

## **Eine neue volumetrische Bestimmung von kleinen Mengen Natrium.**

Von

**Stefan Rusznyák und Ella Hatz.**

Aus der Medizinischen Klinik der Kgl. Ung. F. J.-Universität, Szeged.  
(Direktor: Prof. Dr. Stefan Rusznyák).

[Eingegangen am 27. Juni 1932.]

Seitdem A. Streng<sup>1)</sup> zum Nachweis des Natriums ein spezifisches Reagens, bestehend aus einer Lösung von Magnesium- und Uranylacetat bekanntgab, fehlte es nicht an Versuchen, dieses Reagens, bezw. ihm ähnliche, zur gravimetrischen Bestimmung des Natriums zu verwenden<sup>2)</sup>. Die diesbezüglichen gravimetrischen Bestimmungsmethoden konnten eine Genauigkeit bis durchschnittlich  $\pm 0,5\%$  erreichen; durch sie wurden eigentlich schon die Wege volumetrischer Bestimmungsmethoden gebnet, da es sich bei ihnen um die quantitative Abscheidung des Natriums als in wässrigem Alkohol unlösliches Uranylzinknatriumacetat,  $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , bezw. Uranylmagnesiumnatriumacetat,  $(\text{UO}_2)_3\text{MgNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , handelt. Es können nämlich in der wässrigen Lösung des Niederschlags bekannte volumetrische Bestimmungen des Uranyl-Ions, das seiner Menge nach zur Menge des Natriums in gegebenem Verhältnis steht, vorgenommen werden.

Ein solcher Weg wurde zuerst von A. Nau<sup>3)</sup> gezeigt, der in der angesäuerten wässrigen Lösung des Niederschlags das Uranylsalz mit Zink reduzierte und dann einer oxydimetrischen Bestimmung unterwarf. Das Nausche Verfahren ist etwas langwierig und kann — nach unserer Erfahrung — bei kleinen Mengen Natrium nicht mit Erfolg angewendet werden.

Die Bestimmung kleiner Mengen Natriums wurde eigentlich erst möglich, als J. M. Kolthoff<sup>4)</sup> die Bereitung des durch A. Kling und

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **23**, 186 (1884).

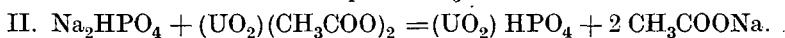
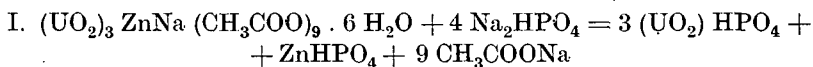
<sup>2)</sup> A. Blanchetière, Bull. soc. chim. de France [4] **33**, 807 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 78 (1924/25). A. Kling und A. Lassieur, Chim. et Ind. **12**, 1012 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 398 (1927). H. H. Barber und J. M. Kolthoff, vergl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929). E. Kahane, Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 382 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 326 (1931).

<sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **73**, 311 (1928).

<sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **70**, 397 (1927).

A. Lassieur<sup>1)</sup> empfohlenen Reagenses (Uranylzinkacetat) derart modifizierte, dass seine Empfindlichkeit und sein spezifisches Verhalten gegenüber Natrium-Ionen weiter verfeinert, bezw. noch schärfer ausgeprägt wurde. Die seitdem veröffentlichten volumetrischen (oxydimetrischen<sup>2)</sup>, acidimetrischen<sup>3)</sup> und fällungsmethodischen<sup>4)</sup> Verfahren sind jedoch einerseits zu langwierig, anderseits zur Bestimmung kleiner Mengen Natriums nicht geeignet<sup>5)</sup>.

Das Prinzip des von uns ausgearbeiteten Verfahrens ist folgendes: Man löst den mit Hilfe des Kolthoffschen Reagenses aus wässrig-alkoholischer Lösung abgeschiedenen Niederschlag in heissem Wasser, scheidet mit einem bekannten Überschuss von Dinatriumhydrophosphat die Phosphate des Zinks und des Urans ab und misst das unverbrauchte Dinatriumhydrophosphat, in Gegenwart von Cochenille als Indikator, mit einer bekannten Lösung von Uranylacetat zurück<sup>6)</sup>. Die Reaktion kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Wie aus der I. Gleichung ersichtlich ist, entspricht 1 Atomgewicht Natrium 4 Molgewichten Dinatriumhydrophosphat. 1 *ccm* 0,05 m-Dinatriumhydrophosphatlösung ist demnach 0,2874 *mg* Natrium äquivalent.

### Die Ausführung der Bestimmung.

Reagenzien: 1. Uranylzinkacetatlösung. Bereitung<sup>7)</sup>: 10 *g* reinstes Uranylacetat und 30 *g* Zinkacetat werden in 50 *ccm* 4%iger, bezw. 50 *ccm* 2%iger Essigsäure heiss gelöst und die beiden Lösungen noch heiss vereinigt. Man kocht abermals kurz auf und versetzt die Lösung nach Abkühlen mit 100 *ccm* 96%igem Alkohol. Das Reagens wird zweckmäßig

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> H. Gall und K. H. Heinig, Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 154 (1931).

E. Kahane, a. a. O.

<sup>3)</sup> J. T. Dobbins und R. M. Byrd, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3288 (1931).

<sup>4)</sup> E. R. Caley, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1349 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 382 (1931).

<sup>5)</sup> Vollständigkeitshalber sei hier erwähnt, dass unlängst eine colorimetrische Bestimmungsmethode kleinster Mengen (0,01—0,16 *mg*) von Natrium veröffentlicht wurde. R. A. Mc Cance und H. L. Shipp, Biochem. Journ. **25**, 449 (1931). Das Verfahren, das übrigens auch mit dem Acetatniederschlag arbeitet, kann — da seine Anwendbarkeit an ein teures Instrument gebunden ist — sicherlich nicht auf ganz allgemeine Verbreitung rechnen.

<sup>6)</sup> F. Repiton, Monit. scient. **21**, II, 753 (1907); vergl. diese Ztschrft. **49**, 154 (1910).

<sup>7)</sup> J. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **70**, 397 (1927).

im Eisschrank aufbewahrt. — 2. Gesättigte alkoholische Lösung von Uranylzinknatriumacetat. *Bereitung*: Man scheidet einen Acetatniederschlag (siehe weiter unten) aus einer reinen Natriumchloridlösung ab und suspendiert ihn (nach wiederholtem Waschen auf dem Filter mittels Alkohols) in 96%igem Alkohol, lässt stehen und dekantiert, oder filtriert die klare Lösung ab. — 3. Cochenillelösung. *Bereitung*<sup>1)</sup>: Man kocht etwa 2 g Cochenille mit 100 ccm Wasser am Rückflusskühler 1 Stunde lang, filtriert die Lösung noch heiss ab und versetzt das Filtrat — nach dem Erkalten — mit 50 ccm 96%igem Alkohol. — 4. 0,05 m-Dinatriumhydrophosphatlösung. — 5. 0,05 m-Uranylacetatlösung.

Man versetzt 1 ccm Natriumsalzlösung (0,2—4,0 mg Natrium) in einem Zentrifugenröhrchen von 15 ccm Inhalt mit 7 ccm Acetatreagens (1), mischt die Lösung gründlich durch und stellt sie hierauf eine halbe Stunde in den Eisschrank. Man zentrifugiert und saugt die klare Lösung mit Hilfe eines dünnen, am Ende zurückgebogenen Glasrohres ab. Nun wird der Niederschlag in 5 ccm mit Uranylzinknatriumacetat gesättigtem Alkohol (2) durch Schütteln gründlich aufgeschlämmt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird abgesaugt. Der so erhaltene Niederschlag wird mit 10—15 ccm heissem Wasser in ein Erlenmeyerkölbchen gewaschen, wobei ein vollständiges Lösen des Niederschlags bewirkt wird. Nach Zugabe von 3—20 ccm 0,05 m-Dinatriumhydrophosphatlösung wird kurz aufgekocht und die heisse Lösung in Gegenwart von 2 Tropfen Cochenillelösung (3) mit 0,05 m-Uranylacetatlösung titriert. Die anfangs intensiv rötliche Lösung wird von einem grünlichen Stich begleitet, allmählich heller gefärbt, um schliesslich, durch einen scharfen Übergang ins ausgeprägt Grüne den Überschuss an Uranyl-Ionen anzudeuten.

Wir haben unsere Versuchsergebnisse in der Tabelle (S.189) zusammengestellt. Es sei hier bemerkt, dass die Titerstellung der Dinatriumhydrophosphatlösung auf gravimetrischem Weg und zugleich auch titrimetrisch, mit Hilfe einer aus „pro analysi“-Uranylacetat bereiteten Standardlösung, vorgenommen wurde. Die zwei Resultate stimmten untereinander sehr gut überein.

Da die Anwendbarkeitsbedingungen des Kolthoffschen Reagenses schon durch mehrere Forscher eingehend klargelegt wurden, so hielten wir es für überflüssig, auf diesbezügliche Untersuchungen einzugehen. Es sei hier nur soviel erwähnt, dass die Gegenwart von Ca-, Mg-, Sr-, Ba-, Fe-, NH<sub>4</sub>-, Li- und K-Ionen (letztere bis zur dreissigfachen Menge des vorhandenen Natriums) die Bestimmung nicht beeinflusst. Störende Komponenten müssen natürlich vorher abgeschieden werden, so z. B. Phosphate mittels einer alkoholischen Zinkacetatlösung.

1) J. M. Kolthoff, diese Ztschrift. 70, 397 (1927).

Angewandte NaCl-Lösung		0,05 m-Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -Lösung	0,05 m-Uranylacetat-Lösung	Gefunden Na	Berechnet Na	Abweichung
ccm	%ig	ccm	ccm	mg	mg	mg
1	1,0	20	6,39	3,91	3,93	-0,02
1	1,0	20	6,36	3,92	3,93	-0,01
2	0,1	3	0,25	0,790	0,786	+0,004
2	0,1	3	0,26	0,787	0,786	+0,001
1	0,1	3	1,633	0,393	0,393	0,000
1	0,1	3	1,64	0,390	0,393	-0,003
1	0,1	3	1,63	0,394	0,393	+0,001
1	0,1	3	1,648	0,389	0,393	-0,004
2	0,05	3	1,633	0,393	0,393	0,000
2	0,05	3	1,623	0,396	0,393	+0,003
2	0,05	3	1,623	0,396	0,393	+0,003
1	0,05	2	1,339	0,190	0,196	-0,006
1	0,05	2	1,297	0,202	0,196	+0,006
1	0,025	2	1,661	0,095	0,098	-0,003
1	0,025	2	1,628	0,107	0,098	+0,009

Wir sind bestrebt, unsere Methode zur einwandfreien Bestimmung des Natriumgehalts von Blutserum, Vollblut und andern organogenen Stoffen heranzuziehen und werden unsere Versuchsergebnisse in Kürze bekanntgeben.

*Szeged, im Juni 1932.*