. 103, Tabelle 8 u. S. 105, Bem. III).

Literatur.

ADAIR, G. S. u. A. B. KEYS: J. Physiol. **81**, 162 (1934).

GOLDBAUM, J. S. u. E. F. SMITH: Am. Soc. **30**, 1705 (1908).

NÁRAY-SZABÓ, ST. V. u. L. SZLATINAY: Ph. Ch. A **173**, 89 (1935).

Rubidium und Caesium.

Rb, Atomgewicht 85,48, Ordnungszahl 37.

Cs, „ 132,91, „ 55.

Von FRANZ BUSCH, Merkers (Rhöngebirge).

Während sonst jedem Element ein besonderes Kapitel des Handbuches gewidmet wird, ist bei Rubidium und Caesium bewußt von dieser Regel abgewichen worden, da diese beiden Elemente in allen ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten einander so ähnlich sind, daß ihre gemeinsame Behandlung zweckmäßig erscheint.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Bestimmungsmöglichkeiten	386
Eignung der wichtigsten Verfahren	387
Auflösung des Untersuchungsmaterials	388
Bestimmungsmethoden	388
§ 1. Bestimmung als Rubidium- bzw. Caesiumsulfat	388
Allgemeines	388
Bestimmungsverfahren	388
Arbeitsvorschrift	388
Bemerkungen	388
I. Genauigkeit	388
II. Verhalten beim Glühen	388
III. Vermeidung der Hydrosulfatbildung	389
IV. Unterschied der Löslichkeit beider Sulfate	389
Literatur	389
§ 2. Bestimmung als Rubidium- bzw. Caesiumchlorid	389
Allgemeines	389
Bestimmungsverfahren	390
Arbeitsvorschrift	390
Bemerkungen	390
Literatur	390
§ 3. Bestimmung unter Abscheidung als Rubidium- bzw. Caesiumperchlorat	390
Allgemeines	390
Bestimmungsverfahren	391
Arbeitsvorschrift	391
Bemerkungen	391
Literatur	392
§ 4. Bestimmung unter Abscheidung als Rubidium- bzw. Caesium-PlatinIV-chlorid	392
Allgemeines	392
Bestimmungsverfahren	392
Arbeitsvorschrift	392
Bemerkungen	393
I. Genauigkeit	393
II. Anwendung zu Trennungen	393
Literatur	393
§ 5. Bestimmung des Rubidiums und Caesiums unter Abscheidung mit Natrium-KobaltIII-nitrit	393
Allgemeines	393
Bestimmungsverfahren	394

	Seite
Arbeitsvorschrift	394
Bemerkungen	394
I. Genauigkeit	394
II. Anwendung zu Trennungen	394
Literatur	394
§ 6. Bestimmung des Rubidiums und Caesiums unter Abscheidung mit ZinnIV-chlorid (bzw. ZinnIV-bromid)	394
Allgemeines	394
Bestimmungsverfahren	395
Arbeitsvorschrift	395
Bemerkungen	395
I. Genauigkeit	395
II. Anwendung zu Trennungen	395
Literatur	395
§ 7. Bestimmung des Rubidiums und Caesiums unter Abscheidung mit Natriumsilicomolybdatlösung	396
Allgemeines	396
Bestimmungsverfahren	396
Arbeitsvorschrift	396
Bemerkungen	397
Literatur	397
§ 8. Sonstige Verfahren zur Bestimmung von Rubidium und Caesium	397
Literatur	398
§ 9. Abscheidung des Rubidiums und Caesiums mit 1-Phosphor-9-Molybdänsäure	398
Arbeitsvorschrift	398
Literatur	399
§ 10. Abscheidung des Caesiums mit AntimonIII-chlorid	399
Allgemeines	399
Arbeitsvorschrift	399
Bemerkungen	399
Literatur	399
§ 11. Abscheidung des Caesiums mit 1-Kiesel-12-Wolframsäure	400
Allgemeines	400
Arbeitsvorschrift	400
Literatur	400
§ 12. Physikalisch-chemische Verfahren	400
1. Elektroanalytische Bestimmung	400
2. Spektralanalytische Bestimmung	400
a) Flammenspektroskopische Methode	400
b) Funkenspektroskopische Methode	401
c) Bogenspektroskopische Methode	401
d) Röntgenspektroskopische Methode	401
Literatur	401
Trennungsmethoden	402
Allgemeines	402
Trennungsverfahren	402
1. Methode von STRECKER und DIAZ	402
2. Methode von WELLS und STEVENS	403
3. Methode von O'LEARY und PAPISH	403
4. Verschiedene Methoden	404
Literatur	404

Bestimmungsmöglichkeiten.

I. Für die gewichtsanalytische Bestimmung kommen *in erster Linie* folgende Abscheidungsformen in Betracht:

a) Für Kalium, Rubidium und Caesium:

1. Abscheidung und Auswägung als Sulfat § 1, S. 388.
2. Abscheidung und Auswägung als Chlorid § 2, S. 389.
3. Abscheidung und Auswägung als Perchlorat § 3, S. 390.

4. Abscheidung und Auswägung als PlatinIV-chloriddoppelsalz § 4, S. 392.
 5. Abscheidung als KobaltIII-nitritkomplexsalz (für Caesium auch Wägung) § 5, S. 393.
 - b) Für Rubidium und Caesium allein:
 1. Abscheidung und Wägung als ZinnIV-chlorid(-bromid-)Doppelsalz § 6, S. 394.
 2. Abscheidung mittels 1-Phosphor-9-Molybdänsäure § 9, S. 398.
 3. Abscheidung mittels Natriumsilicomolybdatlösung § 7, S. 396.
 - c) Für Caesium allein:
 1. Abscheidung mittels AntimonIII-chlorides § 10, S. 399.
 2. Abscheidung mittels 1-Kiesel-12-Wolframsäure § 11, S. 400.
- Ferner werden vorgeschlagen
- a) Für die Abscheidung von Kalium, Rubidium und Caesium:
 1. Fällung als Zirkonsulfatdoppelsalz § 8, 1., S. 397.
 2. Fraktionierte Krystallisation der Alaune § 8, 3., S. 397.
 3. Fällung mittels 1-Phosphor-12-Wolframsäure § 8, 4., S. 397.
 4. Fällung als Pikrate § 8, 5., S. 397.
 - b) Für die Abscheidung von Kalium und Rubidium:
 Fällung als Bitartrat § 8, 2., S. 397.
 - c) Für die Abscheidung von Rubidium und Caesium:
 1. Fällung mit BleiIV-chlorid § 8, 6., S. 397.
 2. Fällung mit Kaliumwismutjodid § 8, 7., S. 397.

II. Die maßanalytische Bestimmung ist möglich:

Acidimetrisch durch Titration der Hydroxyde oder der Carbonate, insbesondere nach Abscheidung als Amalgame § 12, 1., S. 400 und Zersetzung derselben mit Wasser.

Argentometrisch durch direkte Titration der Chloride § 2, S. 389 und durch Chloridtitration nach Reduktion der Perchlorate mittels Hydrazinsulfates § 3, S. 391.

III. Die Bestimmung mittels physikalisch-chemischer Verfahren ist möglich:

1. durch Elektrolyse § 12, 1., S. 400.
2. durch Spektralanalyse § 12, 2., S. 400.

Eignung der wichtigsten Verfahren.

Für die Bestimmung von Rubidium bzw. Caesium in ihren reinen Salzlösungen kommen in erster Linie in Frage die Wägung der *Chloride* und die Wägung der *Sulfate*. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Rubidium und Caesium bzw. auch bei Anwesenheit eines dieser beiden Elemente zusammen mit Kalium kann man durch gemeinsame Abscheidung der beiden vorhandenen Ionenarten in einer der vorgeschlagenen Formen und durch Bestimmung des Anions die Zusammensetzung des Salzes *indirekt* ermitteln, wobei aus verschiedenen Gründen die Abscheidung als Chloride vorzuziehen ist.

Die Bestimmung von Rubidium und Caesium neben allen anderen Ionen außer Kalium und Ammonium geschieht im allgemeinen durch Abscheidung als *Perchlorat*, *PlatinIV-chlorid* oder *KobaltIII-nitrit*. Die Bestimmung von Rubidium und Caesium neben Kalium geschieht am einfachsten durch Abscheidung und Wägung als *ZinnIV-chloriddoppelsalze*; ebenso anwendbar zur Abscheidung, aber nicht zur Wägung geeignet, sind die Niederschläge, die durch Fällung mit 1-Phosphor-9-Molybdänsäure und mit Natriumsilicomolybdatlösung erhalten werden.

Das Caesium allein kann abgeschieden werden durch Fällung mit AntimonIII-chlorid bzw. mit 1-Kiesel-12-Wolframsäure.

Als *Mikrobestimmung* ist die *spektralanalytische* Bestimmung mittels Flammenspektrums allen anderen Methoden weit überlegen. Sie hat außerdem den großen Vorteil, daß Kalium, Rubidium und Caesium ohne eine der komplizierten Trennungen nebeneinander bestimmt werden können.

Auflösung des Untersuchungsmaterials.

Außer den in diesem Kapitel angeführten schwer löslichen Rubidium- bzw. Caesiumverbindungen gibt es keine schwer löslichen Rubidium- und Caesiumsalze. Wenn es sich um die Bestimmung in an und für sich schwer löslichen Silicaten handelt, ist der Aufschluß wie für die Bestimmung von Kalium vorzunehmen, s. K, S. 122.

Wegen der außerordentlichen Ähnlichkeit des Verhaltens von Ammonium-Ion mit dem des Rubidium- und auch des Caesium-Ions ist bei allen Bestimmungsverfahren sehr sorgfältig darauf zu achten, daß die Ammoniumsalze restlos entfernt werden, sei es durch Glühen, sei es durch Umsetzung mit Natriumnitrit. Dies ist besonders wichtig bei allen Verfahren, bei denen der Niederschlag nicht gegläht, sondern nur getrocknet wird.

Bestimmungsmethoden.

§ 1. Bestimmung als Rubidium- bzw. Caesiumsulfat.

Rb_2SO_4 ,	Molekulargewicht	267,02.
Cs_2SO_4 ,	„	361,88.

Allgemeines.

Das Verfahren beruht auf einfachem Eindampfen der das Sulfat von Rubidium oder Caesium enthaltenden Lösung und nachfolgendem Glühen bis zur Gewichtskonstanz.

Eigenschaften der Sulfate. Farblose, rhombische Krystalle (TUTTON); Schmelzpunkt des Rubidiumsulfates 1074°; Dichte bei 20° 3,6150. Schmelzpunkt des Caesiumsulfates 1019°; Dichte bei 20° 4,246.

Löslichkeit. 100 g Wasser lösen bei 15,8° 46,04 g Rubidiumsulfat. Die gleiche Menge Wasser löst bei 15° 176,02 g Caesiumsulfat (BERKELEY). Das Rubidiumhydrosulfat (RbHSO_4) schmilzt bei beginnender Rotglut und hat bei 16° eine Dichte von 2,892; das Caesiumhydrosulfat schmilzt unterhalb Rotglut und hat bei 16° eine Dichte von 3,352 (TUTTON; BUNSEN; KIRCHHOFF und BUNSEN; ERDMANN).

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Zwecks Bestimmung von Rubidium oder Caesium in Lösungen, die nur die Sulfate enthalten, werden diese in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Zunächst arbeitet man vorsichtig bei etwa 100 bis 150°, dann glüht man den Rückstand bei heller Rotglut bis zur Gewichtskonstanz. Wenn es sich um größere Auswagen handelt, ist es ratsam, dieselben Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, wie sie im Kapitel Kalium, § 1, S. 123 f., ausführlich beschrieben worden sind.

Wird Rubidium- oder Caesiumsulfat aus saurer Lösung bestimmt oder wird das Sulfat durch Abrauchen mit Schwefelsäure aus dazu geeigneten Verbindungen gewonnen, so ist zu beachten, daß zwar das Verluste bringende Zerknistern bei dem zunächst entstehenden Hydrosulfat kaum auftritt, daß dagegen zur Überführung des Hydrosulfates über das Pyrosulfat in das neutrale Sulfat längere Zeit auf 1000° erhitzt werden muß.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Methode gilt als sehr zuverlässig; die Angaben über einzuhaltende Temperaturen und die übrigen Arbeitsbedingungen sind genau zu beachten. Beim Caesiumsulfat ist außerdem durch entsprechende Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Salz, wenn auch in geringem Maße, hygroskopisch ist (DE FORCRAND).

II. Verhalten beim Glühen (Temperaturen). Für die einzuhaltende Glüh-temperatur ist einerseits eine Beschränkung nach oben erforderlich, die durch die Flüchtigkeit

keit der Alkalisulfate bedingt ist. (Die höchste anwendbare Temperatur wird von ROTH mit 1000° angegeben.) Andererseits geht die Überführung von Rubidiumpyrosulfat in normales Sulfat bei niedrigeren Temperaturen nur sehr langsam vor sich. Das Rubidiumpyrosulfat ist eine glasartige Masse, die nur bei anhaltendem starken Glühen unter Aufblähen in poröses weißes Sulfat übergeht.

III. Vermeidung der Hydrosulfatbildung. Genau wie beim Kalium wird auch beim Rubidium und Caesium vorgeschlagen, die Überführung des Hydrosulfates in neutrales Sulfat durch Zusatz von Ammoniumcarbonat zu erleichtern. Ferner wird von SUSCHNIG der Zusatz von Alkohol und konzentriertem Ammoniak, von BROWNING ein solcher von konzentriertem Ammoniak allein als Mittel zur Vermeidung der Hydrosulfatbildung empfohlen. HINRICHSSEN und SACHSEL raten an, das Erhitzen und Abkühlen im trockenen Ammoniakstrom durchzuführen. Einen anderen Weg zur Vermeidung der Hydrosulfatbildung schlagen MACKENZIE und MARSHALL vor; sie empfehlen den Zusatz von bekannten Mengen Calciumsulfat zur Lösung der Alkalisulfate. Das sich dabei bildende Doppelsulfat von Rubidium bzw. Caesium mit Calcium soll schon durch Glühen bei niedriger Rotglut zur Gewichtskonstanz gebracht werden können.

IV. Unterschied der Löslichkeit beider Sulfate. Caesiumsulfat ist in alkoholischer Ammoniumsulfatlösung löslich, während Rubidium- und Kaliumsulfat davon nicht aufgenommen werden. Man kann dieses Verhalten nach WELLS und STEVENS zur Trennung der beiden Elemente benutzen. Genauere Angaben darüber s. unter Trennungsmethoden, S. 403.

Literatur.

- BERKELEY, EARL OF: Phil. Trans. A **203**, 210 (1904). — BROWNING, P. E.: Am. J. Sci. [4] **12**, 301 (1901). — BUNSEN, R.: A. **125**, 368 (1863).
 ERDMANN, H.: Ar. **232**, 16 (1894).
 FORCRAND, DE: C. r. **152**, 1211 (1911).
 HINRICHSSEN, F. W. u. E. SACHSEL: Ph. Ch. **50**, 93 (1904).
 KIRCHHOFF, G. u. R. BUNSEN: Pogg. Ann. **113**, 350 (1861).
 MACKENZIE, J. E. u. H. MARSHALL: Soc. **93**, 1738 (1908).
 ROTH, H.: Mikrochemie **21**, 227 (1937).
 SUSCHNIG, E.: M. **42**, 401 (1921).
 TUTTON, A. E.: Soc. **65**, 652 (1894); Z. Kryst. **24**, 1 (1895).
 WELLS, R. C. u. R. E. STEVENS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 439 (1934).

§ 2. Bestimmung als Rubidium- bzw. Caesiumchlorid.

RbCl, Molekulargewicht	120,937.
CsCl, „	168,367.

Allgemeines.

Die Bestimmung erfolgt durch Eindampfen der Rubidiumchlorid- bzw. Caesiumchloridlösung und Trocknen des Rückstandes. Die Menge des so erhaltenen Alkali-chlorides kann durch Wägung oder durch Chloridtitration ermittelt werden. Sind beide seltenen Alkalien vorhanden, so kann durch Wägung der trockenen Chloride und Chloridtitration die Zusammensetzung des Gemisches indirekt ermittelt werden. Vorbedingung ist, daß sowohl fremde Kationen als auch fremde Anionen, selbst nicht einmal in Spuren vorhanden sind, da sonst bei der an und für sich nicht sehr genauen indirekten Bestimmung die Fehler sofort zu groß werden würden.

Eigenschaften der Chloride. Beide Chloride bilden farblose, reguläre Krystalle, die luftbeständig sind und beim Erhitzen im Trockenschrank bei 120° leicht wasserfrei werden. Beim stärkeren Erhitzen tritt leicht Verknistern ein.

Die Schmelztemperatur des Rubidiumchlorides ist 726°, die Flüchtigkeit beginnt bei 500°, der Siedepunkt liegt bei 1383°. Die Schmelztemperatur des Caesiumchlorides ist 646°, die Flüchtigkeit beginnt bei 450°, der Siedepunkt liegt bei 1303°.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei $18,7^\circ$ 90,32 g Rubidiumchlorid, bei 114° 146,65 g. In der gleichen Menge Wasser lösen sich bei $16,2^\circ$ 182,24 g Caesiumchlorid, bei $119,4^\circ$ 289,98 g (BERKELEY; KIRCHHOFF und BUNSEN; KORRENG; RICHARDS und MELDRUM; ŽEMOŽUŽNY und RAMBACH).

In *Alkohol-Wasser-Gemischen* und in *Mischungen von Alkoholen mit Wasser und Salzsäure* vermindert sich die Löslichkeit der beiden Alkalichloride sowohl mit steigendem Alkoholgehalt als auch mit steigendem Salzsäuregehalt. Diese Tatsache läßt sich, da die Löslichkeit des Caesiumchlorides weniger stark abnimmt als die des Rubidiumchlorides, zu einer Vortrennung der beiden Alkalichloride benutzen, wenn das Rubidiumchlorid im Überschuß vorhanden ist. Das Caesiumchlorid bleibt in Lösung, das Rubidiumchlorid wird in gewissen Grenzen rein ausgefällt (JANDER und BUSCH).

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Genau wie beim Kalium § 2, S. 127, dampft man die wäßrige Lösung der Alkalichloride in gewogener Platinschale ein und trocknet den Rückstand zunächst bei mäßiger Temperatur — etwa bei 100 bis 110° — und dann längere Zeit im Trockenschrank bei 120 bis 140° . Weiterhin erhitzt man ihn langsam bis zur schwachen Rotglut, auf etwa 450 bis 500° , wobei zum Schutz gegen das Herausspritzen beim Zerknistern die Schale bedeckt zu halten ist. Das Glühen ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen, bei richtigem Arbeiten jedoch wird schon beim ersten Male das endgültige Gewicht erreicht.

Bemerkungen. Man kann wegen der erheblichen Flüchtigkeit der beiden Chloride beim Glühen über freier Gasflamme leicht zu hoch erhitzen. Es ist deshalb ratsam, einen elektrischen Ofen, dessen Temperatur genau einstellbar ist, zu benutzen. Die Genauigkeit des Verfahrens ist dann sehr groß. Es ist jedoch, insbesondere wenn es sich um Chloride handelt, die durch Zersetzung anderer Niederschläge erhalten worden sind, auf Reinheit zu prüfen. Falls ein Gemisch von zwei Alkalichloriden vorliegt, dessen Zusammensetzung durch Chloridbestimmung ermittelt werden soll, ist es besonders wichtig, sich zu vergewissern, daß keine fremden Bestandteile mehr vorhanden sind.

Die große Verschiedenheit der Löslichkeit der Chloride von Kalium, Rubidium und Caesium in salzsäurehaltigem, wäßrigem Alkohol, kann, wie schon oben angedeutet, zur Trennung der Alkalien benutzt werden. Näheres darüber wird unter Trennungsmethoden, S. 402, berichtet.

Literatur.

- BERKELEY, EARL OF: Phil. Trans. A **203**, 207 (1904).
 JANDER, G. u. F. BUSCH: Z. anorg. Ch. **187**, 170 (1930).
 KIRCHHOFF, G. u. R. BUNSEN: Pogg. Ann. **110**, 161 (1860); **113**, 351 (1861). — KORRENG, E.: Z. anorg. Ch. **91**, 196 (1915).
 RICHARDS, T. W. u. W. B. MELDRUM: Am. Soc. **39**, 1819 (1917).
 ŽEMOŽUŽNY, S. u. E. RAMBACH: Z. anorg. Ch. **65**, 412 (1910).

§ 3. Bestimmung unter Abscheidung als Rubidium- bzw. Caesiumperchlorat.

RbClO_4 ,	Molekulargewicht	184,937.
CsClO_4 ,	„	232,367.

Allgemeines.

Die Methode beruht, wie die entsprechende des Kaliums, auf der geringen Löslichkeit der beiden Perchlorate in Alkohol. Sie ist zur Isolierung von Kalium, Rubidium und Caesium von den anderen Elementen sehr geeignet. Liegt nur eines dieser drei

Alkalien vor, so kann man die Menge durch direkte Wägung des Perchlorates bestimmen. Sind zwei dieser Alkalien anwesend, so kann die Zusammensetzung des Niederschlages leicht durch Reduktion desselben mit Hilfe von Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat und darauffolgende Chloridbestimmung nach STRECKER und DIAZ ermittelt werden. Es sei hier nochmals besonders darauf hingewiesen, daß das Sulfat-Ion vor der Ausführung der Perchloratfällung sorgfältig entfernt werden muß und daß auch das Phosphat-Ion leicht zu falschen Werten Anlaß gibt, wenn zu stark eingedampft wird.

Eigenschaften der Perchlorate. Farblose, nicht hygroskopische Krystalle, dem Kalium-, Ammonium- und ThalliumI-perchlorat isomorph. Sie können bis zur Wasserfreiheit und bis auf 250° gebracht werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Beim Erhitzen auf beginnende Rotglut tritt völlige Zersetzung ein. Das Rubidiumperchlorat hat bei 16,4 bis 16,9° eine Dichte von 3,014. Das Caesiumperchlorat hat bei 15,5° eine Dichte von 3,327.

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 0,994 g Rubidiumperchlorat (BARKER; CALZOLARI). In der gleichen Menge Wasser lösen sich bei 25° 1,974 g Caesiumperchlorat (MOSEK und RITSCHER).

Die für analytische Zwecke wichtigen Angaben über die Löslichkeit der verschiedenen Perchlorate in organischen Lösungsmitteln sind im Kapitel Kalium, § 3, S. 129, zu finden (WILLARD und SMITH).

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Nach Entfernung des Sulfat-Ions wird die Lösung mit einem Überschuß von Perchlorsäure eingedampft. Der Überschuß muß so reichlich sein, daß alle vorhandenen Salze in Perchlorate übergeführt werden können. Daß diese Umwandlung erfolgt ist, erkennt man am besten daran, daß gegen Schluß des Eindampfens reichliche Mengen an Perchlorsäuredämpfen auftreten. Zur Sicherheit wird dann noch ein zweites Mal mit einer geringen Menge Perchlorsäure abgeraucht. Die fremden Perchlorate werden hierauf in Alkohol, der etwa 0,3% Perchlorsäure enthält, gelöst. Nun wird durch einen gewogenen Glasfiltertiegel filtriert, noch 3- bis 4mal mit je 15 cm³ Alkohol gewaschen, so daß das gesamte Filtrat etwa 70 cm³ beträgt. Das letzte Auswaschen in dem Filtertiegel wird mit perchlorsäurefreiem Alkohol vorgenommen (L. FRESSENIUS). Im übrigen sei hier nochmals auf K, § 3, verwiesen (MONTEMARTINI und MATTUCCI).

Bemerkungen. Bei Beachtung aller erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen ist diese Bestimmung recht genau und verhältnismäßig schnell und leicht auszuführen. Es fallen aber immer die drei Perchlorate von Kalium, Rubidium und Caesium gemeinsam an. Die Löslichkeit dieser drei Perchlorate ist von der des Ammoniumperchlorates so wenig verschieden, daß diese Alkalien über die Perchlorate nicht getrennt werden können. Dagegen ist die Fällung der drei Alkalien als Perchlorate nach Entfernung der Ammoniumsalze durch Glühen ein gutes Mittel zur Trennung von allen anderen Elementen, einschließlich der beiden Alkalien Natrium und Lithium.

Die Bestimmung kann durch Wägung als Perchlorat und auch durch Reduktion des Perchlorates mit Hilfe von Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat und nachfolgende Chloridtitration erfolgen. Nach STRECKER und DIAZ wählt man für die Reduktion durch Schmelzen das Verhältnis Niederschlag : Hydrazinsulfat : Natriumcarbonat = 1 : 2 : 4. Das Gemisch wird im Platintiegel etwa 10 Min. im Schmelzfluß belassen. Nach dem Erkalten wird der Platintiegel in ein Becherglas gebracht, mit Wasser ausgelaugt und das Chlor darin mittels Silbernitrat nach VOLHARD titriert.

Diese Bestimmung läßt sich bei sorgfältigem Arbeiten auch zur indirekten Analyse eines Gemisches von zwei der schweren Alkalien benutzen, wenn gleichzeitig

noch andere Kationen, z. B. Lithium, Natrium und Erdalkalien vorhanden sind. Die beiden schweren Alkalien, z. B. Kalium und Rubidium, werden als Perchlorate abgeschieden und gewogen. Dann wird ein aliquoter Teil mit Hilfe von Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat reduziert und in der Schmelze das Chlor als Chlorsilber abgeschieden. Nach eigenen Erfahrungen ist in diesem Fall die gravimetrische Bestimmung der maßanalytischen vorzuziehen. Aus den gefundenen Werten für die Summe der Perchlorate und für das Chlor-Ion wird der Gehalt an beiden Alkalien berechnet. Bei sorgfältigem Arbeiten läßt sich eine für die meisten Zwecke genügende Genauigkeit erzielen (D'ANS und BUSCH).

Literatur.

- D'ANS, J. u. F. BUSCH: Z. anorg. Ch. **232**, 367 (1937).
 BARKER, T. V.: Z. Kryst. **43**, 534 (1907).
 CALZOLARI, F.: G. **42 II**, 89 (1912).
 FRESENIUS, L.: Fr. **86**, 188 (1931).
 MOSER, L. u. E. RITSCHEL: M. **46**, 9 (1925). — MONTEMARTINI, C. u. G. MATTUCCI: G. **33 II**, 189 (1903).
 O'LEARY, W. J. u. J. PAFISH: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 108 (1934).
 STRECKER, W. u. F. O. DIAZ: Fr. **67**, 321 (1925/26).
 WILLARD, H. H. u. G. F. SMITH: Am. Soc. **45**, 294 (1923).

§ 4. Bestimmung unter Abscheidung als Rubidium- bzw. Caesium-PlatinIV-chlorid.

Rb_2PtCl_6 ,	Molekulargewicht	579,032.
Cs_2PtCl_6 ,	„	673,892.

Allgemeines.

Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Rubidium- bzw. Caesium-PlatinIV-chlorides in Alkohol. Wie schon im Kapitel Kalium, § 4, erwähnt, verhalten sich diese Verbindungen ebenso wie das entsprechende Kaliumsalz. In bezug auf dieses Verfahren soll hier deshalb nur auf die beim Kalium mitgeteilten Einzelheiten hingewiesen werden, ebenso auf die Einzelheiten hinsichtlich der Verarbeitung des Niederschlages. Das Verfahren ist für Rubidium und Caesium von BUNSEN beschrieben worden, BÖTTCHER sowie FEIT und KUBIERSCHKY berichten über Anwendungen desselben. In neuerer Zeit haben O'LEARY und PAFISH das Verfahren erneut geprüft.

Eigenschaften der Platindoppelsalze. Die PlatinIV-chloride von Rubidium und Caesium sind farblose, kubische, luftbeständige Krystalle (ENGEL).

Löslichkeit. In 100 g Wasser lösen sich bei 0° 0,0137 g, bei 20° 0,0283 g, bei 100° 0,3340 g Rubidium-PlatinIV-chlorid. In der gleichen Menge Wasser lösen sich bei 0° 0,0047 g, bei 20° 0,0086 g und bei 100° 0,0915 g Caesium-PlatinIV-chlorid (ARCHIBALD und HALLET).

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Bei der Abscheidung des Rubidiums und Caesiums als PlatinIV-chlorid wird genau nach der Arbeitsvorschrift für Kalium vorgegangen. Die drei Alkalien werden nach Vorschlägen verschiedener Autoren oft gemeinsam gefällt und damit von den übrigen Alkalien und den anderen Elementen getrennt. Die Bemerkung, daß das Verfahren nur für die Abscheidung aus einer Lösung der Chloride in Frage komme, ergänzen O'LEARY und PAFISH durch folgende Feststellungen:

1. Die Fällung als Me_2PtCl_6 braucht nicht in der Lösung der Chloride zu erfolgen, die Lösung der Nitrate ist ebenso geeignet, besonders da die Nitrate der

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Es sei hier an dieser Stelle als Arbeitsvorschrift das Verfahren nach STRECKER und DIAZ mitgeteilt.

Zur Herstellung des Reagenses werden folgende Lösungen gebraucht: 1. 28,6 g Kobaltnitrat und 50 cm³ Eisessig werden in Wasser gelöst und auf 500 cm³ verdünnt.

2. 180 g Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und auf 500 cm³ aufgefüllt. Von diesen beiden Lösungen mischt man gleiche Raumteile 24 Std. vor dem Gebrauch; die Mischung läßt man stehen. Falls sich ein Niederschlag abgeschieden hat, muß er abfiltriert werden.

Abscheidung und Bestimmung. Die nicht zu verdünnte Lösung des Rubidium- bzw. Caesiumsalzes wird schwach mit Essigsäure angesäuert und bei etwa 80° mit starkem Reagensüberschuß unter Umschütteln gefällt. (Für 0,2 g Alkali-chlorid benötigt man 40 cm³ Reagens.) Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag in einen Glasfiltertiegel filtriert, 3- bis 4mal mit 10%iger Essigsäure ausgewaschen, bei 110° getrocknet und hierauf gewogen. Ist von den schweren Alkalien nur Caesium vorhanden, so kann aus dem Gewicht des Niederschlages die Menge des Caesiums berechnet werden. Ist neben Natrium nur Rubidium anwesend, so wird der Niederschlag durch Glühen zerstört. Dann wird in Wasser aufgenommen, vom Kobaltoxyd abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure abgeraucht und die Summe von Natrium- und Rubidiumchlorid bestimmt. In diesem Gemisch beider Chloride wird dann das Rubidium nach einem geeigneten Verfahren, z. B. als Perchlorat ermittelt. Sind mehrere der schweren Alkalien vorhanden, so werden diese gemeinsam ausgefällt und dann, wie oben beschrieben, weiterbehandelt. Die Trennung erfolgt nach einem der unter Trennungsmethoden angegebenen Verfahren.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Fällung des Alkali-KobaltIII-nitritniederschlages ist nach den Angaben von STRECKER und DIAZ quantitativ. Die direkte Auswägung des Caesium-KobaltIII-nitritniederschlages gibt sehr gute Werte. Auch ist die Übereinstimmung der gefundenen Rubidiumwerte mit den theoretischen Werten sehr gut, wenn das Rubidium nach dem Perchloratverfahren bestimmt wird.

II. Anwendung zu Trennungen. Außer Ammonium-Ionen dürfen sämtliche anderen Ionen in der Lösung vorhanden sein, ohne daß Störungen zu befürchten sind. Deshalb ist diese Methode besonders beliebt zur Abscheidung der drei schweren Alkalien aus irgendwelchen Lösungen, in denen noch viele andere Salze vorhanden sind. Besonders günstig ist auch für die weitere Trennung der so erhaltenen Alkalisalze, daß sie sich leicht in eine Lösung der Chloride überführen lassen (ROBIN).

Literatur.

- FRESENTIUS, L.: Fr. 86, 182 (1931).
 MONTEMARTINI, C. u. G. MATTUCCI: G. 33 II, 189 (1903). — MOSER, L. u. E. RITSCHEL: M. 46, 9 (1925).
 ROBIN, P.: J. Pharm. Chim. [8] 18, 384 (1933).
 STRECKER, W. u. F. O. DIAZ: Fr. 67, 321 (1925/26).

§ 6. Bestimmung des Rubidiums und Caesiums unter Abscheidung mit ZinnIV-chlorid (bzw. ZinnIV-bromid).

2 RbCl · 1 SnCl₄ bzw. 2 RbCl · 1 SnBr₄, Molekulargewicht 502,40 bzw. 680,24.
 2 CsCl · 1 SnCl₄ bzw. 2 CsCl · 1 SnBr₄, „ 597,26 bzw. 775,10.

Allgemeines.

Die Fällung von Caesium als Caesium-ZinnIV-chlorid geht auf eine Angabe von STOLBA zurück. Die Bemerkung, daß das entsprechende Rubidiumsalz in starker Salzsäure löslich sei, wurde bei Nachprüfungen nicht bestätigt. Immerhin ist der Löslichkeitsunterschied der beiden Salze in starker Salzsäure so groß, daß eine

qualitative Trennung der beiden schweren Alkalien darauf aufgebaut werden kann. Über die Löslichkeit der beiden Verbindungen liegen genaue Angaben nicht vor; sie ist in hohem Maße von der Konzentration der Salzsäure abhängig. Ein Vergleich der Löslichkeiten läßt sich aus den von MOSER und RITSCHHEL angegebenen Zahlen über die Empfindlichkeit der Reaktionen ziehen. Zum weiteren Vergleich seien hier dazu noch die Zahlen über die Empfindlichkeit des Nachweises mit ZinnIV-bromid mitgeteilt (MOSER und RITSCHHEL), das LETEUR als Fällungsmittel und als Trennungsmittel vom Kalium empfiehlt. Die restlose Ähnlichkeit mit der Fällung als ZinnIV-chloriddoppelsalz macht eine gesonderte Behandlung dieser Arbeitsweise überflüssig.

Die Molarität einer Lösung, die noch eben einen Niederschlag erkennen ließ, betrug nach Zugabe des Reagenses in bezug auf Rubidium $\frac{1}{31}$, auf Caesium $\frac{1}{364}$ bei Fällung mit ZinnIV-chlorid in starker Salzsäure, in bezug auf Rubidium $\frac{1}{12}$ und auf Caesium $\frac{1}{600}$ bei Fällung mit ZinnIV-bromid in starker Bromwasserstoffsäure.

Nach STRECKER und DIAZ wird die Fällung sowohl des Rubidiums als auch des Caesiums quantitativ, wenn man sie in konzentrierter Salzsäure vornimmt, die mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt worden ist. Das Kalium gibt unter den hierbei einzuhaltenden Bedingungen keine Fällung, der größte Teil des Kaliums fällt bereits beim Zusatz von Alkohol zur konzentrierten salzsauren Lösung als Chlorid aus und wird vorher abfiltriert.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. Die wäßrige konzentrierte Alkalichloridlösung wird mit 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 2 Teilen Äthylalkohol versetzt. Die Chloride von Kalium und Natrium scheiden sich aus, nach längerem Stehenlassen wird filtriert. Man wäscht das Kalium- und Natriumchlorid mit einem Alkohol-Äther-Gemisch, erhitzt die Waschlösung und das Filtrat fast bis zum Sieden und fällt mit einer ebenfalls bis zum Sieden erhitzten Lösung von ZinnIV-chlorid in Alkohol. Nach längerem Stehen (4 Std. nach STRECKER und DIAZ; 12 Std. nach L. FRESSENIUS) wird der Niederschlag in einen Glasfiltertiegel filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet und dann zur Wägung gebracht.

Bemerkungen. I. Genauigkeit. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten ist nach STRECKER und DIAZ recht gut, sie sind immer ein wenig zu niedrig. BURKSER, MILGEWSKAJA und FELDMANN geben das Verfahren als größenordnungsmäßig genau an. O'LEARY und PAPISH betonen, daß das $2 \text{ RbCl} \cdot 1 \text{ SnBr}_4$ bedeutend löslicher sei als das $2 \text{ CsCl} \cdot 1 \text{ SnBr}_4$ und daher für genaue Arbeiten nicht in Frage komme.

II. Anwendung zu Trennungen. Das Verfahren hat in Kombination mit anderen Bestimmungsmethoden vielfach Anwendung zu Trennungen gefunden. In allen Fällen wurde es nur mit geringfügigen Abwandlungen in der beschriebenen Form benutzt. KENNARD und RAMBO benutzten es bei der Extraktion von Rubidium und Caesium aus Lepidolith, STRECKER und DIAZ sowie L. FRESSENIUS zur Trennung von Kalium und Rubidium nach vorheriger Abtrennung des Caesiums, BURKSER, MILGEWSKAJA und BENDERSKAJA zur Bestimmung des Rubidiumgehaltes von Pflanzen.

Literatur.

BURKSER, E. S., W. L. MILGEWSKAJA u. A. S. BENDERSKAJA: Trav. Lab. biogéochim. Acad. Sci. URSS. **2**, 85 (1932); durch C. **104 I**, 3325 (1933). — BURKSER, E., W. L. MILGEWSKAJA u. R. W. FELDMANN: Fr. **80**, 264 (1930).

FRESSENIUS, L.: Fr. **86**, 187 (1931).

KENNARD, T. G. u. A. I. RAMBO: Am. J. Sci. [5] **28**, 102 (1934).

LETEUR: C. r. **113**, 540 (1891).

MOSER, L. u. E. RITSCHHEL: M. **46**, 9 (1925); Fr. **70**, 184 (1927).

O'LEARY, W. J. u. J. PAPISH: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 107 (1934).

STOLBA, F.: Dingl. J. **197**, 336 (1870); **198**, 225 (1870). — STRECKER, W. u. F. O. DIAZ: Fr. **67**, 321 (1925/26).

§ 7. Bestimmung des Rubidiums und Caesiums unter Abscheidung mit Natriumsilicomolybdatlösung.

Allgemeines.

Natriumsilicomolybdatlösung wurde zuerst von PARMENTIER als spezielles Reagens für Caesium angegeben. MOSER und RITSCHEL bezeichnen das Caesiumsilicomolybdat als vollkommen unlöslich in salpetersaurer Lösung, das Rubidiumsals als etwas löslich. Die Löslichkeit in 1 l Wasser wird angegeben mit 0,4 g Caesiumsilicomolybdat und 4,1 g Rubidiumsilicomolybdat. G. JANDER und BUSCH haben festgestellt, daß in 1 l 3 n Salzsäure sich so viel Caesiumsalz — im Grenzfall $\text{Cs}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ — löst wie 0,0032 g Caesiumchlorid entspricht und soviel von dem entsprechenden Rubidiumsals, wie 0,0435 g Rubidiumchlorid äquivalent ist. Die Reaktion wurde von G. JANDER und Mitarbeitern zunächst zur präparativen Gewinnung von Rubidium- und Caesiumsalzen benutzt, gleichzeitig aber auch zur analytischen Bestimmung von Alkalien in den verarbeiteten Salzen. Der Alkalisilicomolybdatniederschlag ist wegen seiner wechselnden Zusammensetzung zur Auswägung nicht brauchbar, die Bestimmung der seltenen Alkalien darin muß nach einem der sonst angegebenen Verfahren erfolgen.

Bestimmungsverfahren.

Arbeitsvorschrift. **Bereitung der sauren Natriumsilicomolybdatlösung.** 60 g festes Natriumhydroxyd werden in 400 cm³ Wasser gelöst. In diese zum Sieden erhitzte und im Sieden erhaltene Lösung werden anteilsweise im Laufe von 10 bis 15 Min. insgesamt 172 g käufliches, ammoniumsalfreies Molybdäntrioxyd eingetragen. Mit dem Hinzusetzen neuer Anteile wird jeweils gewartet, bis sich der vorhergehende Anteil aufgelöst hat. Wenn alles in Lösung gegangen ist, nimmt man den großen Rundkolben, in dem die Operation durchgeführt wird, von der Flamme und gibt 500 cm³ kaltes Wasser zu der Lösung. Unter dauerndem kräftigen Umrühren setzt man rasch in mäßig großen Anteilen 350 cm³ einer etwas verdünnten Salpetersäure [250 cm³ konzentrierte Salpetersäure (D 1,39) werden mit destilliertem Wasser auf 350 cm³ aufgefüllt] hinzu. Hierbei darf keine bemerkenswerte Menge einer bleibenden Fällung entstehen. Unmittelbar nach dem Zusatz der Salpetersäure wird, ebenfalls unter dauerndem und starkem Rühren, die Natriumsilicatlösung zur angesäuerten Molybdatlösung gegeben. Die Natriumsilicatlösung wird bereitet durch Auflösen von 28 g käuflichem, krystallisiertem Natriumsilicat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) in 125 cm³ 2 n Natronlauge. Auch diese Lösung muß vor dem Zugeben 10 bis 15 Min. im Kochen erhalten werden. Die sich ergebende Reagenslösung ist intensiv gelb und wird auf dem Wasserbad auf ein Volumen von 700 bis 800 cm³ eingedampft. Der sich hin und wieder abscheidende, geringe Niederschlag wird auf einem Faltenfilter gesammelt.

Durchführung der Bestimmung. Das zu untersuchende Salz wird in einer möglichst geringen Menge 3 n Salzsäure gelöst und die Lösung mit überschüssiger Natriumsilicomolybdatlösung versetzt. Die Fällung geschieht am besten bei 65°. Nach dem Erkalten und Absetzen filtrierte man durch einen engporigen Glasfiltertiegel, wäscht den Niederschlag mit Salzsäure und trocknet ihn im Exsiccator. Dann wird ein aliquoter Teil des Niederschlages in ein Schiffchen eingewogen und im trockenen Chlorwasserstoffstrom bei 450 bis 500° zersetzt. Der Rückstand, aus Alkalichlorid und Siliciumdioxid bestehend, kann mit Wasser ausgezogen werden. Der wäßrige Auszug enthält nur die Alkalichloride. Diese können darin am einfachsten durch Eindampfen und Wägen bestimmt werden, wenn nur eines der schweren Alkalien vorhanden ist. Wenn aber zwei derselben vorliegen, kann durch Chloridbestimmung die Zusammensetzung des Niederschlages indirekt ermittelt werden. Das Kalium geht nur dann in den Niederschlag mit ein, wenn es in sehr großem Überschuß vorliegt (10- bis 100fache Menge von Rubidium).

Der Silicomolybdatniederschlag kann auch durch Kochen mit Bariumhydroxydlösung zersetzt werden. Nach dem Zersetzen, das durch etwa $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen erreicht wird, und nach dem Abkühlen wird vom Bariummolybdat abfiltriert. Das restliche Barium wird aus dem heißen Filtrat durch Einleiten von Kohlendioxyd unter Kochen ausgefällt; dann filtriert man das Bariumcarbonat ab und dampft das Filtrat ein. Die Alkalichloride werden auch auf diesem Wege sehr rein erhalten.

Bemerkungen. Bei quantitativen Analysen ist die oben angegebene Löslichkeit der Niederschläge zu berücksichtigen. Die Methode liefert dann, insbesondere wenn es sich um geringe Mengen der seltenen Alkalien handelt, gute Werte. Eine Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung von Rubidium neben Kalium in Pflanzen beschreiben BLANCK, GIESECKE und HEUKESHOVEN.

Literatur.

- BLANCK, E., F. GIESECKE u. W. HEUKESHOVEN: J. Landwirtsch. 81, 217 (1933).
 JANDER, G. u. F. BUSCH: Z. anorg. Ch. 187, 165 (1930) u. 194, 38 (1930). — JANDER, G. u. H. FABER: Z. anorg. Ch. 179, 321 (1929).
 MOSER, L. u. E. RITSCHHEL: M. 46, 19 (1925).
 PARMENTIER, F.: C. r. 94, 213 (1882).

§ 8. Sonstige Verfahren zur Bestimmung von Rubidium und Caesium.

Im folgenden sollen noch einige weitere Bestimmungsmethoden für Rubidium und Caesium kurz erwähnt werden, die aus den verschiedensten Gründen keine größere Bedeutung erlangt haben.

1. Kalium, Rubidium und Caesium können nach Angabe von YAJNIK und TANDON als Zirkonsulfatdoppelsalze aus den Lösungen der Sulfate gefällt werden. Die neutrale Lösung der Sulfate wird mit gesättigter Zirkonsulfatlösung geschüttelt und dann 2 bis 3 Min. stehen gelassen. Der Niederschlag wird zuerst mit wenig kaltem Wasser, hierauf mit 5%igem Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Niederschläge haben die Zusammensetzung $\text{Rb}_2\text{Zr}_2\text{O}_9(\text{SO}_4)_2$ bzw. $\text{Cs}_2\text{Zr}_2\text{O}_9(\text{SO}_4)_2$. Nach REED und WITTHROW allerdings ist das Kalium allein als Zirkondoppelsalz fällbar.

2. Die Trennung von Kalium, Rubidium und Caesium über die Bitartrate hat zuerst BUNSEN angewendet. MOSER und RITSCHHEL lehnen die Bestimmung wegen der zu großen Löslichkeit der Niederschläge als ungeeignet ab. Nach ihrer Angabe lösen sich bei 20° in 1 l Wasser 71,13 g $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 8,523 g $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 5,415 g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

3. Die Alaune von Kalium, Rubidium und Caesium sind häufig zur präparativen Reindarstellung der drei Alkalien verwendet worden. Infolge ihrer günstigen Löslichkeitsverhältnisse lassen sich die einzelnen Alaune durch fraktionierte Krystallisation schließlich rein gewinnen (REDTENBACHER; FEIT und KUBLERSCHKY). BROWNING und SPENCER benutzen sie auch zur analytischen Trennung von Rubidium und Caesium. Da die Methode für eine direkte quantitative Bestimmung nicht in Frage kommt, braucht nicht näher darauf eingegangen zu werden.

4. Nach MOSER und RITSCHHEL bilden Kalium, Rubidium und Caesium sehr schwer lösliche Phosphorwolframate. Die Untersuchungen der genannten Autoren haben ergeben, daß die Phosphorwolframate wegen ihrer ungleichmäßigen Zusammensetzung als Wägungsformen nicht in Betracht kommen, daß man sie aber wegen ihrer geringen Löslichkeit sehr wohl zur Abscheidung der drei Alkalien benutzen kann.

5. Nach MOSER und RITSCHHEL kann man analog der entsprechenden Kaliumbestimmung auch für Rubidium und Caesium die Abscheidung als Pikrate zur quantitativen Bestimmung heranziehen. Über Einzelheiten ist nichts Genaueres mitgeteilt, es sei daher auf K, § 8 verwiesen. Die Löslichkeit der drei Pikrate ist nach den Untersuchungen von MOSER und RITSCHHEL ungefähr gleich.

6. Die den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure ähnlichen Doppelsalze des Rubidiums und des Caesiums mit Bleitetrachlorid, $\text{Rb}_2[\text{PbCl}_6]$ und $\text{Cs}_2[\text{PbCl}_6]$, werden von WELLS zur Bestimmung von Rubidium und Caesium vorgeschlagen. Die Fällung wird in starker Salzsäure mit überschüssigem Bleitetrachlorid vorgenommen. BURKSER, RUTKOWSKAJA-MILGEWSKAJA und BAUMAN haben die Ausfällung von Rubidium und Caesium mit Bleitetrachlorid bei der Gewinnung von Rubidium- und Caesiumsalzen aus Lepidolith angewendet.

7. Zur Bestimmung des Caesiums wird von TANANAJEW und HARMASCH die Ausfällung mit Kaliumwismutjodid vorgeschlagen. Eine vollständige Abscheidung ist nur aus konzentrierter Lösung mit konzentriertem Reagens zu erreichen. Nach FELDMANN sind auch bei sorgfältigem Arbeiten die nach dieser Methode erhaltenen Werte um 0,8% zu niedrig.

8. Calcium-EisenII-cyanid und Magnesium-EisenII-cyanid bilden sehr schwer lösliche Komplexsalze mit Kalium, Rubidium und Caesium (DE RADA und GASPAR y ARNAL; MURMANN). Nach O'LEARY und PAPISH haben diese eine unbestimmte Zusammensetzung und verlangen zur Ausfällung einen Überschuß an Alkalien. Infolgedessen und wegen des stark komplexen Charakters und ihrer schweren Zersetzlichkeit ist das Arbeiten mit ihnen sehr schwierig.

9. In ganz speziellen Fällen läßt sich das Verhalten des Rubidiumchlorides in Magnesiumchlorid enthaltenden Lösungen zu einer Anreicherung des Rubidiums benutzen. Bei der Bestimmung des Rubidiums in den Carnalliten der deutschen Kalisalzagerstätten ließ sich das Rubidium durch systematische Zersetzung dieses Carnallites, der etwa 0,02% Rubidiumchlorid enthält, nach 4maligem Zersetzen auf etwa 0,54% anreichern. Weder im abgespaltenen Kaliumchlorid noch in der magnesiumchloridreichen Mutterlauge gehen nachweisbare Mengen an Rubidium verloren (D'ANS und BUSCH). Das so in dem Salz angereicherte Rubidium läßt sich dann nach einem der bekannten Verfahren bestimmen.

10. Über die indirekte Bestimmung von Rubidium und Caesium nebeneinander oder über die eines der beiden neben Kalium ist bei der Behandlung der einzelnen Verfahren schon das Wesentliche gesagt worden. Im allgemeinen kommen für diese Bestimmungen Gemische der Chloride in Frage. Man bringt die Chloride zur Wägung und errechnet aus der Summe der Chloride und dem nach irgendeiner Methode bestimmten Chlorgehalt den Anteil der einzelnen Komponenten. Es sei hier nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß das Verfahren nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten genaue Werte ergibt, und daß am besten spektralanalytisch geprüft werden muß, ob auch wirklich nur zwei zu bestimmende Kationen vorhanden sind.

Literatur.

- D'ANS, J. u. F. BUSCH: Z. anorg. Ch. **232**, 359 (1937).
 BROWNING, P. E. u. S. R. SPENCER: Am. J. Sci. **4**, 42, 279 (1916). — BUNSEN, R.: A. **125**, 368 (1863); Jbr. **1863**, 188. — BURKSER, E. S., W. L. RUTKOWSKAJA-MILGEWSKAJA u. A. M. BAUMAN: Russ. P. **24393** (1931); durch C. **103** II, 1953 (1932).
 FEIT, W. u. K. KUBIERSCHKY: Ch. Z. **16**, 335 (1892). — FELDMANN, R. W.: Fr. **102**, 102 (1935).
 MOSER, L. u. E. RITSCHEL: M. **46**, 14 (1925). — MURMANN, E.: Öst. Ch. Z. **26**, 140 (1923); **28**, 42 (1925).
 RADA, F. DIAZ DE u. T. GASPAR y ARNAL: An. Españ. **24**, 150 (1926). — REDTENBACHER, J.: J. pr. **94**, 442 (1865). — REED, R. D. u. J. R. WITTHROW: Am. Soc. **51**, 1062 (1929).
 TANANAJEW, N. A. u. E. P. HARMASCH: Fr. **89**, 256 (1932).
 WELLS, H. L.: Z. anorg. Ch. **4**, 335 (1893).
 YAJNIK, N. A. u. G. L. TANDON: J. Indian. chem. Soc. **7**, 287 (1930).

§ 9. Abscheidung des Rubidiums und Caesiums mit 1-Phosphor-9-Molybdänsäure.

Die Fällung mittels 1-Phosphor-9-Molybdänsäure wird von O'LEARY und PAPISH als Trennungsmethode des Caesiums und Rubidiums vom Kalium angegeben. Die dabei ausfallenden Niederschläge haben keine einheitliche Zusammensetzung und kommen daher als Wägungsform nicht in Frage. Kalium bildet keine entsprechende schwer lösliche Verbindung.

Arbeitsvorschrift. Fällungsmittel. Die käufliche 1-Phosphor-12-Molybdänsäure wird unter Umrühren auf 300 bis 350° erhitzt, wobei Überhitzungen zu vermeiden sind. Man läßt sie bei dieser Temperatur stehen, bis die gesamte Säure sich von Orange in Grün umgefärbt hat. Diese wird mit Wasser extrahiert und die grüne Lösung mit wenig Bromwasser oxydiert. Bei langsamem Eindampfen scheiden sich dann die kurzen, gedrungenen, gelben Prismen der 1-Phosphor-9-Molybdänsäure aus. Dieser Weg schließt einen Überschuß von Phosphorsäure aus, der bei Anwesenheit im Reagens die Fällung der Alkaliphosphormolybdate verzögern würde.

Abscheidung. Es wird eine Probe benutzt, die nicht mehr als 0,08 g Rubidiumchlorid (Caesiumchlorid) und nicht mehr als 1 g Kaliumchlorid enthält. Sie wird in 100 cm³ Salpetersäure (1 : 3) gelöst, langsam zum Kochen erhitzt und mit 1-Phosphor-9-Molybdänsäure behandelt, bis die Fällung vollständig ist. Es sind dabei dieselben Vorsichtsmaßnahmen zu beachten wie bei der entsprechenden Fällung des Ammoniums. Wenn der gelbe Niederschlag von der Zusammensetzung [(RbCs)₃PO₄ · 9 MoO₃ · 7 H₂O] sich abgesetzt hat, wird er in einen Filtertiegel filtriert und mit 1%iger Natriumnitratlösung gewaschen. Das Filtrat enthält alles Kalium, das nach einer der im Kapitel Kalium erwähnten Methoden bestimmt werden kann. Der Niederschlag wird dann in einer möglichst geringen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, die entstehende Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, zum Kochen erhitzt und schwach mit Salpetersäure angesäuert. Diese Operation genügt gewöhnlich, um alles Molybdän als Sulfid zu fällen. Die Lösung mit der Suspension wird dann gekocht, um den Niederschlag zu koagulieren. Dann wird filtriert und gewaschen. Die Entfernung des Molybdäns ist wesentlich, da anderenfalls unlösliche Rubidium- und Caesiummolybdate wieder ausfallen und bei der Trennung der beiden Alkalien stören würden. Die Fällung des Molybdäns als Sulfid erscheint

für diese Zwecke am vorteilhaftesten. Falls etwas Molybdän reduziert und nicht ausgefällt worden ist, kann es im Filtrat leicht durch Kochen mit wenig Bromwasser oxydiert werden. Nach dem Abkühlen wird dann wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Literatur.

O'LEARY, W. J. u. I. PAPISH: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 107 (1934).

§ 10. Abscheidung des Caesiums mit AntimonIII-chlorid.

Allgemeines.

Die zuerst von GODEFFROY vorgeschlagene Methode, durch Fällern mit AntimonIII-chlorid in salzsaurer Lösung das Caesium als unlösliches Caesiumantimonchlorid abzuscheiden, kommt zunächst nur als Nachweis in Frage. Die Fällung ist weder vollständig, noch ist der Niederschlag einheitlich. Durch Lösen des Caesium enthaltenden Salzes in Eisessig und Fällern mittels einer gesättigten Lösung von 3wertigem Antimon in Eisessig gelingt es aber, die Ausfällung quantitativ zu gestalten. Das Caesiumsalz muß dabei als Chlorid vorliegen. Bei Anwesenheit von Rubidium fällt dieses seiner Konzentration entsprechend mit aus (STRECKER und DIAZ). Durch Zugabe von Natriumchlorid oder EisenIII-chlorid zur Caesium enthaltenden Lösung wird erreicht, daß das Rubidium nicht mit in den Niederschlag geht. Diese Methode gestattet also eine quantitative Trennung des Caesiums vom Kalium und Rubidium. Da der Niederschlag nicht einheitlich ist, muß das Caesium darin nach der Entfernung des Antimons und des Eisens nach einem der in § 1 bis § 5 aufgeführten Verfahren bestimmt werden.

Arbeitsvorschrift. Nach L. FRESENIUS wird folgendermaßen gearbeitet: Die Chloride von Kalium, Rubidium und Caesium werden zusammen mit der gleichen Menge EisenIII-chlorid in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe von 50 cm³ Eisessig für je 1 g der zu untersuchenden Chloride wird fast bis zum Sieden erhitzt und mit 1 cm³ einer 40%igen Lösung von AntimonIII-chlorid in Eisessig gefällt. Man läßt 1 Std. auf dem Wasserbad und 12 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Der Niederschlag von Caesium-AntimonIII-chlorid wird in einen Glasfiltertiegel filtriert, mit einer 5%igen Lösung von AntimonIII-chlorid in Eisessig gewaschen und in heißem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Aus der Lösung wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Filtrieren das Caesium nach einer der in § 1 bis § 5 angeführten Methoden bestimmt.

Nach STRECKER und DIAZ kann man das Caesium in der Lösung des Caesium-AntimonIII-chloridniederschlags auch direkt als Perchlorat ermitteln, die Anwesenheit des Antimons soll die Bestimmung nicht stören.

Im Filtrat vom Caesium-AntimonIII-chlorid können Kalium und Rubidium nach einem der geeigneten Verfahren getrennt bzw. bestimmt werden.

Bemerkungen. Das Verfahren ist verhältnismäßig genau, die Werte liegen aber immer etwas zu hoch. BURKSER, RUTKOWSKAJA-MILGEWSKAJA und BAUMAN, ebenso KENNARD und RAMBO haben das Verfahren benutzt bei der Gewinnung von Rubidium- und Caesiumsalzen aus Lepidolith. MOSER und RITSCHEL haben die Empfindlichkeit dieser Reaktion in wäßriger konzentrierter Salzsäure untersucht; wie schon unter „Allgemeines“ mitgeteilt, ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion in wäßriger konzentrierter Salzsäure aber für analytische Arbeiten nicht groß genug.

Literatur.

BURKSER, E. S., W. L. RUTKOWSKAJA-MILGEWSKAJA u. A. M. BAUMAN: Russ. P. 24393 (1931); durch C. 103 II, 1953 (1932).

FRESENIUS, L.: Fr. 86, 182 (1931).

GODEFFROY, R.: B. 7, 375 (1874).

KENNARD, T. G. u. A. I. RAMBO: Am. J. Sci. [5] 28, 102 (1934).

MOSER, L. u. E. RITSCHEL: M. 46, 9 (1925); Fr. 70, 188 (1927).

STRECKER, W. u. F. O. DIAZ: Fr. 67, 321 (1925/26).

§ 11. Abscheidung des Caesiums mit 1-Kiesel-12-Wolframsäure.

Allgemeines.

Nach O'LEARY und PAPISH wird Caesium in 6 n Salzsäure durch Kieselwolframsäure quantitativ gefällt, Rubidium dagegen nicht. Das Caesiumsilicowolframat ist hygroskopisch und neigt zur Bildung von verschiedenen Hydraten, es kommt daher als Wägungsform nicht in Frage. Zur Bestimmung des Caesiums muß der Niederschlag zerstört werden. Nach Entfernung des Wolframs wird das Caesium im Filtrat nach einer dazu geeigneten Methode bestimmt.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung der Chloride, die sorgfältig von Salpetersäure befreit sein muß, wird auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit 50 bis 70 cm³ 6 n Salzsäure aufgenommen. Zu der kalten Lösung gibt man eine Lösung von 0,5 bis 1 g Kieselwolframsäure in wenig Wasser. Nach 12 Std. wird der Niederschlag in einen Filtertiegel filtriert und mit 6 n Salzsäure gewaschen. Der Caesium enthaltende Niederschlag wird in einem möglichst geringen Überschuß von Natronlauge gelöst; die Lösung wird auf 200 cm³ verdünnt und in der Kälte mit einer 10%igen QuecksilberI-nitratlösung bis zur völligen Ausfällung der Kieselwolframsäure versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 1%iger QuecksilberI-nitratlösung gewaschen. Filtrat und Waschwasser oxydiert man mit Königswasser und bestimmt das Caesium nach § 4. QuecksilberII-nitrat stört dabei nicht.

Im Filtrat des Caesiumsilicowolframatniederschlags wird das Rubidium ebenfalls als Chloroplatinat nach § 4 bestimmt. Bei dieser Fällung stört die Kieselwolframsäure nicht, wenn schon beim Eindampfen etwas Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben wird.

O'LEARY und PAPISH geben die Genauigkeit dieses Verfahren mit $\pm 2\%$ an.

Literatur.

O'LEARY, W. J. u. J. PAPISH: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 109 (1934).

§ 12. Physikalisch-chemische Verfahren.

1. Elektroanalytische Bestimmung.

Analog dem Lithium, Natrium und Kalium lassen sich auch Rubidium und Caesium durch Elektrolyse in einer modifizierten HILDEBRAND-Zelle nach GOLDBAUM und SMITH bestimmen. Näheres darüber und auch über die entsprechenden Trennungen s. Li, § 6, Na, § 8 und K, § 13.

2. Spektralanalytische Bestimmung.

a) Flammenspektroskopische Methode. Rubidium und Caesium gehören zu den Elementen, die sich mittels Flammenspektrums sehr genau bestimmen lassen. Über die Verfahrenstechnik, die sich im allgemeinen sehr eng an die Arbeitsweise beim Kalium anlehnt, sollen hier nur einige spezielle Angaben gemacht werden, im übrigen sei auf K, § 14, S. 248 ff., verwiesen.

Über ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Rubidium neben viel Kalium berichtet WILKE-DÖRFURT. Er benutzt einen Brenner mit elektrischer Zerstäubung und vergleicht die Intensität der Rubidiumlinien mit derjenigen der Rubidiumlinien von Lösungen bekannten Gehaltes. Eine genauere Arbeitsweise gibt LUNDEGÅRDH an. Zur Bestimmung benutzt er für Rubidium die Linie von der Wellenlänge 4215,6 Å und für Caesium die Linien $\lambda = 4555,3$ Å und $\lambda = 4593,2$ Å. Als praktische Empfindlichkeit gibt LUNDEGÅRDH an, daß mindestens 0,8 mg Caesium und 0,5 mg Rubidium vorhanden sein müssen.

In die Flamme gelangt von dieser Substanzmenge etwa $\frac{1}{90}$. Nach WAIBEL läßt sich unter Benutzung besonderer Hilfsmittel die Bestimmung schon mit diesen Mengen direkt ausführen. Nach LUNDEGÄRDH wird die Rubidiumlinie durch Calcium gestört, eine Verkleinerung des Spaltes kann aber diesem Übelstand abhelfen. Die von JANSEN, HEYES und RICHTER vorgeschlagene Abänderung der LUNDEGÄRDHSchen Bestimmungsmethode durch direkte Photometrierung läßt sich genau wie beim Kalium auch beim Rubidium und Caesium anwenden.

b) Funkenspektroskopische Methode. Die Anwendung der funkenspektroskopischen Bestimmung auf Caesium und Rubidium beschreiben L. FRESSENIUS und DICK. Sie benutzen einen Spektrographen von ZEISS für Chemiker. Die genannten Autoren stellen fest, daß für Rubidium und Caesium nur je eine einigermaßen empfindliche Linie für die Auswertung in Frage kommt, und zwar für Rubidium $\lambda = 4201,8 \text{ \AA}$ und für Caesium $\lambda = 4555,3 \text{ \AA}$. Bei einem Gehalt der Lösungen an Rubidium und Caesium von etwa 0,04% sind die Intensitätsunterschiede deutlich erkennbar zu machen. Die Auswertung erfolgte durch Vergleich mit Spektren von Standardlösungen, die auf dieselbe Platte photographiert worden waren. Weitere Anwendungen des Funkenspektrums zur Bestimmung von Rubidium und Caesium beschreiben DE GRAMONT sowie IWAMURA.

LUNDEGÄRDH beobachtet unter den von ihm benutzten Versuchsbedingungen bei 0,01 molaren Lösungen keine meßbaren Rubidium- bzw. Caesiumlinien. Er empfiehlt daher zur spektroskopischen Bestimmung der beiden seltenen Alkalien die Flammenmethode.

c) Bogenspektroskopische Methode. Nach TOLMATSCHEW lassen sich zum spektralanalytischen Nachweis von Rubidium in Mineralien die ultraroten Linien $\lambda = 7800,3 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7947,6 \text{ \AA}$, zum Nachweis von Caesium $\lambda = 8521,1 \text{ \AA}$ und $\lambda = 8943,6 \text{ \AA}$ benutzen, wenn diese Mineralien im elektrischen Lichtbogen verdampft werden. Für genauere quantitative Bestimmungen müssen die Alkalimetalle aus den Mineralien als Chloride isoliert werden. Nach GOLDSCHMIDT, BAUER und WITTE werden die Rubidium und Caesium enthaltenden Mineralien mit der gleichen Gewichtsmenge von reinem Natriumchlorid vermischt und im Kohlelichtbogen verdampft. Die Bestimmungen erfolgen durch Absolutmessungen der Intensität der oben angeführten ultraroten Linien. Zum Vergleich wurden geeichte Standardlösungen herangezogen.

d) Röntgenspektroskopische Methode. Nach HEVESY und BÖHM läßt sich auch die röntgenspektroskopische Analyse für die Bestimmung von Rubidium und Caesium mit Erfolg anwenden. Für Rubidium eignet sich gut die Linie $K \alpha_1$ ($\lambda = 924 \text{ X}^*$), als Vergleichslinie die Bromlinie $K \beta_1$ ($\lambda = 938 \text{ X}$). Für Caesium eignet sich die Linie $L \alpha_1$ von der Wellenlänge 2886 X, als Vergleichslinie die Tellurlinie $L \beta_2$ ($\lambda = 2876 \text{ X}$).

Literatur.

- FRESSENIUS, L. und W. DICK: Fr. 86, 182 (1931).
 GOLDBAUM, J. S. u. E. F. SMITH: Am. Soc. 30, 1705 (1908). — GOLDSCHMIDT, V. M., H. BAUER u. H. WITTE: Nachr. Götting. Ges. 1, 39 (1934). — GRAMONT, A. DE: C. r. 171, 1106 (1920).
 HEVESY, G. v. u. J. BÖHM: Z. anorg. Ch. 164, 77 (1927).
 IWAMURA, A.: Mem. Sci. Kyoto Univ. A 15, 355 (1932); durch C. 104 I, 2844 (1933) u. Chem. Abstr. 27, 1293 (1933).
 JANSEN, W. H., J. HEYES u. C. RICHTER: Ph. Ch. A 171, 268 (1934); 174, 291 (1935).
 LUNDEGÄRDH, H.: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena 1929.
 TOLMATSCHEW, J. N.: C. r. Acad. URSS. 1, 464 (1934); durch C. 106 I, 1742 (1935).
 WAIBEL, F.: Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern 14, Heft 2, 32 (1935). — WILKE-DÖRFURT, E.: Z. anorg. Ch. 75, 132 (1912).

* $1 \text{ X (Einheit)} = 10^{-11} \text{ cm} = 10^{-3} \text{ \AA}$.

Trennungsmethoden.

Allgemeines.

Die Trennung des Rubidiums und des Caesiums von allen Ionen außer von den Alkalien ist nach mehreren Verfahren möglich. Wie schon in den betreffenden Abschnitten vermerkt worden ist, stören bei der Bestimmung dieser beiden Elemente als Perchlorate, als Platinchloriddoppelsalze und als KobaltIII-nitritkomplexsalze fast alle anderen Elemente nicht. Diese Verfahren sind ebenso auch geeignet zur Trennung der schweren Alkalien von Natrium und Lithium.

Falls, wie üblich, vor der Abscheidung der Alkalien aus einem Salzgemisch das Magnesium bestimmt werden soll, ist zu beachten, daß dieses nicht als Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden darf, da auch Caesium und Rubidium schwer lösliche Magnesiumphosphate bilden. Es ist in solchen Fällen, wie beim Lithium S. 12 erwähnt, die Abscheidung des Magnesiums nach SCHAFFGOTSCH vorzunehmen.

Die Trennung der drei schweren Alkalien voneinander gestaltet sich recht schwierig. Es sind in der Literatur verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, von denen drei neuere hier ausführlich mitgeteilt werden sollen. Mit geringen Abwandlungen dürften sie in allen Fällen anwendbar sein.

Trennungsverfahren.

1. Methode von STRECKER und DIAZ.

Das Gemisch der drei Chloride wird in der eben erforderlichen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Hauptmenge des Kaliums fällt hierbei aus, wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und, nach dem Trocknen bei 110°, gewogen. Aus dem Filtrat werden Rubidium und Caesium in der Siedehitze mit ZinnIV-chlorid (s. § 6, S. 394) zusammen abgeschieden; aus dem Filtrat dieses Niederschlages wird der Rest des Kaliums als Perchlorat gefällt. Der Rubidium und Caesium enthaltende Niederschlag wird in Weinsäure gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und die Weinsäure durch Glühen zerstört; dann bringt man den Rubidium und Caesium enthaltenden Rückstand in Lösung und raucht mit Salzsäure ab.

Das Gemisch der beiden Chloride wird mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumchlorid oder besser EisenIII-chlorid in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe von etwa 50 cm³ Eisessig je Gramm des zu analysierenden Gemisches wird die Lösung fast bis zum Sieden erhitzt und mit einer gesättigten Lösung von AntimonIII-chlorid in Eisessig gefällt. Je nach der vorhandenen Caesiumchloridmenge fällt gleich oder nach dem Erkalten das Caesiumkomplexsalz aus. Die fertige Fällung wird 1 Std. auf dem Wasserbad und danach 12 Std. in der Kälte stehen gelassen.

Der Niederschlag wird in einen Glastiegel abfiltriert und mit einer 5- bis 10%igen Lösung von AntimonIII-chlorid in Eisessig gewaschen. Dann wird der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und das Caesium als Perchlorat bestimmt (§ 3, S. 390). Die Anwesenheit des Antimons beeinträchtigt diese Fällung nicht, dagegen muß berücksichtigt werden, daß das Komplexsalz bei der Verwendung von Natriumchlorid bei der Fällung Natrium enthält, das aber wegen seiner geringen Menge bei vorsichtigem Arbeiten nicht stört.

Das Filtrat wird eingedampft und in ihm das Antimon nach dem Verdünnen mit Wasser als Sulfid ausgefällt. Die abfiltrierte Lösung wird wiederum eingedampft und das Rubidium von Natrium als Perchlorat abgetrennt und als solches gewogen (§ 3, S. 390)*.

* Eine sehr ähnliche Arbeitsweise wenden L. FRESSENIUS und FROMMES an.

2. Methode von WELLS und STEVENS.

Analog dem vorigen Verfahren schlagen WELLS und STEVENS vor, die Abtrennung des Kaliumchlorides aus dem Gemisch der Chloride durch alkoholische Salzsäure vorzunehmen. Die Methode benutzt die Löslichkeitsunterschiede der Chloride dieser drei Alkalien. Die Untersuchungen der genannten Autoren über die Löslichkeitsverhältnisse zeitigten nachstehendes Ergebnis:

Lösungsmittel	Löslichkeit in Grammen		
	KCl	RbCl	CsCl
10 cm ³ Wasser	3,08	7,28	12,7
10 cm ³ Gemisch aus 1 Raumteil konzentrierter Salzsäure und 2 Raumteilen absolutem Alkohol	0,0031	0,021	0,31
4 cm ³ Wasser und 10 cm ³ Alkohol, beide mit Salzsäure gesättigt	0,0006	0,0027	0,024

Die Arbeitsweise ist folgende: Das Chloridgemisch, wie es z. B. aus der Platinchloridfällung (§ 4, S. 392) erhalten wird, im angeführten Beispiel etwa 0,1 g, wird zur Trockne verdampft. Nach dem Abkühlen gibt man 0,4 cm³ Wasser hinzu, erwärmt wieder, kühlt ab und sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff. Dann setzt man 10 cm³ mit Salzsäure gesättigten Alkohol zu, filtriert durch einen engporigen Glasfiltertiegel und wäscht mit 2 cm³ einer Mischung von absolutem Alkohol und Äther. Filtrat und Waschwasser werden verdampft. Falls der Rückstand nicht mehr als 0,6 mg beträgt, sind Rubidium und Caesium überhaupt nicht anwesend.

Ist mehr Rückstand vorhanden, so wird das Caesium auf folgende Weise vom Rubidium getrennt: Zu den trockenen Alkalichloriden gibt man 0,1 cm³ einer 0,5%igen Ammoniumsulfatlösung und löst alle Alkalichloride darin unter Umrühren auf. Zu der Lösung fügt man aus einer Bürette tropfenweise 5 cm³ einer Lösung hinzu, die durch Auflösen von 1 g Ammoniumsulfat in 20 cm³ Wasser und Zugabe von 100 cm³ 95%igem Alkohol erhalten worden ist. Der Überschuss an Ammoniumsulfat muß abfiltriert werden; die Lösung enthält dann etwa 0,54 g Ammoniumsulfat in 100 cm³. Der Zusatz der Lösung muß langsam erfolgen, damit die Sulfate von Kalium und Rubidium grob krystallinisch ausfallen. Dann wird nach 1/2stündigem Stehenlassen durch einen Asbesttiegel abfiltriert; Niederschlag, Becherglas und Tiegel werden 3mal mit je 0,5 cm³ einer Waschflüssigkeit gewaschen, die wie die alkoholische Ammoniumsulfatlösung, aber unter weiterem Zusatz von 0,16 g Ammoniumchlorid je 100 cm³ Lösungsmittel, bereitet worden ist.

Filtrat und Waschwasser, die das Caesium enthalten, werden in einem gewogenen Platintiegel aufgefangen und unter Zusatz von Ammoniumsulfat eingedampft. Bei beginnendem Auskrystallisieren werden einige Tropfen Alkohol zugegeben. Dann wird unter Berücksichtigung der in § 1, S. 388, angegebenen Vorsichtsmaßnahmen geglüht.

Der auf dem Filter gesammelte, rubidiumhaltige Niederschlag wird in Wasser gelöst; die Lösung wird in einem gewogenen Platintiegel eingedampft und Rubidium als Sulfat bestimmt.

Bemerkungen. Bei diesem Verfahren muß darauf geachtet werden, daß das Lithium vorher sorgfältig entfernt wird. Zur quantitativen Trennung des Rubidiums vom Kalium ist 3malige Extraktion erforderlich; zur Trennung des Caesiums vom Kalium genügt 2malige Extraktion der Chloride. Bei der Trennung von Rubidium und Caesium gehen häufig Spuren Caesium mit in den Rubidiumsulfatniederschlag. Die Genauigkeit ist nach den Beleganalysen sehr groß.

3. Methode von O'LEARY und PAPISH.

Einen ganz anderen Weg schlagen O'LEARY und PAPISH zur Bestimmung von Kalium, Rubidium und Caesium nebeneinander vor. Ein Salzgemisch, das etwa

0,08 g Rubidiumchlorid und nicht mehr als etwa 1 g Kaliumchlorid enthält, wird in 100 cm³ Salpetersäure (1 : 3) gelöst; die Lösung wird langsam zum Kochen erhitzt und mit 1-Phosphor-9-Molybdänsäure versetzt, bis die Fällung vollständig ist (§ 9, S. 398). Wenn der gelbe Niederschlag [(RbCs)₃PO₄ · 9 MoO₃ · 7 H₂O] sich abgesetzt hat, wird durch einen Filtertiegel filtriert und mit 1%iger Natriumnitratlösung gewaschen. Das Filtrat enthält alles Kalium, das nach einer der im Kapitel Kalium beschriebenen Methoden bestimmt werden kann. Der Niederschlag wird in einer möglichst geringen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, die entstehende Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, zum Kochen erhitzt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Dies genügt gewöhnlich, um alles Molybdän als Sulfid zu fällen (§ 9, S. 398). Im Filtrat vom Molybdänsulfid kann das Caesium mittels Kieselwolframsäure bestimmt werden; wegen der Anwesenheit des Phosphat-Ions ist es aber besser, zunächst die Alkalien mit Platinchlorwasserstoffsäure zu fällen. Das Filtrat wird zu diesem Zweck auf 20 cm³ eingedampft und nach Zugabe von 60 cm³ Alkohol mit einem geringen Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure und unter Zugabe von einigen Kubikzentimetern Äther gefällt. Der so erhaltene Niederschlag enthält immer noch ein wenig Natriumphosphat. Nach dem Waschen mit 80%igem Alkohol wird er mit 1 bis 2 Tropfen Hydrazinsulfat reduziert. Wenn die heftige Gasentwicklung aufgehört hat, saugt man von dem abgeschiedenen Platin ab und wäscht die Alkalichloride aus. Den Überschuß an Hydrazinsulfat zerstört man dann durch vorsichtiges Aufkochen mit Königswasser, dampft die Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf ein kleines Volumen ein, um die Salpetersäure restlos zu entfernen, und nimmt den Rückstand in 50 bis 70 cm³ 6 n Salzsäure auf. In dieser Lösung wird das Caesium mittels Kieselwolframsäure nach § 11, S. 400, gefällt und bestimmt. Im Filtrat befindet sich das gesamte Rubidium, das ebenfalls nach der in § 11 angegebenen Methode ermittelt wird.

4. Verschiedene Methoden.

Von anderen zur Trennung der drei Alkalien vorgeschlagenen Verfahren seien hier noch folgende genannt:

Die Trennung der drei Alkalien unter Verwendung der Fällung mit Platinchlorwasserstoffsäure ist bereits in § 4, S. 392, erwähnt.

Die Trennung des Rubidiums und Caesiums vom Kalium mittels Natriumwismutnitrites nach NOYES und BRAY verlangt die Überführung der drei Alkalien in die Nitrite und soll nach O'LEARY und PAPISH nicht quantitativ sein.

Außer diesen hier angeführten Verfahren werden in der Literatur noch einige Trennungsmöglichkeiten genannt, die aber mehr qualitativen Charakter tragen und deshalb hier nicht eingehender besprochen werden sollen.

Literatur.

- FRESENIUS, L. u. M. FROMMES: Fr. 86, 184 (1931).
NOYES, A. A. u. W. C. BRAY: A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, S. 249, 260. New York 1927.
O'LEARY, W. J. u. J. PAPISH: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 107 (1934).
STRECKER, W. u. F. O. DIAZ: Fr. 67, 326 (1925/26).
WELLS, R. C. u. R. E. STEVENS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 6, 439 (1934).