Ueber die einfachste Art der quantitativen Ermittlung des Natron- und Lithiongehaltes in einer Mischung von Lithiumcarbonat und Natriumbicarbonat.

Von E. Holdermann, Apotheker in Seelbach bei Lehr.
(Amtliche Untersuchungsanstalt.)

Das Lithiumcarbonat wird bekanntlich auf einen Gehalt an anderen Alkalicarbonaten in der Weise geprüft, dass man es durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und die Lösung mit einer bestimmten Menge 90 proc. Weingeist versetzt, wobei sich die etwa vorhandenen Sulfate des Kaliums und Natriums durch eine Ausscheidung zu erkennen geben. Die Pharmacopöecommission hat schon bei der Fassung des für „Lithium carbonicum“ vorgeschlagenen Textes darauf hingewiesen, dass man auf Grund des niedrigen Atomgewichtes des Lithiums durch einen mit dem scharf getrockneten Salze vorgenommenen Sättigungstiter einen sehr einfachen und sicheren Anhaltspunkt für die Reinheit eines zu untersuchenden Lithiumcarbonats gewinnen kann und hat auch in sehr anerkennenswerther Weise in ihrer Fassung Zahlenwerthe gewählt, die auf stöchiometrischer Grundlage beruhen.

Dem Einsender dieses war kürzlich die Aufgabe gestellt, in einer ihm vorgelegten Menge einer Mischung von Lithiumcarbonat und Natriumbicarbonat, die ja in der Heilkunde nicht selten ordinirt wird, und die sich bei der qualitativen Prüfung nur aus diesen beiden Ingredientien bestehend erwies, den relativen Gehalt der letzteren genau zu ermitteln.

Die gewichtsanalytische Methode, nach welcher das Lithium in Phosphat überzuführen ist, erfordert einen erheblichen Zeitaufwand, indem man die Waschwässer wiederholt eindampfen und den Rückstand fractionirt mit Wasser aussüssen muss; auch ist die Genauigkeit der so erhaltenen Resultate keine unbegrenzte, zumal da die Löslichkeit des Lithiumphosphats in Wasser durch das zugleich gegenwärtige Natriumphosphat merklich beeinflusst wird. Es schien mir daher gerathener, die Bestimmung auf indirectem Wege zu versuchen und habe ich hierbei ein so zufriedenstellendes Resultat erhalten, dass ich eine Veröffentlichung an dieser Stelle für geboten halte.

Bevor ich das zur Untersuchung vorliegende Gemisch in Arbeit nahm, habe ich mich durch eine Reihe von Versuchen davon überzeugt, wie gross der Gewichtsverlust ist, den das Lithiumcarbonat

in der Glühhitze erleidet und wie es sich mit demselben verhält, wenn das Lithiumcarbonat in Mischung mit Natriumcarbonat geglüht wird. Es stellte sich mir dabei heraus, dass der Gewichtsverlust, der beim Erhitzen des Lithiumcarbonates für sich bis zum Schmelzen eintritt, bis zu 2,15 Proc. beträgt, dass dagegen beim Schmelzen einer Mischung von 1 Theil Lithiumcarbonat mit 4 Theilen Natriumcarbonat, dessen Glühverlust ich genau ermittelt hatte, ein Entweichen von Kohlendioxyd aus dem Lithiumcarbonat nicht stattgefunden hat. Das Erhitzen wurde bei schwacher Rothglühhitze vorgenommen und nicht unnöthig über das Schmelzen hinaus ausgedehnt, jedoch bis zur Gewichtsconstanz fortgesetzt.

Die hierbei hinterbleibende Schmelze kann nur aus reinem Natriumcarbonat und Lithiumcarbonat bestehen und da diese beiden in ihrer Moleculargrösse so sehr von einander differiren und beide zweiwerthig sind, so muss man aus einem genau ausgeführten Alkalinitätstiter das relative Verhältniss derselben durch die untenstehende Gleichung mit zwei Unbekannten berechnen können.

Die Bestimmung wurde nun auf folgende Weise ausgeführt:

2,502 g des Gemisches wurden in einem Platintiegel bis zur schwachen Rothglühhitze erwärmt und darin so lange erhalten, bis die Masse geschmolzen war und eine Gewichtsabnahme nach dem Erkalten im Exsiccator nicht mehr constatirt werden konnte. Das Gewicht der so erhaltenen Schmelze betrug 1,771 g, der auf Conto des Kohlendioxyd- und Wassergehaltes und der etwa noch anhaftenden hygroskopischen Feuchtigkeit zu schreibende Glühverlust 0,731 g oder 29,21 Proc.

Der Platintiegel wurde in eine geräumige Porzellanschale gestellt, zu der Schmelze 40 ccm Normalsalzsäure gesetzt und, nachdem hierdurch vollkommene Lösung von saurer Reaction eingetreten war, die Porzellanschale im Wasserbade bis zum Entweichen des Kohlendioxydes erwärmt, der Platintiegel herausgenommen, sorgfältig mit Wasser in die Schale abgespült und nun unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator der Säureüberschuss mit genau stimmender Normalkalilauge zurücktitirt. Es waren hierzu 2,5 ccm erforderlich; mithin wurden 37,5 ccm zur Sättigung der alkalischen Schmelze verbraucht.

Bezeichnet man den Gehalt der Salzsäure pro ccm mit a , die Zahl der zur Sättigung verbrauchten ccm mit t , so wird die Chlorwasserstoffmenge durch at ausgedrückt. Wählt man ferner für das

Verhältniss, in dem der Chlorwasserstoff Lithiumcarbonat anzeigt,

$$\frac{\text{HCl}}{\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{CO}_3} = \alpha, \text{ und für das gleiche Verhältniss des Natriumcarbonats}$$

$$\frac{\text{HCl}}{\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3} = \beta, \text{ und für das Gewicht der alkalischen Schmelze die}$$

Bezeichnung A , so gelangt man, wenn man die in der in Arbeit genommenen Menge der Mischung zu suchende Menge von Lithiumcarbonat $= x$ und die von Natriumcarbonat $= y$ setzt, zu folgenden zwei Gleichungen, aus denen sich mit Leichtigkeit x und y berechnen lassen:

$$x + y = A; \quad \alpha x + \beta y = at.$$

Es ergibt sich hieraus für

$$x = \frac{\beta A - at}{\beta - \alpha} \quad \text{und für} \quad y = \frac{\alpha A - at}{\alpha - \beta}.$$

Für die oben genannte Menge von 2,502 g des Gemisches beträgt $A = 1,771$; $a = 0,0365$ g; $t = 37,5$; at mithin 1,36875; $\alpha = 0,9865$; $\beta = 0,6887$.

Führt man diese Werthe in obigen Buchstabenausdruck ein, so erhält man für x , also Lithiumcarbonat, 0,5006 g oder in Procenten 20,0 Proc.; y , also Natriumcarbonat, berechnet sich zu 1,2704 g oder 50,77 Proc.

Zusammenstellung:

Glühverlust (Kohlendioxyd, Wasser u. Feuchtigkeit)	29,21 Proc.
Lithiumcarbonat	20,00 "
Natriumcarbonat	50,77 "
	<hr/> 99,98 Proc.

Wenn man nun den Glühverlust lediglich zu dem ermittelten Natriumcarbonat in Beziehung bringt, das Verhältniss auf Procente berechnet und mit dem für Natriumbicarbonat stöchiometrisch berechneten Procentverhältnissen vergleicht, so ergibt sich im ersteren Falle das Verhältniss 36,5 : 63,5, im andern ein solches von 36,9 : 63,1, also eine nicht nennenswerthe Abweichung. Man wird mir daher Recht geben, wenn ich das untersuchte Gemisch für ein solches von 1 Theil Lithiumcarbonat mit 4 Theilen Natriumbicarbonat erklärt habe und zwar müssen die beiden Körper in hohem Grade rein gewesen sein, was sich auch noch durch eine gewichtsanalytisch ausgeführte Kohlensäurebestimmung bestätigte.