

dient. Der Begriff der „Bleichung“ muß also weiter gefaßt werden.

Die Auflösung inkrustierenden Lignins gelingt auf oxydativem Wege unvollkommen und schlecht, dagegen durch Substitution oder Addition von Chlor leicht. Auf dieser Reaktion beruhen auch die „Aufschlußverfahren“, die sich des elementaren Chlors bedienen<sup>13)</sup>. Aus reaktionskinetischen Betrachtungen geht hervor, daß Chlorierung mit zunehmender Azidität des Bleichbades zu erwarten ist<sup>14)</sup>. Der eigentliche „Bleichungsvorgang“, der zu dem gewünschten Effekt der Farbaufbesserung führt, ist ein Oxydationsvorgang und kann nur durch die Abspaltung von Sauerstoff aus dem Hypochlorit erreicht werden.

### Patentliteratur.

Die Grundgedanken des von den Verfassern vor mehr als zehn Jahren ausgearbeiteten Konzentrationsbleichverfahrens lassen sich auf folgende Tatsachen festlegen:

1. Erzeugung besonders feiner, inkrusten- und ascheärmer gebleichter Zellstoffe durch Ausschaltung der bis dahin fast ausschließlich zur Anwendung gelangenden Verdünnungswaschverfahren und Ersatz derselben durch ein Verdrängungswaschverfahren, bei welchem der Stoff von der Bleichablauge durch Abpressen, Absaugen oder Abnutschen befreit und durch Verdrängung der zurückbleibenden geringen Ablaureneste mit Wasser gewaschen wird. (D. R. P. 405004 vom 28. Oktober 1922.)
2. Ein Bleichverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Bleichgut nach Imprägnierung mit einer hochgradigen Bleichflüssigkeit vom Überschuß an Bleichmittel durch Abschleudern, Absaugen oder Abpressen befreit und den Bleichvorgang durch Einwirkung von Luft und gegebenenfalls Wärme auf das imprägnierte Fasergut bei hoher Stoff- und Bleichmittelkonzentration wirksamer gestaltet. (D. R. P. 420684 vom 4. November 1922.)

Es soll hier nicht eine Aufzählung aller vorgeschlagenen und patentierten Verfahren erfolgen, die sich mit der „Dickstoff-Bleiche“ überhaupt befassen, vielmehr nur „sine ira et studio“ gezeigt werden, daß diese von uns erstmals auf Grund unserer Studien gemachten Vorschläge auf fruchtbaren Boden gefallen sind.

<sup>13)</sup> Vgl. Wenzl, Zellstoffherzeugung mit Hilfe von Chlor, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1927.

<sup>14)</sup> Vgl. auch Rys, Papierfabrikant 24, 529 [1926].

Was zunächst den Gedanken der Verbesserung der Wäsche nach erfolgter Bleichung betrifft, so haben alsbald nach Bekanntwerden unserer Versuche an vielen Stellen die bisher verwendeten Waschtrommeln sogenannten Saugzellenfiltern und Schneckenpressen Platz machen müssen. Teilweise sind solche Vorschläge auch patentiert worden. Wir erwähnen hier die Vorschläge von Morrison<sup>15)</sup>, der sich insbesondere mit Vakuumfiltern für diesen Zweck befaßt. Im Brit. Pat. 269031 wird von Merrill das Abpressen der Bleichflüssigkeit nach beendeter Bleiche als neuheitlich beansprucht. Zu dem Vorgang des Absaugens oder Abnutschens gehört auch der Einbau von Filtersteinen in die Wannen der Bleichholländer, die damit im apparativen Sinne selbst zu Nutschen werden. Solche Vorrichtungen finden sich z. B. in dem C. S. R.-Patent 16189 von Höferle, ferner im D. R. P. 498559 der Zellstoffabrik Waldhof oder im U. S. A.-Patent von Herrbold Nr. 1586951 vom 1. 6. 1926.

Besonders anregend hat unser Befund über die Notwendigkeit der Entlüftung während der Bleiche zur Beseitigung der gasförmigen Oxydationsprodukte gewirkt. So wird das Einblasen von Preßluft und anderen indifferenten Gasen insbesondere bei Turmbleichapparaturen verschiedentlich als neuheitlich beansprucht. Wir erwähnen hier das Brit. Patent 264596 von C. B. Thorne, ferner vom gleichen Patentinhaber das Schweiz. Patent 120268 und das D. R. P. 488773 vom 28. 10. 1925. Das Aufblasen von gekühlter Luft auf den Stoff hat sich R. B. Wolf im D. R. P. 507585 vom 31. 12. 1925 schützen lassen.

Auch die erstmals von uns in Bahn- oder Vlies-Form durchgeführte Pappenbleiche, gegebenenfalls unter mehrfacher Imprägnierung mit Bleichmittel oder auch unter Anwendung gasförmiger Bleichmittel, ist in verschiedenen Patenten nacherfunden worden. Wir verweisen hier auf das U. S. A.-Patent 1782800 vom 25. 11. 1930 von Andrews, ferner auf das C. S. R.-Patent 36134 und das D. R. P. 515731 der Paper Patents Company.

Endlich müssen wir noch, da unsere Versuche seinerzeit von der Zentrifuge als Bleichaggregat ausgingen, auf das D. R. P. 503451 vom 4. 10. 1927 von Erkens hinweisen, das allerdings den von uns beabsichtigten Effekt nur zu einem Teil verwirklicht. [A. 77.]

<sup>15)</sup> Pulp Paper Mag. Canada, 24, 252 [1926] und Paper Trade J. 54, 219 [1926].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Bestimmung von Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat.

Von Dr. F. KÖGLER, Westeregeln.

(Eingeg. 29. Juni 1935).

Mitteilung aus den Laboratorien der Consolidirten Alkaliwerke Westeregeln.

Die Natriumbestimmung in Gegenwart anderer Salze, insbesondere von viel Kalium, ist sowohl für die Kaliindustrie als auch für die Kaliumverbindungen verarbeitenden Industriezweige, die elektrochemische Industrie, die Düngemittelindustrie und Seifenfabriken sowie für die Landwirtschaft von Bedeutung.

Die große Zahl der über die Bestimmung von Natrium erschienenen Veröffentlichungen zeigt eine starke Unsicherheit. Die auf dem Verfahren von Precht aufgebaute, noch immer offiziell angewandte Methode des Kali-Syndikates weist starke Schwankungen auf, die bis zu 15% vom Sollwert abweichen<sup>1)</sup>. Die erste, lange Jahre allgemein angewandte Bestimmungsmethode als Na-Mg-Uranylacetat

stammt von Blanchetière<sup>2)</sup>. Dieser beging jedoch den Fehler<sup>3)</sup>, für das Tripelsalz eine falsche Zusammensetzung anzunehmen, wodurch eine Differenz von 7,7% entstehen mußte. Diese Unstimmigkeit blieb lange Zeit unbemerkt, weil durch einen zweiten Fehler teilweise Kompensation erfolgte. Die Fällung des Tripelsalzes war nämlich in der angegebenen Zeit und Lösung unvollständig. Sie gab außerdem nicht immer reproduzierbare Werte. Eine Reihe von Autoren baute auf dem Blanchetièreschen Verfahren ihre Arbeiten auf, so auch Weiland<sup>4)</sup>, dessen Abhandlung hier besonders interessiert, weil er die Natriumbestimmung in Kalisalzen eingehend behandelt. Er korrigierte die oben

<sup>2)</sup> Blanchetière, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 807 [1923].

<sup>3)</sup> Allen u. Weiland, Die Natriumbestimmung in Kalisalzen und Kalihydroxiden nach der Uranylacetatmethode. Mitt. Kali-Forsch.-Anst. 75, 11 [1933].

<sup>1)</sup> Weiland, Die Bestimmung kleiner Natriummengen. Mitt. Kali-Forsch.-Anst. 57, 21 [1927].

erwähnten Fehler später in einer Arbeit zusammen mit *Allen*<sup>3)</sup> und arbeitete ein ziemlich langwieriges Verfahren zur Natriumbestimmung in Gegenwart von K aus, bei dem zur Fällung des Na allein 18 h benötigt werden. *Kahane*<sup>4)</sup>, der die Natrium-Magnesium-Uranylacetate genauer untersuchte und Anlaß zu den oben erwähnten Korrekturen gab, gelang es, durch Anwendung alkoholisch-wäßriger, an Stelle von rein wäßrigen Reaktionslösungen die Fällungszeit auf eine halbe Stunde zu verkürzen. Nach seinen Angaben

Bei den unten geschilderten Versuchen betrug die Fällungszeit 30–45 min, die Trockentemperatur 110° und die Trockenzeit 1 h. Für die Filtration wurden Schottische Glasfiltertiegel benutzt.

Vorversuche ergaben, daß die Anwesenheit von Kalium Fehler verursacht, deren Größe von der Temperatur abhängt. Systematische Untersuchungen ohne KCl-Zusatz und in Gegenwart der 2,5-, 5- und 10fachen Menge KCl bei 15, 20 und 25° hatten folgendes Ergebnis:

Tabelle 1.  
Einfluß der Temperatur und der Anwesenheit von Kalium.  
Wassermenge 5 cm<sup>3</sup>.

mg NaCl ein- gewogen	KCl- Zusatz	cm <sup>3</sup> Mg- Uranyl- acetat- lösung nach <i>Kahane</i>	Fällungstemperatur 15°				Fällungstemperatur 20°				Fällungstemperatur 25°			
			mg NaCl ge- funden	% Fehler	mg NaCl ge- funden	% Fehler	mg NaCl ge- funden	% Fehler	mg NaCl ge- funden	% Fehler	mg NaCl ge- funden	% Fehler	mg NaCl ge- funden	% Fehler
5,0	2,5fach	25,0	5,14	+ 2,8	5,21	+ 4,2	4,96	— 0,8	4,98	— 0,4	4,94	— 1,2	4,95	— 1,0
10,0	„	50,0	12,20	+ 22,0	14,85	+ 48,5	10,65	+ 6,5	10,50	+ 5,0	10,24	+ 2,4	10,18	+ 1,8
5,0	5 fach	25,0	5,45	+ 9,0	7,43	+ 48,6	5,15	+ 3,0	5,07	+ 1,4	4,96	— 0,8	4,97	— 0,6
10,0	„	50,0	21,02	+110,2	27,67	+176,7	14,01	+ 40,1	11,99	+ 19,9	10,54	+ 5,4	10,47	+ 4,7
5,0	10fach	25,0	9,90	+ 98,0	7,45	+ 49,0	5,39	+ 7,8	5,35	+ 7,0	5,07	+ 1,4	5,07	+ 1,4
10,0	„	50,0	28,81	+188,1	30,20	+202,0	20,76	+107,6	18,23	+ 82,3	11,84	+ 18,4	11,53	+ 15,3
5,0	ohne KCl	25,0	5,00	± 0,0	5,03	+ 0,6	4,96	— 0,8	4,98	— 0,4	4,92	— 1,6	4,94	— 1,2
10,0	„	50,0	10,05	+ 0,5	10,01	+ 0,1	10,00	± 0,0	10,02	+ 0,2	9,98	— 0,2	9,96	— 0,4

soll die Anwesenheit von Ammonium, Lithium, Calcium bei der Analyse nicht stören. Auch Kalium soll erst in 10–100facher Menge des Na die Ergebnisse beeinflussen. Nach *Allen* und *Weiland*<sup>3)</sup> werden jedoch nach dem *Kahane*-schen Verfahren schon in Anwesenheit geringer Mengen Kalium, Ammonium, Barium und Gips viel zu hohe Werte erhalten.

Die folgende Arbeit hatte das Ziel, Klarheit in diese Widersprüche zu bringen. Ferner sollte versucht werden, ein schnell durchführbares, einwandfreies Verfahren zur Bestimmung von Natrium in Stoffen zu finden, die außerdem noch Kalium, Ammonium, Eisen, Aluminium, Erdalkalien, Sulfat, Phosphat Chlorid und Nitrat enthalten. Die geringe, Fällungsdauer bei Anwendung des Reagens von *Kahane*, die gute Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit des hiermit erhaltenen Niederschlages ließen es möglich erscheinen, unter geeigneten Bedingungen ein den obenerwähnten Ansprüchen genügendes Verfahren zu finden.

Für die Untersuchungen wurde daher das Fällungsreagens nach *Kahane* benutzt. Es enthält:

Uranylacetat .....	32 g
Magnesiumacetat .....	100 g
Essigsäure .....	20 cm <sup>3</sup>
Alkohol .....	500 cm <sup>3</sup>

Dieses Gemisch wird mit Wasser auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach 2–3tägigem Absitzen und anschließender Filtration ist das Reagens verwendungsfähig.

Die einzelnen Komponenten des Reagens brauchen nicht vollständig natriumfrei zu sein. Die anzuwendende Reagensmenge ist abhängig von der Wasser- und Natriummenge. Für ihre Errechnung gibt *Kahane* folgende Formel an:

$$\dots \text{cm}^3 \text{H}_2\text{O} \times \dots \text{mg Na} \times 2,5 = \dots \text{cm}^3 \text{Reagens.}$$

Ein Reagensüberschuß ist unschädlich. Der Niederschlag wird dekantiert, mit dem Reagens und zwei- bis dreimal mit 95% igem Alkohol gewaschen. Es ist nicht ratsam, zu stark mit Alkohol zu waschen, weil sonst leicht Verluste erfolgen.

Bei Anwesenheit von Kalium werden in dem Temperaturbereich von 15–25° praktisch richtige Werte gefunden. Deutlich erkennbar ist jedoch, daß bei 25° niedrigere und bei 15° etwas höhere Werte auftreten. Die Ablagerung vor Gebrauch hatte bei etwa 20° stattgefunden. Hierdurch konnte bei Temperaturerhöhung eine geringe Natriummenge in Lösung gehen bzw. bei Temperaturniedrigung ausfallen. Es empfiehlt sich also, das Reagens bei 20° ablagern zu lassen und die Analyse bei gleicher Temperatur vorzunehmen.

Wesentlich stärker macht sich der Einfluß der Temperatur in Gegenwart von Kalium bemerkbar. Die Größe des Fehlers ist außer von der Temperatur und Kaliummenge noch abhängig von dem Verhältnis Reagens zu Wasser. Bei hohem Reagens-Wasser-Verhältnis ist der Fehler größer als bei kleinem. Die Ungleichmäßigkeit der Fehler unter den ungünstigsten Bedingungen weist auf Kristallisationsverzögerungen bei der Ausscheidung des Kaliumtripelacetates hin. Die Untersuchungen lassen gleichzeitig erkennen, daß bei günstigem Reagens-Wasser-Verhältnis und höheren Temperaturen, wie sie im Sommer leicht auftreten, auch bei 10fachem Kaliumüberschuß noch annähernd richtige Werte gefunden werden können. Vielleicht ist hierauf der Irrtum von *Kahane* zurückzuführen.

Es ist daher nicht statthaft, die Natriumbestimmung in Gegenwart von Kalisalzen auszuführen. Zur Abtrennung des Kaliums ist die Methode der Alkoholfällung nach *Precht* nicht brauchbar, weil hierbei Kalium in Lösung bleibt. *Allen* und *Weiland* schlagen Kaliumabscheidung mit Hilfe von Weinsäure nach vorheriger Abtrennung der Hauptmenge mit Hilfe von Alkohol vor. Diese Methode ist jedoch wegen der Zerstörung der Weinsäure und der langen Fällungsdauer (18 h) bei Anwendung des *Weilandschen* wäßrigen Reagens zeitraubend.

Versuche, die Abtrennung kleiner Kaliummengen durch Überchlorsäure zu erreichen, ergaben günstige Resultate.

<sup>4)</sup> *Kahane*, ebenda 47, 382 [1930].

Tabelle 2.  
Natriumbestimmung nach Abscheiden des Kaliums durch Überchlorsäure.  
Wassermenge zum Lösen des NaCl = 5 cm<sup>3</sup>.

mg NaCl eingewogen	KCl-Zusatz	HClO <sub>4</sub> -Zusatz cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> Fällungsreagens	I.				II.				III.			
				Fällungstemperatur 15°				Fällungstemperatur 20°				Fällungstemperatur 25°			
				mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler
10,0	ohne KCl	—	50	10,12	+ 1,2	10,11	+ 1,1	9,96	— 0,4	10,00	± 0,0	9,84	— 1,6	9,85	— 1,5
7,5	„	—	50	7,56	+ 0,8	7,60	+ 1,3	7,50	± 0,0	7,55	+ 0,6	7,42	— 1,1	7,44	— 0,8
5,0	„	—	50	5,05	+ 1,0	5,13	+ 2,6	5,01	+ 0,2	5,02	+ 0,4	4,95	— 1,0	4,96	— 0,8
10,0	15fach	2,85	50	10,12	+ 1,2	9,97	— 0,3	9,96	— 0,4	9,92	— 0,8	9,77	— 2,3	9,81	— 1,9
7,5	„	2,85	50	7,49	— 0,1	7,50	± 0,0	7,56	+ 0,8	7,47	— 0,4	7,49	— 0,1	7,41	— 1,2
5,0	„	2,85	50	5,10	+ 2,0	5,08	+ 1,6	4,99	— 0,2	5,02	+ 0,4	4,93	— 1,4	4,95	— 1,0

Die Tabelle zeigt zwei Versuchsreihen. Die erste Reihe bestätigt die Beobachtung *Kahan*s, daß Reagensüberschuß ohne Nachteile angewandt werden kann. Die zweite Reihe bringt die Ergebnisse der Natriumbestimmung nach Abtrennung des 15fachen Kaliumchloridüberschusses durch Überchlorsäure. Leider zeigte sich beim Eindampfen des alkoholischen, Überchlorsäure enthaltenden Filtrates in manchen Fällen Kohleabscheidung, die störend wirken kann. Dieser Mangel kann, wie weiter unten gezeigt wird, leicht behoben werden.

Da die Ausfällung großer Kaliummengen mit Überchlorsäure schwierig erschien, wurde versucht, nach Ausfällung des Hauptteiles des Chlorkaliums mit Alkohol, entsprechend der Syndikatsmethode, die vollständige Kaliumabtrennung im Filtrat durch Überchlorsäure zu erreichen. Die Versuche zeigten, daß in dem durch Alkohol ausgefällten Chlorkalium größere, wechselnde Natriummengen eingeschlossen und so der Bestimmung entzogen wurden.

Tabelle 3.

% NaCl im Chlorkalium	% NaCl gefunden	% Fehler
0,585	0,561	— 4,1
0,585	0,571	— 2,4
0,585	0,562	— 3,9
1,000	0,963	— 3,7
2,500	2,360	— 5,6
5,000	4,830	— 3,4

Die Schwankungen in der Größe des Fehlers sind darauf zurückzuführen, daß er durch zwei Faktoren, nämlich die Geschwindigkeit der Alkoholzugabe und die Abkühlung beeinflusst wird.

Daraufhin wurde die bisher allgemein übliche Methode der Chlorkaliumfällung mit Alkohol verlassen und die Abtrennung des Kaliums nur durch Überchlorsäure versucht. Hierbei müssen die nach Überführung in Perchlorate durch Trockendampfen mit Überchlorsäure erhaltenen Salze mit überchlorsaurem Alkohol aufgenommen und gewaschen werden. Die Kohlebildung beim Eindampfen des Filtrates kann vermieden werden durch Neutralisation der Überchlorsäure mit Ammoniak nach Abfiltrieren des Kaliumperchlorates. Da das gebildete Ammonperchlorat nach *Allen* und *Weiland* die Fällung des Natriums stören konnte, wurden Natriumbestimmungen in Gegenwart größerer Mengen dieses Salzes, Ammonchlorid und Ammonnitrat ausgeführt.

Eine Störung durch Anwesenheit von Ammonperchlorat, Ammonchlorid und Ammonnitrat findet also nicht statt. Diese Feststellung ist von besonderer Bedeutung, weil unter Umständen die Anwendung von Ammoniak oder Ammonsalzen zur Abtrennung störender Stoffe not-

wendig ist, die Beseitigung von Ammonsalzen durch Abrauchen viel Zeit in Anspruch nimmt und außerdem eine Fehlerquelle bilden kann.

Tabelle 4.

Bestimmung in Gegenwart von Ammoniumperchlorat, -chlorid und -nitrat.

Einwaage: 10 mg NaCl  
Wassermenge zum Lösen des Salzes: 5 cm<sup>3</sup>  
Fällungsreagens: 50 cm<sup>3</sup>.

Art des Zusatzes	mg Zusatz	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	100	10,00	± 0,0	10,02	+ 0,2
	200	9,98	— 0,2	10,03	+ 0,3
	400	9,99	— 0,1	10,00	± 0,0
	1000*)	10,05	+ 0,5	9,96	— 0,4
NH <sub>4</sub> Cl	500	10,02	+ 0,2	10,03	+ 0,3
	1000	10,00	± 0,0	10,01	+ 0,1
	2000	10,03	+ 0,3	10,00	± 0,0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	500	10,02	+ 0,2	10,03	+ 0,3
	1000	9,98	— 0,2	10,04	+ 0,4

\*) Zum Lösen wurden in diesem Falle wegen der schlechten Löslichkeit des Salzes 15 cm<sup>3</sup> Wasser benutzt; die Reagensmenge betrug 150 cm<sup>3</sup>.

In technisch gewonnenen Kalisalzen und Düngemitteln befinden sich häufig Erdalkalien, Eisen und Aluminium. Eingehende Untersuchungen über ihren Einfluß auf die Na-Bestimmung sind nicht bekannt. *Kahane* sagt nur, daß Calcium nicht und Schwermetalle erst bei großem Überschuß stören, während nach *Allen* und *Weiland* schon bei Anwesenheit geringer Mengen Barium und Gips viel zu hohe Werte erhalten werden.

Die in Gegenwart der Chloride und Nitrate von Eisen, Aluminium, Calcium, Strontium und Barium angesetzten Natriumbestimmungen hatten die in Tabelle 5 und 6 aufgeführten Ergebnisse.

Die Anwesenheit der Chloride und Nitrate von Eisen, Aluminium und Calcium selbst bei 50fachem Überschuß stört also nicht. Die bei Vorhandensein von Strontiumchlorid bzw. -nitrat bis zum 25fachen und Bariumchlorid bzw. -nitrat bis zum 10fachen Überschuß unter den angegebenen Bedingungen auftretenden Fehler liegen im normalen Streugebiet. Bei diesen Bestimmungen ist auf gutes Auswaschen des Niederschlages mit dem Reagens zu achten.

Da nun bei der Abscheidung von Kalium mit Überchlorsäure die Salze der genannten Metalle in Perchlorate übergeführt werden, erschien es angebracht, auch den Einfluß dieser Salze auf die Natriumbestimmung zu untersuchen. Hierbei stellte sich heraus, daß nur die Anwesenheit von Calciumperchlorat nicht stört. Eisen-, Aluminium- und Strontiumperchlorat bis zum 50fachen Überschuß ver-

Tabelle 5.

**Natriumbestimmung in Gegenwart der Erdalkalichloride und -nitrate.**

NaCl-Einwaage: 10 mg  
Zur Lösung benutzte Wassermenge: 5 cm<sup>3</sup>  
Fällungsreagens: 50 cm<sup>3</sup>

Art des Zusatzes	mg Zusatz	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler
CaCl <sub>2</sub>	100	9,99	—0,1	9,99	—0,1
	250	10,05	+0,5	9,98	—0,2
	500	10,02	+0,2	10,04	+0,4
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250	9,98	—0,2	10,01	+0,1
	500	10,00	±0,0	9,98	—0,2
SrCl <sub>2</sub>	100	10,03	+0,3	9,94	—0,6
	250	10,07	+0,7	10,05	+0,5
	500	10,13	+1,3	10,12	+1,2
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250	9,99	—0,1	10,06	+0,6
	500	10,09	+0,9	10,11	+1,1
BaCl <sub>2</sub>	50	9,95	—0,5	10,07	+0,7
	100	10,03	+0,3	10,09	+0,9
	250	10,38	+3,8	10,32	+3,2
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> wegen geringer Löslichkeit hierbei Wassermenge 10 cm <sup>3</sup> .	50	9,95	—0,5	10,05	+0,5
	100	9,98	—0,2	10,04	+0,4
	250	10,10	+1,0	10,11	+1,1

Tabelle 6.

**Bestimmung in Gegenwart von Eisen-, Aluminiumchlorid und -nitrat.**

NaCl-Einwaage: 10 mg  
Wassermenge: 5 cm<sup>3</sup>  
Fällungsreagens: 50 cm<sup>3</sup>.

Art des Zusatzes	mg Zusatz	mg NaCl gefunden	% Fehler	mg NaCl gefunden	% Fehler
FeCl <sub>3</sub>	100	10,08	+0,8	10,06	+0,6
	250	10,07	+0,7	10,02	+0,2
	500	10,09	+0,9	10,06	+0,6
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250	10,04	+0,4	10,06	+0,6
	500	10,02	+0,2	10,08	+0,8
AlCl <sub>3</sub>	100	10,06	+0,6	10,01	+0,1
	250	10,06	+0,6	10,08	+0,8
	500	10,04	+0,4	10,07	+0,7
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250	10,03	+0,3	9,99	—0,1
	500	10,01	+0,1	9,97	—0,3

ursachen einen Fehler, der 1—2% über dem theoretischen Wert liegt. Dieser kann bei technischen Analysen mit in Kauf genommen werden. Vollständig falsche Werte ergibt die Anwesenheit von Bariumperchlorat. Dieses bildet, mit dem Reagens zusammengebracht, auch bei völliger Abwesenheit von Natrium sofort einen gelblichen Niederschlag, der eine Verbindung von Bariumperchlorat und Uranylacetat darstellt. Sie ist in Alkohol schwer und in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen auf etwa 300—400° zerfällt sie unter Verpuffung.

Diese Fehler können aber mit Leichtigkeit dadurch vermieden werden, daß man die störenden Kationen mit Ammoncarbonat bzw. Ammoniak ausfällt. Ist die erhaltene Niederschlagsmenge groß, so empfiehlt es sich, die Carbonate wieder zu lösen und nochmals zu fällen, um so etwa eingeschlossenes Natrium im Filtrat zurückzugewinnen. Vor Zusatz der Überchlorsäure neutralisiert man mit Salz- oder Salpetersäure.

Auf Grund dieser Erfahrungen ist es leicht, für die verschiedenartigsten vorkommenden Fälle eine brauchbare Natriumbestimmungsmethode auszuarbeiten. Als Beispiel sei erwähnt: **Die Bestimmung des Natriumchloridgehaltes von hochprozentigem Chlorkalium.**

10 g des Salzes werden in 250 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Von dieser Lösung werden 20 cm<sup>3</sup> mit 6 cm<sup>3</sup> 20%iger Überchlorsäure versetzt und vorsichtig abgeraucht. Der Rückstand

wird mit überchlorsaurem Alkohol (12 cm<sup>3</sup> 20%ige Überchlorsäure auf 1000 cm<sup>3</sup> Alkohol) angerieben und filtriert. Das auf dem Filter befindliche Kaliumperchlorat wird in Wasser gelöst, nochmals mit 0,5 cm<sup>3</sup> 20%iger Überchlorsäure abgeraucht und wie oben mit überchlorsaurem Alkohol behandelt. Die vereinigten Filtrate, welche das gesamte Natrium enthalten, werden mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und bei 20° nach *Kahane* mit alkoholischer Magnesium-Uranylacetat-Lösung gefällt. Die Fällung ist bereits nach einer halben Stunde quantitativ. Sie wird zweckmäßigerweise durch 2 min langes, vorsichtiges Rühren mit einem Glasstab eingeleitet. Das erhaltene Natrium-Magnesium-Uranylacetat wird dekantiert, mit Reagens und zweimal mit 95%igem Alkohol gewaschen. Nach einstündigem Trocknen bei 110° ist der Niederschlag konstant. Wie untenstehende Tabelle zeigt, sind die erhaltenen Resultate befriedigend.

Tabelle 7.

		H <sub>2</sub> O
Vers. 1	= 0,5 % NaCl: 0,8 g Substanzanwendung	(10 g/250/20 cm <sup>3</sup> )
" 2	= 1,0 % " : 0,8 g	(10 g/250/20 " )
" 3	= 2,5 % " : 0,5 g	( 5 g/250/25 " )
" 4	= 5,0 % " : 0,5 g	( 5 g/250/25 " )
Eindampfrückstand in 5 cm <sup>3</sup> Wasser gelöst.		

cm <sup>3</sup> Fällungs- reagens	I.		II.		III.	
	% NaCl gefunden	% Fehler	% NaCl gefunden	% Fehler	% NaCl gefunden	% Fehler
20	0,498	—0,4	0,496	—0,8	0,497	—0,6
40	0,997	—0,3	0,997	—0,3	1,000	±0,0
62	2,507	+0,3	2,508	+0,3	2,518	+0,7
123	4,962	—0,7	5,032	+0,6	4,997	—0,1

Enthält das Salz größere Mengen **Sulfate**, so müssen diese vor der Kaliumperchloratfällung abgeschieden werden, weil Natriumsulfat in Alkohol wenig löslich ist. Die Abtrennung erfolgt mit Bariumchlorid in der Hitze. Nach Filtration wird in bekannter Weise mit Ammoncarbonat der etwaige Bariumüberschuß gefällt und die Lösung im Kolben aufgefüllt. Von der klaren überstehenden Lösung wird ein entsprechender Teil zur Abtrennung des Kaliums als Perchlorat benutzt.

Auf diese Weise kann auch der Na-Gehalt von Kaliumsulfat bestimmt werden.

Mit dem Sulfat zusammen kann etwa vorhandenes Phosphat gefällt werden. Man gibt zu diesem Zweck nach der Bariumsulfatfällung konz. Ammoniak bis zum Umschlag von Tropäolin O hinzu<sup>6)</sup>. Der Bariumüberschuß wird wie oben beseitigt.

Weit einfacher ist die Arbeitsweise, wenn **phosphathaltige** und dabei sulfatfreie Stoffe untersucht werden sollen. Man fällt dann das Phosphat mit Calciumchlorid aus. Das Filtrat wird ohne Rücksicht auf den vorhandenen Calciumüberschuß zur Kaliumabtrennung und Natriumbestimmung benutzt. Es ist zweckmäßig, den etwa vorhandenen Ammoniak- bzw. Ammoncarbonatüberschuß nach Abtrennung der Niederschläge mit Salzsäure oder Salpetersäure zu neutralisieren. Größere Niederschlagsmengen sollen zur Vermeidung von Natriumverlusten möglichst aufgelöst und nochmals gefällt werden.

**Zusammenfassung.**

Das von *Kahane* ausgearbeitete Verfahren zur Natriumbestimmung wurde nachgeprüft. Die Vorzüge dieser Methode gegenüber den Vorschriften von *Blanchetiere* und *Weiland* bezüglich der kurzen Fällungszeit, der guten

<sup>6)</sup> Allen u. Weiland, l. c.

Filtrier- und Auswaschbarkeit des Niederschlages wurden bestätigt.

Im Gegensatz zu *Kahane* wurde gefunden, daß bereits kleine Kaliummengen die Natriumbestimmung stören.

Bestätigt wurde ferner die Feststellung *Kahanes*, daß Ammonium- und Calciumsalze, selbst bei großem Überschuß, keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ausüben. Bariumchlorid und -nitrat verursachen bei mehr als 10fachem, Strontiumchlorid und -nitrat erst bei mehr als 25fachem Überschuß größere Abweichungen. Durch diese Erfahrungen wird die Behauptung von *Allen* und *Weiland*, daß in Gegenwart geringer Mengen Ammonium- und Bariumsalze die Natriumbestimmung nach *Kahane* viel zu hohe Werte gibt, widerlegt. Auch Eisen- und Aluminiumchloride und -nitrate können in großem Überschuß ohne Schaden bei der Bestimmung zugegen sein.

Die Perchlorate von Calcium, Strontium, Aluminium und Eisen verursachen einen Fehler, der bei technischen Analysen mit in Kauf genommen werden kann. Völlig

falsche Werte ergibt die Anwesenheit von Bariumperchlorat.

Die Natriumbestimmung nach *Kahane* wird durch Temperaturschwankungen nur sehr wenig beeinflusst. Es ist jedoch ratsam, die Fällung bei der Ablagerungstemperatur des Reagens vorzunehmen. Bewährt hat sich die Temperatur von 20°.

Die übliche Abtrennung des Chlorkaliums mit Alkohol verursacht Fehler durch Einschluß von Natrium.

Aufbauend auf den geschilderten Erfahrungen wurde ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, Natrium mit genügender Genauigkeit bei geringem Zeitaufwand in den normalerweise vorkommenden Kombinationen mit anderen Stoffen zu bestimmen.

Nach diesem wird das Kalium mit Überchlorsäure entfernt. Die übrigen störenden Stoffe werden mit Hilfe von Erdalkalisalzen beseitigt, welche nötigenfalls durch Ammonsalze und Ammoniak wieder gefällt werden können. [A. 71.]

## Spektralanalytische Bestimmung des Bleigehaltes von Handelszinn.

Von H. KRINGSTAD.

(Eingeg. 11. Juni 1935.

Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie (Direktor: Dr. G. Lunde), Stavanger.

In der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß die Verzinnung des zur Herstellung von Konservendosen verwendeten Weißblechs kleine Mengen von Blei enthält, die aber im allgemeinen so gering sind, daß sie für den Bleigehalt der Konserven keine Rolle spielen.

Untersuchungen verschiedener Qualitäten von Weißblech, die hier ausgeführt wurden, ergaben, daß der Bleigehalt der besten Sorten nur einige hundertstel % betrug<sup>2)</sup>.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Dr. *E.S.Hedges* wurde uns eine Reihe Proben der gewöhnlichen Handelszinnsorten, die zur Herstellung von Weißblech verwendet werden, zur Verfügung gestellt. Diese Proben wurden zur gleichen Zeit im Laboratorium des „International Tin Research & Development Council“ sowohl auf Blei wie auf eine Reihe anderer Elemente analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen wurden uns später mitgeteilt.

Die Bestimmung des Bleis geschah auf spektralanalytischem Wege. Von jeder Probe wurden an verschiedenen Stellen Stückchen abgesägt und zu Elektroden von 6 mm Durchmesser mit planer Endfläche zugeschnitten.

Die Spektren der Zinnproben wurden in dem kondensierten Funken angeregt (Kapazität 0,022 mF, Selbstinduktion 0,0005 Hy). Als Gegenelektrode diente ein Goldstäbchen aus reinstem Gold (Dmr. 3 mm).

Zur Aufnahme der Spektren verwendeten wir den Spektrographen für Chemiker mit Quarzoptik (von der Firma *C. Zeiss*). Der Abstand des Funkens von dem Spalt betrug 6 cm, die Spaltbreite 0.03 mm.

Die quantitative Schätzung des Bleis erfolgte nach der Methode der Vergleichsspektren, indem die Spektren der Probe mit Spektren von Zinn-Blei-Legierungen bekannten Bleigehaltes verglichen wurden.

Die Eichlegierungen wurden aus bleifreiem Zinn und Blei (p. a.) durch Zusammenschmelzen in evakuierten Glasröhrchen hergestellt, indem der Bleigehalt von 1% bis auf 0,001% in  $1/10$ -Stufen abnahm. Die Aufnahme der Spektren geschah in der Weise, daß das Spektrum des Probestückes zwischen je zwei Spektren der aufeinander-

folgenden Stufen der Eichreihe unter bestmöglichem Gleichhalten der Entladungs- und Aufnahmebedingungen photographiert wurde.

Zum Intensitätsvergleich eigneten sich folgende Bleilinen: 2873,2, 2833,0, 2614,2, 2203,5.

Ergebnisse der Analysen.

Bezeichnung des Zinns	% Pb Spektralanalytisch (eigene Analysen)	% Pb Chemisch (Analysen des International Tin Research & Development Council)
Straits Tin .....	0,05	0,05230
English refined .....	0,07	0,07770
Banca*) .....	0,3; 0,4	0,48800
Chempuer .....	0,007	0,00585
Mellaneur .....	0,03	0,03110
Chinese .....	0,5	0,50490
Billiton .....	0,01; 0,02	0,01890
Australien .....	0,05	0,05330
Straits .....	0,03; 0,04	—
Banca .....	0,02	—
Probe von A/S Norsk Blikvalseverk zugesandt	0,04	—

\*) Der Bleigehalt dieser Probe von Banca-Zinn ist ungewöhnlich hoch. Es ist somit keine gute Durchschnittsprobe von Banca-Zinn, das gewöhnlich einen geringen Bleigehalt aufweist.

Die Übereinstimmung der spektralanalytisch und chemisch ermittelten Werte ist in Anbetracht dessen, daß ohne photometrische Hilfsmittel gearbeitet wurde, eine recht gute.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, schwankt der Bleigehalt in den verschiedenen Zinnsorten stark und kann in einzelnen Fällen sogar bis 0.5% betragen. Die Verwendung dieses Zinns zur Verzinnung von Weißblech, das zur Herstellung von Konservendosen dienen soll, ist als unzulänglich zu betrachten. Vielmehr müßte man verlangen, daß der Bleigehalt nie 0,05% übersteigt. Im allgemeinen erfüllen auch die besten Weißblechqualitäten diese Forderung, nur ausnahmsweise ist der Bleigehalt höher gefunden<sup>3)</sup>.

Die direkte Bestimmung des Bleigehaltes in der Verzinnung von Weißblech mit Hilfe der Spektralanalyse führt bei Verwendung von Blechstreifen als Elektroden

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 536 [1935].

<sup>2)</sup> G. Lunde und E. Mathiesen, Tidsskrift for Hermetikindustri 19, 346 [1933].

<sup>3)</sup> I. c.