

# Allgemeine Betrachtungen zur Analytik des Salzes—gegenwärtiger Stand der Normung von Analysemethoden in ISO\* und ESSA\*\*

Wilhelm Doll

Deutsche Solvay-Werke GmbH  
Postfach 1360 und 1380  
D-4134 Rheinberg 1

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Überblick über die Salzanalyse und über den Stand der Normung von Analysemethoden in ISO (= Internationale Normungsorganisation) und ESSA (= Europäischer Salzstudienausschuß) gegeben. Die Prinzipien der in den Salzlaboratorien angewendeten Methoden sowie der erstellten bzw. in Vorbereitung befindlichen Normen werden erläutert. Sowohl das bergmännisch oder durch Aussolung aus Meeresablagerungen vergangener erdgeschichtlicher Epochen geförderte Salz als auch das in Salzgärten gewonnene Salz entstammen letztlich dem Meer. Neben den Hauptkomponenten Natrium und Chlorid weist das Salz daher qualitativ die gleichen Makroverunreinigungen auf, deren wesentliche Vertreter Sulfat, Calcium, Magnesium und Kalium sind. Das in Salzlaboratorien übliche Analysenprogramm beinhaltet neben der Körnungsanalyse die Bestimmung von Feuchtigkeit, Wasserunlöslichem und im Wasserlöslichen die o. g. Komponenten. Die praktizierten Methoden sowie bestehende ISO- und ESSA-Normen werden besprochen. Das Salz ist für uns Menschen von größter Bedeutung—wichtigster Grundstoff der chemischen Industrie, lebensnotwendig für unseren Stoffwechsel—die Anforderung an die Analytik des Salzes kann sich daher nicht in der Bestimmung der Makrokomponenten erschöpfen. Auf Methoden und bestehende sowie im Stadium der Vorbereitung befindliche ESSA-Normen zur Bestimmung natürlicher Spurenverunreinigungen (Schwermetalle, Bromid, Jodid u.a.) und von Zusätzen für Spezialsalze (Nitrit, Fluorid, Antibackmittel u.a.) wird eingegangen. Abschließend werden analytische Prüfmethode und Gehaltslimits für Natriumchlorid als Arzneimittel nach dem Europäischen Arzneibuch (*Pharmacopée Européenne*), Band I, das das Deutsche Arzneibuch (DAB 7) in Deutschland ersetzt hat, behandelt.

Wir werden uns bei der Salzanalyse

1. mit den Hauptkomponenten des Salzes, nämlich Natrium und Chlor befassen.
2. sind mit den Nebenbestandteilen die Komponenten Calcium, Magnesium und Sulfat, sowie das Wasserunlösliche bzw. das Säureunlösliche und die Feuchtigkeit, die wir zweckmäßiger mit dem anonymen Terminus "Trocknungsverlust" bezeichnen, zu bestimmen. Gegebenenfalls sind auch Kalium und Brom—je nach Herkunft und Qualität des zur Untersuchung vorliegenden Salzmaterials—zu bestimmen, so daß sie in diese zweite Gruppe der Nebenbestandteile einbezogen werden sollten.
3. sind Spurenbestandteile je nach Erfordernis und Notwendigkeit zu erfassen. Im allgemeinen geht es hier um Eisen und generell Schwermetalle, die von Natur aus im Salz enthalten sind, oder durch Abbau- oder Gewinnungsverfahren bedingt contaminierend ins Probenmaterial gelangen. Ihre Gehalte liegen in Spuren- bzw. Subspuren-Größenordnungen.
4. müssen schließlich Zusätze zum Salz bei der Produktkontrolle analytisch ermittelt werden. Hier seien erwähnt: Nitrit, Jodid, Fluorid oder Antibackmittel. Von

\*ISO = International Organization for Standardization.

\*\*ESSA = Europäischer Salzstudienausschuß.

letzteren gilt als am häufigsten verwendet das Kaliumhexacyanoferrat (II). Diese Zusätze sind dem Salz gezielt zugefügt worden, um das Salz speziellen Verwendungszwecken zuzuführen.

Die Hauptkomponenten Natrium und Chlorid wurden früher in den Salzlaboratorien gar nicht bestimmt; man bestimmte die Nebenbestandteile und ermittelte den Natriumchloridgehalt des Salzes rechnerisch durch Subtraktion der Nebenbestandteile. Ich sagte früher, möchte mich aber dahin korrigieren, daß diese indirekte Ermittlung des Natriumchloridgehaltes auch heute durchaus noch ihre Berechtigung hat und auch noch verbreitet angewendet wird.

Eine befriedigend genaue analytische Natriumbestimmung mit chemischen oder physikalisch-instrumentellen Methoden wie z.B. die Atom-Absorptions-Spektroskopie oder die Flammenphotometrie hat auch heutzutage trotz allen Fortschritts noch keine Erfolgsaussichten. Die Möglichkeit einer brauchbar genauen Natriumbestimmung in der Gehaltsgrößenordnung, die dem Natrium im Salz entspricht, nämlich 40 Prozent, ist heute noch nicht gegeben.

Anders sieht es bei der Bestimmung der zweiten Hauptkomponente, dem Chlor aus, das in der ionogenen Form des Chlorids vorliegt. Sowohl die argentometrische Chloridtitration nach Mohr als auch die mercurimetrische Methode, die in den letzten ein, zwei Jahrzehnten nicht nur in Laboratorien der Salzindustrie eine beachtliche Verbreitung gefunden hat, sind geeignet, zur Ermittlung des Natriumchloridanteiles im Untersuchungsmaterial herangezogen zu werden.

Das Prinzip der argentometrischen Chloridtitration ist: Lösung des Salzes in Wasser und Titration der Chloridionen mit einer Silbernitratlösung in Gegenwart von Chromationen. Sobald alles Chlorid mit den zugefügten Silberionen zum Silberchlorid umgesetzt ist, welches wegen seiner Unlöslichkeit ausfällt und die Lösung trübt, reagieren die ersten überschüssigen Silberionen mit den Chromationen zum rotbräunlichen Silberchromat und zeigen so den Titrationsendpunkt an. Die mercurimetrische Titration verläuft im Prinzip analog. Hier wird mit einer Quecksilber(II)-nitratlösung titriert mit dem Vorteil, daß die Lösung klar bleibt, da das sich bildende Quecksilber(II)-chlorid auch undissoziiert ist, aber in Lösung bleibt. Als Endpunktindikator dient Diphenylcarbazon, Farbwechsel von gelb nach malvenfarben, einem blauviolett. Routiniers behaupten, daß dieser Endpunkt leichter und schärfer zu erkennen ist als der nach der Mohr'schen Methode.

Zur Genauigkeit der Chloridbestimmung: Nach beiden Methoden lassen sich von qualifiziertem Personal auf ein bis zwei Zehntelprozent genaue Befunde erstellen. Umrechnung auf Natriumchlorid bedeutet natürlich auch circa Verdopplung der Streubreite. Und hier ist man dann wieder vor die Frage gestellt, ob die rechnerische Ermittlung des Natriumchlorids durch Subtraktion der Nebenbestandteile nicht doch vorzuziehen ist. Aus Zeitersparnisgründen

möchte ich Ihnen gleichzeitig mit der Kurzbesprechung der Prinzipien der einzelnen Bestimmungsmethoden auch einen Einblick in den augenblicklichen Stand der Normung der Analysemethoden für Natriumchlorid in ISO und ESSA geben.

In Tabelle 1 sind die von der internationalen Normungsorganisation ISO für Natriumchlorid erarbeiteten Normen angeführt, wobei ich besonders darauf hinweise, daß man sich im Rahmen der ISO im Technischen Komitee 47 ausschließlich mit der Erstellung dieser Analysennormen für *Natriumchlorid für technische Zwecke* befaßt hat. Ferner sollte auch erwähnt werden, daß die hier aufgezeigten ISO-Normen bis nahezu zur Endreife von der ESSA-Normungskommission vorbereitet worden sind, wobei eine merkliche Zahl der mitwirkenden Analytiker in beiden Arbeitskreisen aktiv waren bzw. noch sind.

Die ISO-Norm 2479 beinhaltet die Bestimmung des Wasserunlöslichen bzw. im Sonderfall des Säureunlöslichen und die Bereitung der Ausgangslösung für die Bestimmung der gelösten Hauptkomponente Chlorid und der Makrokomponenten Sulfat, Calcium und Magnesium. Das Unlösliche wird durch Filtration abgetrennt, getrocknet und ausgewogen. Im Unterschied zur entsprechenden ESSA-Norm ist in dieser ISO-Norm auch eine Arbeitsvorschrift für den Sonderfall des Säureunlöslichen enthalten, wobei der Grad der Acidität des wäßrigen Mediums von den interessierten Parteien selbst festgelegt werden kann bzw. muß. Das Filtrat stellt die Ausgangslösung für die eben genannten weiteren Komponenten dar.

TABELLE 1

Internationale Normen ISO,  
International Standards ISO,  
Natriumchlorid für technische Zwecke  
Sodium chloride for industrial use.

Nr	
2479	Bestimmung des Wasserunlöslichen oder Säureunlöslichen und Bereitung der Ausgangslösung für die weiteren Bestimmungen. (Determination of matter insoluble in water or in acid and preparation of principal solutions for other determinations.)
2480	Bestimmung des Sulfatgehaltes—Gravimetrische Methode als Bariumsulfat. (Determination of sulphate content—Barium sulphate gravimetric method.)
2481	Bestimmung der Halogenide, ausgedrückt als Chlorid—Mercurimetrische Methode. (Determination of halogens, expressed as chlorine, Mercurimetric method.)
2482	Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehaltes—Komplexometrische Methode mit EDTA. (Determination of calcium and magnesium contents, EDTA complexometric methods.)
2483	Bestimmung des Gewichtsverlustes bei 110°C. (Determination of the loss of mass at 110°C.)

Nach der ISO-Norm 2480 wird Sulfat in altbekannter klassischer Weise gravimetrisch bestimmt; die Schwerlöslichkeit des Bariumsulfates ermöglicht dieses Bestimmungsverfahren, in dem durch Zusatz von Bariumionen im Überschuß das Sulfat als Bariumsulfat ausgefällt, abfiltriert, bei ca. 800°C gegläht und anschließend ausgewogen wird.

Die Bestimmung des Chlorids nach der mercurimetrischen Titrationsmethode gemäß ISO-Norm 2481 habe ich eben schon erläutert.

Zur Bestimmung der Komponenten Calcium und Magnesium nach ISO-Norm 2482 wird die bekannte Methode der komplexometrischen Titration, hier mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) angewendet. Zum einen wird Calcium allein unter Verwendung von Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil), (GBHA), in stark alkalischem Medium titriert. Der Titrationsendpunkt ist durch deutlichen Farbwechsel von rot nach rein-gelb gekennzeichnet. Zum anderen wird die Summe Calcium + Magnesium in gepuffertem ammoniakalischen Milieu mit Hilfe von Eriochromschwarz T als Endpunktindikator titriert. Es tritt Farbwechsel von weinrot nach rein-blau ein. Andere gegebenenfalls anwesende mehrwertige Kationen werden mit Triäthanolamin maskiert und Störungen so ausgeschaltet. Die Methode gestattet ohne Schwierigkeiten auch noch Calcium- bzw. Magnesiumgehalte von 10 ppm sicher zu erfassen.

Schließlich sei die letzte von der ISO für Natriumchlorid für technische Zwecke genormte Bestimmung nach ISO-Norm 2483 noch erwähnt: Gewichtsverlust bei 110°C. Der Titel der Norm verrät das Prinzip, es wird die Gewichts Differenz einer Salzprobe vor und nach der Trocknung durch Wägung ermittelt. Man darf im Normalfall davon ausgehen, daß der Gewichtsverlust im wesentlichen dem oberflächlich anhaftenden Wasser, also der Feuchtigkeit entspricht. Zum geringen Teil kann auch Einschlußfeuchtigkeit mitspielen und schließlich ist—wenn auch sehr unwahrscheinlich—in Abhängigkeit von den Nebenbestandteilen eine HCl-Abspaltung nicht grundsätzlich auszuschließen.

Von Seiten ISO sind seit Abschluß der Arbeiten an den vorgenannten Normen bis jetzt keine weiteren Intensionen, weitere Parameter in der Salzanalyse zu normen.

In Tabelle 2 sind die von der ESSA-Normungskommission bis heute erstellten Analysennormen aufgelistet. Die ersten fünf der zitierten Normen stellen eigentlich die Vorläufer der soeben besprochenen ISO-Normen dar. Wir können sie daher sehr kurz abhandeln.

ESSA-Norm 22—die Zahl entspricht der Dokumenten-Nummer der ESSA-Analysennormungskommission—ist identisch mit der ISO-Norm 2479, enthält aber nicht den Sonderfall des Säureunlöslichen. Gleichzusetzen mit den ISO-Normen für die Bestimmung von Sulfat, von Calcium und Magnesium und des Gewichtsverlustes bei 110°C sind die ESSA-Normen Nr. 24, 25 und 21. Die Chloridbestim-

TABELLE 2

ESSA-Normen-Natriumchlorid  
Standards ECSS-Sodium Chloride

22	Bestimmung des Wasserunlöslichen. (Determination of matter insoluble in water.)
24	Bestimmung der Sulfate—Gravimetrische Methode als BaSO <sub>4</sub> . (Determination of sulphate content—BaSO <sub>4</sub> gravimetric method.)
23	Bestimmung der Halogenide—Argentometrische Methode nach MOHR. (Determination of halogens—Argentometric method, MOHR.)
25	Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehaltes—Komplexometrische Methode mit ÄDTA. (Determination of calcium and magnesium contents—EDTA complexometric methods.)
21	Bestimmung des Gewichtsverlustes bei 110°C. (Determination of the loss of mass at 110°C.)
90	Bestimmung von Nitrit mittels Permanganat-Titration. (Determination of nitrites—Volumetric permanganate method.)
91	Bestimmung von Jodid—Jodometrische Methode. (Determination of iodides—Iodometric method.)
118	Bestimmung von Eisen—Photometrische Methode mit 1,10-Phenanthrolin. (Determination of iron content—1,10-phenanthroline photometric method.)
136	Bestimmung von wasserlöslichem Hexacyanoferrat(II)—Photometrische Berlinerblau-Methode. (Determination of hexacyanoferrate(II), soluble in water—Prussian blue photometric method.)
144	Bestimmung von Kupfer—Photometrische Methode mit Zink-dibenzylthiocarbamat. (Determination of copper content—Zinc dibenzylthiocarbamate photometric method.)
145	Messung des pH-Wertes einer Salzlösung und Bestimmung der Alkalität durch Titration. (Measurement of pH value of a brine and determination of alkalinity by volumetric method.)

mung nach ESSA-Norm 23 erfolgt hier nach der eingangs erwähnten argentometrischen Methode.

Die ESSA-Norm 90 beschreibt die Bestimmung von Nitrit in Nitrit-behandeltem Salz, also z.B. Nitritpökelsalz. Zum Prinzip: Nitrit wird in saurem Milieu mittels bekannter Menge Permanganat zum Nitrat oxidiert, der Permanganatüberschuß danach mit Jodid eliminiert und der äquivalente Anteil des gebildeten Jods mit Thiosulfat titriert. Selbstverständlich darf das zu untersuchende Salz neben Nitrit keine bzw. nur vernachlässigbar geringe Anteile Permanganat-reduzierender Komponenten enthalten. Die Methode ist anwendbar auf Produkte, deren Nitritgehalt, ausgedrückt als Natriumnitrit, oberhalb 0,015 Gewichtsprozent liegen.

Die Bestimmung von Jodid in jodiertem Salz wird in der ESSA-Norm 91 behandelt. Jodid wird mit Bromwasser zum Jodat oxidiert, überschüssiges Brom mit Ameisensäure zerstört. In phosphorsaurem Medium wird Kaliumjodid

zugesezt und in der ablaufenden Reaktion eine dem Jodat äquivalente Menge Jod freigesetzt, welche mit Thiosulfat titriert wird. Man kann mit dieser recht empfindlichen Methode Jodid bis herab zu ca. 2 ppm zuverlässig erfassen.

Eisen ist ein Element, das wohl allgegenwärtig ist. In der ESSA-Norm 118 wird die photometrische Bestimmung des Eisens in Form des intensiv rot gefärbten Eisen(II)-orthophenanthrolinkomplexes beschrieben. Von Verarbeitungsapparaten eventuell als Abrieb in das zu analysierende Salz geratenes metallisches Eisen muß in Lösung gebracht und wie auch dreiwertiges Eisen in den zweiwertigen Zustand überführt werden, ehe der Farbkomplex mit dem 1,10-Phenanthrolin-Reagenz gebildet und anschließend photometrisch vermessen wird. Die Anwendung dieser Normvorschrift gestattet noch die Bestimmung von 1 ppm Eisen im Salz.

Das im Winter auf verschneiten und vereisten Straßen verwendete Streusalz ist während der Lagerung der Gefahr des Verbackens ausgesetzt. Um dies zu verhindern, werden Antibackmittel angewendet; der wohl wirkungsvollste Vertreter dieser Mittel ist das Kaliumhexacyanoferrat(II), auch Kaliumferrocyanid oder veraltet gelbes Blutlaugensalz genannt. Die ESSA-Norm 136 beschreibt seine Bestimmung im Salz. Hexacyanoferrat(II) bildet mit Eisen(II)-Ionen in saurer Lösung den Eisen(II)-hexacyanoferrat(II)-Komplex, der sich in Gegenwart von Eisen(III) sofort zum Berlinerblau oxidiert, das photometrisch quantitativ ausgewertet werden kann. Sehr geringe Mengen kann man auf einem Membranfilter anreichern, alkalisch auflösen und in reduziertem Volumen erneut ausfällen und vermessen. Mit dieser Anreicherungs-methode lassen sich noch 0,5 ppm Kaliumhexacyanoferrat quantitativ erfassen.

Zur Bestimmung von Kupfer in Spurenkonzentrationen im Salz dient die ESSA-Norm 144, die eine Arbeitsvorschrift zur photometrischen Bestimmung des Kupfers als Kupferdibenzylidithiocarbaminat beschreibt. Der gelbe Kupferkomplex bildet sich durch Reaktion vorhandener Kupferionen mit dem als Reagenz dienenden Zinksalz der N,N-Dibenzylidithiocarbaminsäure. Der Komplex weist ein Absorptionsmaximum bei 435 nm auf. In saurem Medium ist die Bestimmung praktisch selektiv, da Störungen, besonders durch Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan ausgeschaltet bzw. weitestgehend unterdrückt werden. Die Methode ist sehr empfindlich und erlaubt noch Kupfergehalte von 10 ppb quantitativ zu bestimmen.

Als letzte der von der ESSA-Analysennormungskommission fertiggestellten Normen ist die ESSA-Norm 145 zu nennen, die die Bestimmung des pH-Wertes nach der bekannten potentiometrischen Methode an einer Salzlösung der konventionellen Konzentration von 100 g Salz/Liter Wasser bei 20°C und die Bestimmung der Gesamthärte zum Inhalt hat. Zur pH-Messung ist ein pH-Meter, also ein Voltmeter ausgestattet mit einer Elektrodenmeßkette bestehend aus Glaselektrode und Kalomelbezugselektrode er-

forderlich. In der gleichen Probenlösung, in der der pH gemessen wurde, wird auch die Gesamthärte titriert und zwar derart, daß man ein gemessenes Volumen Salzsäure vorlegt und mit Natronlauge bis zum pH-Wert 5—elektrometrisch gemessen—zurücktitriert.

Mit den in den Tabellen 1 und 2 aufgelisteten ISO- und ESSA-Normen sind alle fertiggestellten Normen für die Salzanalyse behandelt. Von Seiten der ESSA-Normungskommission sind aber weitere Normen im Entwurf fertiggestellt und sind z. Zt. im Erprobungszustand. Vor einigen Wochen wurden sie einem Ringtest unterzogen, an dem 17 Laboratorien aus Ländern zwischen der Türkei und Großbritannien, zwischen Portugal und Dänemark teilnahmen. Im Augenblick werden die Ergebnisse statistisch ausgewertet. Diese Normenentwürfe sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Zahlen in der linken Spalte entsprechen den Dokumenten-Nummern der nebenstehenden Titel.

Beim Dokument 127 handelt es sich um die titrimetrische Kaliumbestimmung mit Hilfe von Natriumtetraphenylborat. Prinzip der Methode: Fällung des Kaliums aus der Salzlösung mittels Natriumtetraphenylborat, Filtration des Niederschlages und Wiederauflösung mit Aceton, Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid, wobei eine dem Kaliumgehalt äquivalente Menge Salzsäure freigesetzt wird, die durch Titration bestimmt wird.

Die beiden nächsten Analysemethoden gemäß Dokument 157 und 150 beschreiben die Bestimmung des Kaliums bzw. des Calciums und Magnesiums nach der modernen physikalischen Methode der Atom-Absorp-

TABELLE 3

Standards ECSS in Preparation  
Natriumchlorid-Sodium chloride

127	Bestimmung von Kalium—Titrimetrische Methode mit Natriumtetraphenylborat. (Determination of potassium content—Sodium tetraphenylborate volumetric method.)
157	Bestimmung von Kalium—Atomabsorptionsspektrophotometrische Methode. (Determination of potassium content—Atomic absorption method.)
150	Bestimmung von Calcium und Magnesium—Atomabsorptionsspektrophotometrische Methode. (Determination of calcium and magnesium contents—Atomic absorption method.)
129	Bestimmung von Fluorid—Photometrische Methode mit SPADNS. (Determination of fluoride—SPADNS photometric method.)
158	Bestimmung von Fluorid—Elektrometrische Methode mittels Fluor-selektiver Elektrode. (Determination of fluoride content—Electrometric method by means of fluoride selective electrode.)
148	Bestimmung von Brom und Jod—Jodometrische Methode. (Determination of bromine and iodine content—Iodometric method.)

tions-Spektroskopie, kurz AAS genannt. Es war und ist Prinzip in ISO und ESSA nur solche Analysenverfahren bei der Normung heranzuziehen, die ein möglichst großer Kreis von Interessenten auch tatsächlich von der Ausrüstung her anzuwenden in der Lage ist. Kostspielige und aufwendige apparative und instrumentelle Vorrichtungen konnten durchaus nicht überall vorausgesetzt werden. Im letzten Jahrzehnt hat die AAS—die eine solche nicht gerade billige Arbeitsweise darstellt—aber doch schon in vielen Laboratorien Eingang gefunden, daß wir hier glauben, neben den klassischen chemischen Analysenverfahren auch solche modernen Verfahren in die Normung einbeziehen zu dürfen und zu müssen. Das Prinzip der AAS ist: Zerstäubung der Probenlösung in eine heiße Flamme, z.B. aus Acetylen-Luft oder Acetylen-Lachgas und Messung der Absorption in der Flamme der von einer Hohlkathodenlampe emittierten Strahlung von für das zu bestimmende Element charakteristischer Wellenlänge. Für Kalium sind die Wellenlängen 766,5 bzw. 769,9 nm und gegebenenfalls 404,4 nm geeignet, für Calcium 422,7 nm und für Magnesium 285,2 nm.

Die Methode erlaubt in schneller und eleganter Weise Gehalte der vorgenannten Elemente von etwa 1 ppm zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Fluors in fluorierten Salzen werden mit den Entwürfen gemäß Dokument 129 und 158 eine chemische, photometrische und eine physikalische, potentiometrische Methode angeboten. Zum Prinzip der photometrischen Methode: Das Reagenz SPADNS, die Abkürzung für Sodium-2- (p-sulfophenylazo)- 1,8-dihydroxynaphthol-3,6- disulfonat, bildet in Lösung mit Zirkonium einen photometrisch auswertbaren Farblack. Andererseits binden anwesende Fluoridionen Zirkonium zum farblosen, sehr stabilen Zirkonhexafluoro-Komplex; das resultiert in einer Farbintensitätsabnahme, die sich photometrisch auswerten läßt.

Schneller und einfacher ist die potentiometrische Messung gemäß Normentwurf 158 mit einer Fluorid-selektiven Elektrode. Das Meßprinzip entspricht der pH-Messung. Der Anschaffungspreis einer solchen Elektrode liegt unter 1000,- DM und ist jedenfalls da gerechtfertigt, wo häufige

TABELLE 4

Natriumchlorid—Spezifikationen  
Europäisches Arzneibuch

Komponente	Grenzwert	Prüfmethode
NaCl	99,5% min; Tr.	Überschuß Silbernitrat, Rücktitr. mit Ammoniumrhodanid.
Acidität	1 mval/kg	Titration mit 0,02 N NaOH
Alkalität	2 mval/kg	Titration mit 0,02 N HCl
Bromid	53 ppm	Oxidation zu Br <sub>2</sub> ; Reaktion mit Fuchsin, Farbvergleich mit Bezugslösung.
Jodid	qualitativ	Oxidation zu J <sub>2</sub> , Nachweis mit Jodstärke.
Phosphat (PO <sub>4</sub> )	25 ppm	Fällung-Färbung mit Molybdat-Vanadat-Reagenz, Farbvergleich mit Bezugslösung.
Sulfat (SO <sub>4</sub> )	300 ppm	Fällung als BaSO <sub>4</sub> , Trübungsvergleich mit Bezugslösung.
Ammonium (NH <sub>4</sub> )	20 ppm	Reaktion mit Nessler's Reagenz-Farbvergleich mit Bezugslösung.
Barium	qualitativ	Fällung als BaSO <sub>4</sub> , Lösung muß auch nach 15 min. noch klar sein.
Calcium	100 ppm	Fällung als Oxalat, Trübungsvergleich mit Bezugslösung.
Magnesium	10 ppm	Reaktion mit Titangelb, Farbvergleich mit Bezugslösung.
Eisen	20 ppm	Reaktion mit Thioglykolsäure, Farbvergleich mit Bezugslösung.
Schwermetalle (Pb)	10 ppm	Reaktion mit Thioacetamid, Farbvergleich mit Blei-Bezugslösung.
Kalium	0,1%	Flammenphotometrie
Trockenverlust	1%	Trocknung bei 130°C
Zusätze	0	—

Messungen von Fluor zu machen sind. Der nutzbare Konzentrationsbereich, d.h. der Bereich, in welchem die semi-logarithmisch konstruierte Eichkurve linear verläuft ist sehr groß. Nach eigenen Messungen lassen sich so 2 bis 10 000 mg Fluorid/kg Salz (= ppm) schnell und zuverlässig bestimmen.

Als letzter der z. Zt. in Erprobung stehenden Normenentwürfe ist die Bestimmung von Bromid und Jodid—Entwurf gemäß Dokument 148—noch zu berichten. Die schon erwähnte ESSA-Norm 91 beinhaltet die Bestimmung von Jod in jodiertem Salz. In diesem Entwurf ging es ursprünglich um die Erfassung von Bromid. Die Methode läßt sich aber ohne großen Aufwand auch auf Jodid ausdehnen; man kann beide Komponenten getrennt hintereinander oder gemeinsam erfassen. Das Prinzip: Jodid und Bromid werden mit Hypochlorid in phosphatgepuffertem Milieu zu Jodat und Bromat oxidiert, das überschüssige Oxidationsmittel mit Ameisensäure zerstört. Durch Zugabe von Kaliumjodid wird im gleichen Milieu dem vorliegenden Jodat äquivalent Jod freigesetzt, das mit Thiosulfat ohne Verwendung von Stärkeindikator titriert wird. Bei anschließendem starken Ansäuern wird auch Bromat wieder reduziert und setzt ebenfalls den äquivalenten Jodbetrag frei, der nun mit

Stärkeindikator jodometrisch titriert wird. Wenn man sofort in stark saurem Milieu reduziert, werden Bromat und Jodat gemeinsam erfaßt. Die unteren Bestimmungsgrenzen liegen bei 5 ppm Jod und bei 3 ppm Brom.

Wenn hier die Methoden der Analysenbestimmungen standardisiert wurden, so ist das noch nicht mit dem Material, an dem die Methoden angewendet werden, nämlich dem Salz selbst geschehen. Das ist durchaus Absicht gewesen. Tabelle 4 zeigt die Normung des Produktes Salz, also Spezifikationen, mit der die Güte, die Qualität des Salzes zwingend vorgegeben wird und zwar nach dem Europäischen Arzneibuch, der Europäischen Pharmakopöe, die in Deutschland die Monographie "Natriumchlorid" des Deutschen Arzneibuches, DAB 7 abgelöst hat und heute nach meinem Wissen in allen EG-Staaten und in der Schweiz in Kraft ist. Hierin sind die Prüfmethode, das sind ja die analytischen Arbeitsweisen, auch vorgeschrieben, also genormt, aber darüber hinaus sind Grenzwerte gesetzt, denen das Untersuchungsgut genügen muß. Die zweite Spalte der Tabelle 4 gibt diese Grenzwerte an, wobei der oberste Wert als Minimalwert, alle anderen als Maximalwerte zu verstehen sind.