

## Quantitative Trennung der Alkalimetalle (K, Na) von Calcium und Magnesium durch Amylalkohol.

Von DR. D. KÖSZEGI

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. F. I. Universität zu Szeged [Ungarn].)

Graham<sup>1)</sup> beobachtete dass viele Metallchloride mit Alkoholen Additionsprodukte bilden. Solche Metallchloride sind: Sn Cl<sub>4</sub>, Sb Cl<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub> Cl<sub>3</sub>, Ca Cl<sub>2</sub>, Mg Cl<sub>2</sub>, Li Cl. Wenn wasserfreie Metallchloride mit Alkoholen erwärmt werden lösen sie sich vollständig auf und entstehen der Menge des aufgelösten Chlorids entsprechend syrupartige schwerflüssige Lösungen aus denen die Additions-Verbindungen in garbenförmigen Kristallklumpen sich ausscheiden. Nach Simon's<sup>2)</sup> Untersuchungen ist das Mg Cl<sub>2</sub> fähig 6 Moleküle Methyl- und ebensoviel Äthylalkohol zu binden; Heindl<sup>3)</sup> hingegen fand beim Ca Cl<sub>2</sub>, dass dessen 1 Moleküle 3 Moleküle Äthyl-, Isobutyl- und Gärungsamylalkohol bindet, und es gelang ihm diese Additionsprodukte im festen Zustande herzustellen. Diese Verbindungen zersetzen sich in Berührung mit Wasser sehr rasch.

Diese Eigenschaft des Lithiumchlorids, dass es in Amylalkohol löslich ist, benützte Gooch<sup>4)</sup> zur Trennung des Li's von K und Na, die Alkalichloride (Na Cl, K Cl) sind nach Gooch's Untersuchungen in Amylalkohol nur in verschwindend kleinen Mengen löslich. (Na Cl = 1 : 30.000, K Cl = 1 : 24.000).

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 15., 150.

<sup>2)</sup> J. J. prakt. Chem. [2] 20., 373.

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chem. 2., 209.

<sup>4)</sup> Proceedings of the Americ. Academy of Arts and Sciences 22

In der quantitativen chemischen Analyse bei der Bestimmung der Alkalien ist die Abtrennung der Ca- und Mg-Salze ein langwieriges und unbequemes Verfahren. Auf Grund der Lithiumbestimmung mit Amylalkohol kam Gooch auf den Gedanken, dass man die Löslichkeit des  $\text{Ca Cl}_2$  und  $\text{Mg Cl}_2$  in Amylalkohol beim Abscheiden der Alkalichloride von Ca und Mg, vorteilhaft ausnützen könnte. Gooch veröffentlicht am Ende seiner Publication über Li-Bestimmung Daten von 12 Bestimmungen von welchen sich 6 auf die Mischung von K Cl und Na Cl mit  $\text{Mg Cl}_2$ , und 6 auf die mit  $\text{Ca Cl}_2$  beziehen. Bei diesen Versuchen war die Gesamtmenge des K Cl und Na Cl ungefähr 0.2 g, die des  $\text{Mg Cl}_2$  und  $\text{Ca Cl}_2$  entsprach immer 0.1 g Mg O, bezw. Ca O. Die Extraction des  $\text{Ca Cl}_2$ 's und  $\text{Mg Cl}_2$ 's vollführte er ebensowie die des Li's; er erwärmte die wässrige Lösung der Salze in einem Erlenmeyer-Kolben mit Amylalkohol solange, bis das Wasser vollständig verdampfte; die Chloride des K's und Na's scheiden sich aus und die Ca- und Mg-Chloride gehen in Lösung. Die Lösung filtrierte er durch einen Gooch-Tiegel, die zurückgebliebene Alkalichloride wuschte er mit wasserfreiem Amylalkohol ab, und zur abgewogenen Alkalichloridmenge rechnete er jene Menge dazu, welche der zur Extraction und zum Waschen benützte Amylalkohol auslöste. Während nach Gooch's Untersuchungen Na Cl und K Cl in Amylalkohol in kleinen Mengen löslich sind, (löst 100 ccm. Amylalkohol im Mittelwerte 0.0041 g. Na Cl u. 0.0051 K Cl) demgegenüber sind nach meinen Untersuchungen (siehe unten) Na Cl und K Cl in Amylalkohol praktisch unlöslich.

Die Löslichkeit dieser Salze bestimmte Gooch erst im heissen, dann im abgekühlten Amylalkohol und fand, dass sie in beiden Fällen die Gleiche war. Nachdem bei einfacher Lösung zwischen den warmen und kalten Lösungen sich unbedingt ein Unterschied zeigen müsste beweist das Gegenteil, dass der Amylalkohol nichts vom K Cl und Na Cl löst, sondern dass entweder der Alkohol etwas Wasser enthielt, oder die Alkalichloride mit einem, im Amylalkohol löslichen Salze (wahrscheinlich mit einem Ca- oder Mg-Salz) verunreinigt waren.

Die erhaltenen Resultate über die Trennung der Alkalien von Ca und Mg, ermutigten Gooch scheinbar nicht dazu, dass

er dieses Verfahren eingehender ausarbeite. Er gibt in folgender Weise Rechenschaft von seinen Resultaten.

„From these results it is plain that it is far more difficult matter to dehydrate und dissolve calcium chloride than either magnesium chloride or lithium chloride. The separation of the chlorides of sodium and potassium from calcium chloride cannot be accomplished, for the quantities employed in these experiments, by a single precipitation“. Obzwar er hinzufügt: „but the repetition of the treatment is affective. In the residues of experiments (46) and (47) calcium could not be found by the test with ammonium oxalate“.

Bei der Auffassung, dass die Wirkung des Amylalkohols auf  $\text{Ca Cl}_2$  und  $\text{Mg Cl}_2$  nur im Entwässern und in der physikalischen Lösung besteht, boten Gooch's Versuche nichts Ermutigendes dazu, dass das Verfahren bei Anwesenheit von grösseren Mengen von  $\text{Mg Cl}_2$  oder gar von  $\text{Ca Cl}_2$  erfolgreich sein könnte, nachdem schon in dem Falle, wenn die 0.1 g.  $\text{Mg O}$  entsprechende Menge  $\text{Mg Cl}_2$  und ebensoviel  $\text{Ca Cl}_2$  anwesend ist, nur wiederholte Extraktionen befriedigende Resultate bieten. Wahrscheinlich gab sich Gooch aus diesem Grunde mit der Mitteilung seiner Vorversuchen zufrieden.

Wir kennen jedoch diese Eigenschaft des Amylalkohols, dass er mit  $\text{Ca Cl}_2$  und  $\text{Mg Cl}_2$  Additionsverbindungen bildet, daher können wir dessen sicher sein, dass sich bei Anwendung genügender Mengen vom Amylalkohol die Ca- und Mg-chloride vollständig zur Additionsverbindungen umwandeln, welche nun von dem  $\text{Na Cl}$  und  $\text{K Cl}$  sehr leicht zu entfernen sind.

Es ist ersichtlich, dass die Methode eben in diesen Fällen am brauchbarsten ist, in welchen man viel Ca und Mg neben wenig Alkalimetallen bestimmen muss, oder, wie bei der Lawrence-Smith'schen Methode, wo man das hinzugefügte  $\text{Ca CO}_3$  von den verhältnissmässig kleinen Mengen von Alkalichloriden entfernen muss.

Die Brauchbarkeit über die Trennung der Alkalien durch Amylalkohol hätte man mit der Analyse von einigen Salzmischungen beweisen können, doch der Grund, weshalb ich aus drei Gruppen die Beispiele gewählt habe, liegt darin, dass ich mich mit dieser Methode auch in der Richtung befassen wollte,

welche sich — im Gegensatz zu der bisher üblichen Methode — auf die Zeitersparnis bezieht.

Vor allem war es notwendig die Löslichkeit des Kalium- und Natriumchlorids im Amylalkohol nach längerer Behandlung festzustellen. Zu dem Zwecke extrahierte ich erst K Cl dann Na Cl mit heissem, wasserfreiem Amylalkohol. Das K Cl und Na Cl ist nur in jenem Falle in Amylalkohol unlöslich, wenn dieser völlig wasserfrei ist. Daher ist es notwendig, dass man längere Zeit bei einer Temperatur arbeite, welche dem Siedepunkte des Amylalkohols naheliegt; und dass dabei nur wenig Alkohol verdampfen darf. Es ist am zweckmässigsten, wenn man — wie auch bei dem Gooch'schen Verfahren — einem Erlenmeyer-Kolben verwendet. In diesem Falle ist aber die Herausnahme des zurückgebliebenen K Cl und Na Cl aus dem Erlenmeyer-Kolben sehr schwierig, besonders bei kleineren Mengen. Es klebt nämlich nach der Behandlung mit Amylalkohol die zurückgebliebene Substanz sehr fest an die Wand des Gefässes. Diese Umstände im Auge haltend führte ich die Bestimmung in einer mit flachem Boden und mit Ausguss versehener Glasschale (von circa 12 cm. Durchmesser) durch, auf welcher ich einem umgekehrten Trichter ohne Auslaufrohr stellte, so dass der Rand des Trichters gerade bis unter den Ausguss der Schale reichte. Bei dieser Einrichtung floss der condensierte Amylalkohol an der Wand des Trichters in die Schale zurück. Während des Erwärmens kann man beobachten, wann das Wasser vollständig ausgetrieben ist: während nämlich die mit Wasserdämpfen gemischte Amylalkoholdämpfe condensieren, fliessen die mit dem zurückfliessenden Amylalkohol scharf abgesonderte Wassertropfen an der Wand des Trichters ab; wenn das Wasser verdampft ist, so fliesst das Amylalkohol als eine homogene Flüssigkeit in die Schale zurück.

Nach Beendigung der Extraktion, nimmt man den Trichter von der Schale ab und man kann dann das zurückgebliebene, unlösliche, feste K Cl und Na Cl leicht herausnehmen.

Ich fand, dass sich weder in der Quantität des K Cl's, noch in der des Na Cl's eine messbare Veränderung konstatieren liess, also wir können annehmen, dass das K Cl und Na Cl in wasserfreien Amylalkohol völlig unlöslich ist.

Hingegen fand Gooch — wie ich es schon erwähnt habe — dass, das  $K\ Cl$  und  $Na\ Cl$  in Amylalkohol in geringen Spuren löslich sei.

Die Löslichkeit des  $Ca\ Cl_2$ -s und  $Mg\ Cl_2$ -s in Amylalkohol bei Gegenwart von Alkalichloriden zu studieren verfertigte ich Mischungen aus chemisch reinem  $Ca\ Cl_2$ ,  $Mg\ Cl_2$ ,  $K\ Cl$  und  $Na\ Cl$ , welche die erwähnten Salze in den verschiedensten Verhältnissen enthielten. In dieser Weise versuchte ich zu bestätigen, ob neben kleinen Mengen der Alkalichloride eine verhältnissmässig grosse Quantität von  $Ca\ Cl_2$  und  $Mg\ Cl_2$  auslösbar sei, ohne dass von jenen eine beträchtliche Menge verloren gehe; ferner, ob das zurückgewonnene Gewicht der Alkalichloride bei wachsender Menge der  $Ca$ - und  $Mg$ -chloride nicht zunehme, was ein Beweis dafür wäre, dass man die Alkalichloride von den alkoholischen Additionsverbindungen nicht trennen könne, wenn eine grössere Menge  $Ca$  und  $Mg$  zugegen sei.

Ich nahm gleiche Mengen  $K\ Cl$  und  $Na\ Cl$ , löste sie in Wasser und von dieser Lösung verdampfte ich eine abgewogene Menge. Ich wog dann die so gewonnene Mischung nach dem Trockeren und schwachem Glühen ab, und diese Menge diente zum Ausgangsmaterial der Versuche. Zu dieser Mischung wog ich das  $Ca\ Cl_2$  und  $Mg\ Cl_2$  zu und das Ganze löste ich in wenig Wasser.

Die Bestimmungen durchführte ich nach folgender Weise: die Alkalien,  $Ca$  und  $Mg$  enthaltende Lösung brachte ich in die Glasschale, dampfte am Wasserbade ein, dann goss ich zu dem trockenen Reste ungefähr 30 ccm. Amylalkohol, legte den Trichter wieder zurück, erwärmte es nun am Sandbade mit kleiner Flamme.

Nach vollständigem Vertreiben der Wasserdämpfe erwärmte ich die Lösung noch eine Stunde um alle Calcium- und Magnesiumchloride in Alkoholate zu überführen; in zwischen zerdrückte ich die zusammengeklebten Stückchen der Salzmenge mit einem Glasstabe, damit sie sich auf möglichst grosser Fläche mit dem Amylalkohol berühren können. Die amyloalkoholische Lösung wurde durch einen vorher vorbereiteten Gooch-Tiegel abfiltriert, die zurückgebliebene Salzmenge wurde mit 30 ccm. Amylalkohol nach der vorherigen Weise noch eine halbe Stunde behandelt und dann brachte ich die ganze Masse

in den Tiegel. Nach drei-viermaligen Waschen mit heissem, wasserfreiem Amylalkohol bleibt in dem Tiegel nur das reine K Cl und Na Cl, welche ich mit heissem Wasser aufgelöst, die Lösung im Platintiegel verdampft und den Rest nach Trocknen und schwachem Glühen abgewogen habe.

Die bei der Analyse der Salzmischungen gewonnenen Ergebnisse stellte ich in der I. Tabelle zusammen.

I. TABELLE.

No	Ca Cl <sub>2</sub>	Mg Cl <sub>2</sub>	Abgewogenes		Gefundenes	Differenz
			K Cl	Na Cl	K Cl + Na Cl	
	g	g	g		g	g
1	1·5	1·5	0·1000	0·1000	0·1976	—0·0024
2	1·5	1·5	0·1000	0·1000	0·1966	—0·0034
3	2·0	2·0	0·1000	0·1000	0·1966	—0·0034
4	2·0	2·0	0·0500	0·0500	0·0974	—0·0026
5	3·0	3·0	0·0250	0·0250	0·0476	—0·0024
6	3·0	3·0	0·0250	0·0250	0·0470	—0·0030
7	4·0	2·0	0·0200	0·0200	0·0368	—0·0032
8	4·0	2·0	0·0200	0·0200	0·0374	—0·0026

Aus der in der I. Tabelle ersichtlichen Angaben stellt sich heraus, dass der Unterschied zwischen den abgewogenen und gefundenen Gewichten von der Menge des in der Mischung gegenwärtigen Ca Cl<sub>2</sub>'s und Mg Cl<sub>2</sub>'s, ebenso von der des K Cl's und Na Cl's unabhängig ist, und die Unterschiede in jedem Falle ungefähr dieselben sind. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich auf technische Gründe zurückzuführen und auf den Umstand, dass an der freien Luft arbeitend, ein wenig Wasserdampf in dem Amylalkohol geraten kann. Dieser Versuchsfehler ist aber so gering, dass er die Pünktlichkeit der Resultate nicht in beträchtlicher Weise beeinflusst.

Die zurückgebliebenen Alkalichloride auf ihre Reinheit prüfend, fand ich, dass weder Ca noch Mg vorhanden war.

Nachdem das Amylalkohol nur mit den Chloriden des

Ca's, Mg's und Li's Alkoholate bildet und ferner weil nur die Chloride des K's und Na's in Amylalkohol vollständig unlöslich sind, ist es in jedem Falle notwendig dass man alle gegenwärtigen Salze in Chloride überführt. Aus der so vorbereiteten Substanz können wir nach der bekannten Methode leicht und rasch das K Cl und Na Cl bestimmen.

Diese Versuche, mit welchen ich die Alkalibestimmungen in Silikaten, Carbonaten, in pflanzlicher Asche und Mineralwässern durchführte, dienten eigentlich nur zur Vorbereitung der Substanz zur Amylalkoholischen Behandlung, und um sie dazu verwendbar zu machen.

### Bestimmung der Alkalien in Silikaten.

Die Bestimmung der Alkalien in Silikaten wird meistens mit der Lawrence-Smith'schen Methode<sup>5)</sup> durchgeführt. Die Aufschliessung geschieht bei dieser Methode mit grosser Menge von  $\text{Ca CO}_3$ ; zur vollständigen Abscheidung des Calciums, ist manchmal sogar dreimaliges Fällen — erst mit  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ , dann mit Ammonoxalat erforderlich und nachdem das Abscheiden mit Ammonoxalat erst nach 12 Stunden Stehen vollkommen ist, nimmt das Verfahren bei der schnellsten Arbeit zwei ganze Tage in Anspruch. Ausserdem hat die Methode noch einen — zwar nicht bedeutenden — Fehler, dass das bei der Aufschliessung in Form von Carbonat ausgeschiedene Mg als unlöslich betrachtet wird und die Ausscheidung des in kleinen Mengen gelösten Mg's vernachlässigt wird. Natürlich kann dieser Fehler welchen diese geringe Menge Mg verursacht, bei technischen Zwecken dienenden Analysen nicht in Betracht genommen werden; aber bei den exakten, wissenschaftlichen Bestimmungen ist es erwünscht, dass man der Wirklichkeit entsprechende Resultate erhalte.

Man entfernt den grössten Teil des Ca's aus der Lösung erst mit Ammon-carbonat und beendet das Ausscheiden mit Ammonoxalat; in beiden Fällen arbeitet man mit ammoniakalischen Lösungen was selbst bei Verwendung von jenaer Glasgefässen bedeutende Fehler verursachen kann. Nach meinen

<sup>5)</sup> Amer. Journ. Chem. Soc. 1 [2] L., S. 269. und Ann. d. Chem. u. Pharm.

eigenen Versuchen löst eine 5%-ige ammoniakalische Lösung von 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche eines jenaer Glases während 1 stündigen Kochens im Mittelwerte 1 Milligramm Alkali. In Anbetracht dieses Umstandes vermied ich die Benützung von Glasgefässen bei den vergleichenden Untersuchungen, welche ich zur Kontrolle der Amylalkoholischen-Methode durchführte und hauptsächlich die langwierigen Verdampfungen vollbrachte ich in Platinschalen.

Wenn man nach der Aufschliessung und Filtration von unlöslichen Teilen die Lösung ansäuert, werden in derselben nur Chloride sein und die grosse Menge des Ca Cl<sub>2</sub>'s kann mit Amylalkohol leicht gelöst werden. So kann man die langwierige, zweimalige Fällung und das damit verbundene Vertreiben der Ammonsalze vermeiden.

Zur Durchführung des amyalkoholischen Verfahrens wurde die nach der Aufschliessung gewonnene wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, zur Trocken verdampft und mit Amylalkohol nach der bekannten Weise behandelt. Es geschieht manchmal, dass ein wenig Kieselsäure zurückbleibt, zu deren vollständigen Entfernung es ratsam ist den trockenen Rest vor der amyalkoholischen Behandlung mit konzentrierter Salzsäure zu befeuchten, bei 110° C zu trocknen, in salzsäurehaltigen Wasser zu lösen und dann zu filtrieren. Die amyalkoholische Methode hat — ausserdem, dass das zweimalige Fällungen ferner das Vertreiben der Ammonsalze ganz wegfällt — auch noch den Vorteil, dass man nicht mit ammoniakalischen Lösungen arbeitet und deshalb können aus den Porzellan-, oder Glasgefässen keine fremden Alkalien in unsere Substanz gelangen.

Bei den Untersuchungen, welche ich zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten durchführte; wurden die Silicatproben nach Lawrence-Smith behandelt und in der einen Probe wurden die Alkalien vom Ca durch Fällung, in der anderen Probe durch das amyalkoholische Verfahren getrennt.

Die Ergebnisse fasste ich in der II. Tabelle zusammen. Aus dieser Tabelle ist es ersichtlich, dass die mit der Fällungsmethode gewonnenen Mengen der Alkalichloride immer etwas grösser sind als die mit dem amyalkoholischen Verfahren gewonnenen Mengen.



Diesem kleinen Überschuss, nachdem er consequent vorhanden ist, können nur jene Ursachen hervorrufen, auf die ich schon hingewiesen habe. In erster Reihe spielt hier die Ausserachtlassung des  $Mg\ CO_3$ 's beider Fällung eine Rolle. Dass bei dem Lawrence-Smith'schen Verfahren Mg in die Alkalichloride gelangt, habe ich bei jeder einzelnen Bestimmung qualitative nachgewiesen;

II. TABELLE.

No	Untersuchte Silikate	Zur Bestimmung abgewogene Menge	Mit Amylalkoholischen Verfahren K Cl + Na Cl			Mit Fällungsmethode K Cl + Na Cl		Differenz	
			g	g	%	g	%	g	%
1	Geschlämmte Tonerde I.	0·5000	0·0248	0·0255	5·10	0·0278	5·38	0·0014	0·28
			0·0274			0·0260			
2	Geschlämmte Tonerde II.	0·5000	0·0182	0·0183	3·66	0·0200	3·96	0·0015	0·30
			0·0184			0·0196			
3	Amfibol-Andesit	0·5000	0·0516	0·0519	10·38	0·0530	10·70	0·0016	0·32
			0·0522			0·0540			
4	Andesit I.	0·5000	0·0444	0·0440	8·80	0·0460	9·12	0·0016	0·32
			0·0436			0·0452			
5	Andesit II.	0·5000	0·0386	0·0393	7·86	0·0402	8·14	0·0014	0·28
			0·0400			0·0412			

aus dem nach dem Abwiegen aufgelösten Alkalichloriden hat sich das Magnesium mit  $Na_2\ HPO_4$  als sichtbarer Niederschlag ausgeschieden. Natürlich konnte ich an die quantitative Bestimmung des Mg wegen der zu kleinen Menge nicht denken.

Die zweite Ursache dieses Unterschiedes ist der Umstand, dass man bei dem amyalkoholischen Verfahren keine ammoniakalische Lösungen verwendet und sich deshalb keine Alkalien aus den Porcellan- oder Glasgefäßen auslösen.

Es ist noch zu bemerken dass die mit dem amyalkoholischen Verfahren gewonnene Alkalichloride frei von Calcium und Magnesium waren.

### Bestimmung der Alkalien in Salzsäure-löslichen Mineralien und Pflanzenasche.

Die feingepulverte Substanz wird in Salzsäure gelöst und aus der salzsäurigen Lösung werden zuerst die schweren Metalle und die Erdmetalle (Ba, Sr) gefällt und die eventuell vorhandene Sulfate mit Ba Cl<sub>2</sub> in Chloride verwandelt. Der nach dem Verjagen der Ammonsalze zurückgebliebene Rest enthielt wenig Ca Cl<sub>2</sub>, Mg Cl<sub>2</sub>, Li Cl, Na Cl und K Cl. In dieser Mischung wurden die Alkalien parallel mit der Amyalkoholischen- und Fällungsmethode bestimmt. Die Resultate sind in der III. Tabelle zusammengefasst.

III. TABELLE.

No	Substanz	Amyalkoholische Methode			Fällungsmethode			Unterschied %		
		Zur Bestimmung abgewogene Menge	K Cl + Na Cl		Abgewogene Substanz	K Cl + Na Cl				
			g	g		%	g		g	%
1	Aragonit	3·0000	0·0604 0·0600	0·0602	2·00	3·0000	0·0632 0·0626	0·0629	2·09	-0·09
2	Asche aus Blätter und Stängel der Statice Gmelinae	3·62 trockene Substanz 3·86 t. S.	0·3950 0·4386	10·92 11·20	11·50	3·50 t. S. 3·50 t. S.	0·3936 0·3954	11·24 11·29	11·26	-0·21
3	Asche aus dem Wurzel der Statice Gmelinae	3·81 t. S. 4·55 t. S.	0·1218 0·1360	3·19 2·98	3·08	4·25 t. S.	0·1360	3·20		-0·12
4	Asche aus Blätter und Stängel der Statice Tatarica	3·38 t. S. 2·67 t. S.	0·1160 0·0962	3·43 3·60	3·51	3·40 t. S.	1·258	3·70		-0·19
5	Asche aus der Wurzel der Statice Tatarica	4·69 t. S. 4·83 t. S.	0·0578 0·0726	1·23 1·50	1·36	4·55 t. S.	0·0687	1·51		-0·15

Ich muss hier die Aufmerksamkeit auf noch einen Vorteil der amyalkoholischen Methode lenken, welcher sich bei der Analyse eines viel Ca und Mg und dabei verhältnissmässig wenig K und Na enthaltenden Mineralen zeigt. In solchem Falle erhält man mit der Fällungsmethode, wenn man aus viel Substanz ausgegangen ist, sehr viel Ca und Mg Niederschlag; und die Auswaschung einer grossen Menge Niederschlages ist aber zeitraubend. Wenn man hingegen mit wenig Substanz arbeitet, kann wegen der kleinen Quantität des K Cl's und Na Cl's der Untersuchungsfehler gross ausfallen. Dagegen macht eine grössere Menge Ca oder Mg bei der Amyalkoholischen-Methode keine Schwierigkeiten.

### Bestimmung der Alkalien in Mineralwasser.

Die Verbreitung der Mineralwässer zur Alkalibestimmung geschieht nach der üblichen Weise und auch hier ist es wichtig, die Sulfate in Chloride zu überführen.

Ich führte in zwei aus Köhalm stammenden salzigen Mineralwässern die Alkalibestimmungen mit dem Amyalkoholischen- und auch mit der Fällungsmethode durch. Die Amyalkoholische-Methode gibt auch hier vollständig entsprechende Resultate und was die Zeitersparniss betrifft kann mit der Amyalkoholischen-Methode eine Analyse in ungefähr der halben Zeit,

IV. TABELLE.

No	Der trockene Rest des Wässers in 1 l. g	Die zur Bestimmung verbrauchte Menge ccm	Amyalkoholische Methode K Cl + Na Cl		Fällungsmethode K Cl + Na Cl		Unterschied g
			g	In 1 l. g	g	In 1 l. g	
1	17.66	10	0.1468 0.1470	0.1469 14.69	0.1474 0.1478	0.1476 14.76	0.0007
2	3.16	50	0.1280 0.1278	0.1279 2.558	0.1290 0.1288	0.1289 2.578	0.0020

wie bei der Fällungsmethode durchgeführt werden, unabhängig davon, ob man das Magnesium mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder mit  $\text{HgO}$  fällt.

### Zusammenfassung.

Die Vorteile der amylnalkoholischen Methode — in Gegensatz zu der Fällungsmethode — können in Folgenden zusammengefasst werden.

Wenn man die Silicate nach der Lawrence-Smith'schen Methode aufschliesst, gewinnt man der Wahrheit mehr entsprechende Resultate, wenn man das Calcium — anstatt zu fällen — mit Amylnalkohol extrahiert. Bei der amylnalkoholischen Methode wird in erster Reihe die Benützung des Ammoniak's vermieden, welcher aus den Glasgefässen Alkalien auslöst. Andererseits löst der Amylnalkohol samt dem  $\text{Ca Cl}_2$  auch die letzten Spuren des in kleinen Mengen immer vorhandenen  $\text{Mg}'s$ , so, dass in diesem Falle der Vorteil des amylnalkoholischen Extrahierens auch aus theoretischen Gründen anzuerkennen ist, was auch die diesbezüglichen Versuche vollständig rechtfertigten. Der andere Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass das zweimalige Füllen des Calciums, das Vertreiben der Ammonsalze und das Verbrennen der Oxalsäure überflüssig wird und daher die Bestimmung der Alkalien in bedeutend kürzerer Zeit durchgeführt werden kann.

In jenen Fällen, wo auch Sulfate vorhanden sind, kann die Anwendung der Ammonsalze nicht vermieden werden, auch beim amylnalkoholischen Verfahren nicht, weil man das überschüssige  $\text{Ba Cl}_2$  mit Ammoncarbonat entfernen muss. Aber auch in diesem Falle hat diese Methode den Vorteil, dass sie viel rascher ist als die Fällungsmethode.

Bei viel  $\text{Ca}$  und  $\text{Mg}$  und verhältnissmässig wenig Alkali enthaltenden Substanzen kann man bei der amylnalkoholischen Methode — in Gegensatz zu der Fällungsmethode — von einer viel grösseren Menge der Substanz ausgehen und so kann der Versuchsfehler auf das Minimum herabgesetzt werden.