

(5,00 g trockenes Kaliumnitrat je 100 *ccm*). Die Temperatur des Thermostatwassers soll + 20° C betragen. Man läßt die Kammern einige Minuten im Interferometer stehen, worauf die Interferenz in üblicher Weise bestimmt wird. Bei niedrigerem Salpetergehalt als 66,5% werden die Kammern vertauscht.

Die Fehler beim Wägen und Verdünnen sind unbedeutend und können vernachlässigt werden. Die Ablesung im Interferometer dürfte sich sicher immer auf 15 Teilstriche genau ausführen lassen. Dies entspricht einem Fehler von maximal 0,1%. Es wurden etwa 50 Kontrollanalysen ausgeführt, wobei als Vergleichsverfahren die alte Eindampfmethode diente, bei der das Pulver mit Wasser ausgelaugt und die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft wird. Bei der Hälfte dieser Kontrollen wurden zwischen den beiden Verfahren kleinere Differenzen als 0,1% gefunden. Der größte Unterschied betrug 0,2%. Während die Dauer einer Analyse nach dem alten Verfahren wenigstens 5 Stunden beträgt, läßt sich eine Salpeterbestimmung nach der interferometrischen Methode mit Leichtigkeit in 30 Minuten ausführen.

Diese interferometrische Bestimmung von Salpeter ist schon seit einem Jahre im Laboratorium der Nitroglycerin Aktiebolaget zur Zufriedenheit angewendet worden und hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, da sie trotz beträchtlicher Zeitersparnis die gleiche Genauigkeit wie die alte Methode ergibt.

Zur Frage der Anwendung der Pikrinsäure bei der qualitativen mikrochemischen Analyse.

Von

A. F. Orlenko und N. G. Fessenko.

Ausgeführt im Laboratorium für analytische Chemie an der Gorkier Universität.

[Eingegangen am 13. Juli 1936.]

Bekanntlich gibt die Pikrinsäure mit Metallsalzen in Wasser schwer lösliche Salze oder Metallpikrate, die das Resultat der Austauschreaktion sind.

D. Müller und R. F. Marchand¹⁾ waren die ersten, die Pikrate erhalten haben, indem sie auf Metallcarbonate eine gesättigte wäßrige Lösung von Pikrinsäure einwirken ließen. Sie stellten fest, daß einige Metalle mit Pikrinsäure Doppelsalze bilden, wobei als zweiter Komponent stets ein Alkali-Kation beobachtet werden konnte.

¹⁾ F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, II, S. 686 (1896).

Auf Grund der Angaben von Müller und Marchand empfahl A. Rymysza¹⁾ im Jahre 1889, zur qualitativen Fällung der Pikrinsäure eine Kupfersalzlösung und 10%iges Ammoniak anzuwenden.

Im Jahre 1931 empfahl I. M. Korenman²⁾ auf Grund der Anweisungen von Rymysza ein Reagens, das zwei Teile einer gesättigten wäßrigen Lösung von Pikrinsäure und einen Teil 10%iges Ammoniak enthält, zu benutzen, um Cu⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Cd⁺⁺, Hg⁺⁺ und Au⁺⁺⁺ nachzuweisen. Die Reaktion ergab bei der von uns durchgeführten Nachprüfung ganz befriedigende Resultate. K. Haushofer³⁾ wandte zum Nachweis von Kalium nur eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure als mikrochemisches Reagens für Metalle an; ferner empfahl Fr. Steidler⁴⁾ zum Nachweis von Zirkonium eine gesättigte wäßrige Lösung von Pikrinsäure, wobei die Erfassungsgrenze 0,2 γ betrug.

Im Jahre 1930 empfahl A. J. Steenhauer⁵⁾ die Pikrinsäure zum Nachweis von Thallium.

Andere Hinweise auf die Anwendung einer wäßrigen Lösung von Pikrinsäure als Reagens zum mikrochemischen Nachweis von Metallen sind nicht vorhanden.

Unsere Untersuchung hatte den Zweck, die Pikrate systematisch zu erforschen, um die empfindlichen und charakteristischen Reaktionen, die in der Praxis der mikrochemischen Analyse benutzt werden können, aufzufinden.

Als Reagens nahmen wir eine gesättigte wäßrige Lösung von umkrystallisierter Pikrinsäure. Anfänglich nahmen wir zur Reaktion die Carbonate und Hydrate der Metalle; bei der Analyse ergaben sich aber Schwierigkeiten, da man die Metalle fällen und das fixe Alkali nachher sorgfältig auswaschen muß; daher mußten wir von diesem Verfahren absehen, obwohl die Reaktionen gut eintraten. Dann versuchten wir die Pikrinsäure auf ein Salz einer Mineralsäure einwirken zu lassen. In diesem Fall war die Empfindlichkeit etwas geringer, man konnte aber die Metalle unmittelbar in der Lösung nachweisen.

Wir arbeiteten folgendermaßen: 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung (0,02 *cm*) wurde auf die Platte aufgetragen, bis auf einen feuchten Rest eingedunstet, dann wurde auf den Rand des Rückstandes ein Reagentropfen gebracht; nach einiger Zeit hatten sich Krystalle gebildet. Das saure Medium läßt eine normale Bildung der Pikratkrystalle nicht zu, da die Säure in diesem Fall eine Zersetzung des Pikrats hervorruft; das Vorhandensein von Mineralsäure in der Lösung vermindert aber

¹⁾ Ein Beitrag zur Toxikologie der Pikrinsäure (1889); vergl. diese Ztschrft. **36**, 813 (1897); **90**, 114 (1932). — ²⁾ Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 276 (1931); diese Ztschrft. **90**, 114 (1932). — ³⁾ Mikroskopische Reaktionen S. 58 (1885). — ⁴⁾ F. Emich, Die mikrochemische Analyse (russische Ausgabe), S. 148 (1931). — ⁵⁾ Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 315 (1929).

auch die Löslichkeit der Pikrinsäure, deren Niederschlag aus farblosen Blättchen besteht (Abb. 71), die das Gesichtsfeld im Mikroskop erfüllen, was die Beobachtung der Pikratkrystalle erschwert.

Die Krystallbildung kann man daher nur im neutralen und alkalischen Medium beobachten.

Wir haben gefunden, daß mit Hilfe einer wäßrigen Pikrinsäurelösung folgende Kationen nachgewiesen werden können:

Kalium (Abb. 72). Beim Auftragen eines Tropfens des Reagenses und der Kaliumsalzlösung bilden sich glänzende Nadeln, die in allen Regenbogenfarben spielen. Einzelne Krystalle vereinigen sich bei einigermaßen konz. Kaliumsalzlösungen zu kompakten Sternchen; in verdünnten Lösungen kann man nur einzelne Nadeln beobachten. Krystalle von rhombischer Syngonie¹⁾ (v. Fedorow). Erfassungsgrenze²⁾: 0,18 γ ; Grenzkonzentration 1:5500³⁾.



Abb. 71. Pikrinsäure.

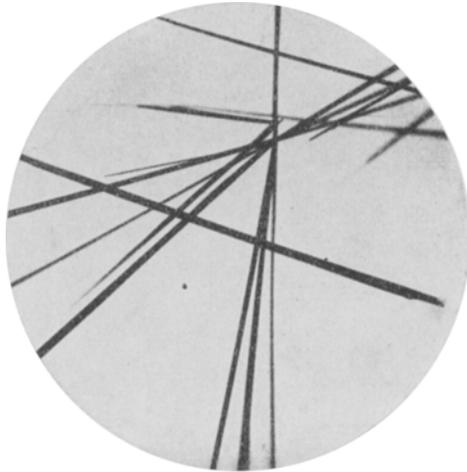


Abb. 72. Kaliumpikrat.

¹⁾ Ztschrift. f. Krystallogr. und Mineralog. **24**, 605 (1895); **31**, 21 (1899); nach F. Klockmann, Lehrbuch d. Mineralogie, 5. u. 6. Aufl., S. 50 (1912).

— ²⁾ Unter „Erfassungsgrenze“ versteht F. Feigl die

kleinste überhaupt nachweisbare Menge in Gamma, ganz unabhängig vom Volumen. Fr. L. Hahn [Mikrochemie **8**, 76 (1930)] schlägt im Einverständnis mit Feigl vor, den Ausdruck Empfindlichkeitsgrenze durch Grenzkonzentration zu ersetzen. Der Ausdruck „Empfindlichkeit“ bleibt der Kennzeichnung des Gesamtbildes einer Reaktion vorbehalten; eine Reaktion ist um so empfindlicher, je kleiner Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration und, bei Prüfung in Gegenwart von Fremdstoffen, das Grenzverhältnis gegen jeden einzelnen dieser Stoffe sind. — ³⁾ Die Grenzkonzentration wurde in bezug auf 1 Mikrotropfen (= 1 *cmm* = 1 *mg*) berechnet (H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, 3. u. 4. Aufl., S. 4 (1921)).

Natrium (Abb. 73). Die Krystalle von Natriumpikrat stellen Nadelbündel dar, die erst nach einiger Zeit auftreten und sich von den Kaliumkrystallen unterscheiden. Sie zeichnen sich durch eine geringere

Färbung aus und sind leichter löslich. Erfassungsgrenze: 1,1 γ ; Grenzkonzentration: 1:900.



Abb. 73. Natriumpikrat.

Ammonium. Das Ammonium bildet dem Kalium-pikrat analoge Krystalle, was auch zu erwarten war. Erfassungsgrenze: 0,3 γ ; Grenzkonzentration: 1:3300 (abgerundet).

Falls die Ionen der Alkaligruppe Kalium, Natrium, Ammonium nebeneinander zugegen sind, empfehlen wir folgendes Verfahren, das gute Resultate liefert:

Das Ammoniumsalz wird durch Erhitzen der Platte entfernt, danach wird 1 Reagentropfen auf den zurückgebliebenen trocknen Rest gebracht und 1 Minute einwirken gelassen. Die dichteste Ansammlung von Krystallen wird im Gesichtsfeld mit 2 Tropfen Wasser verdünnt; dabei löst sich das Natriumpikrat auf, das Kalium-pikrat dagegen bleibt unverändert.

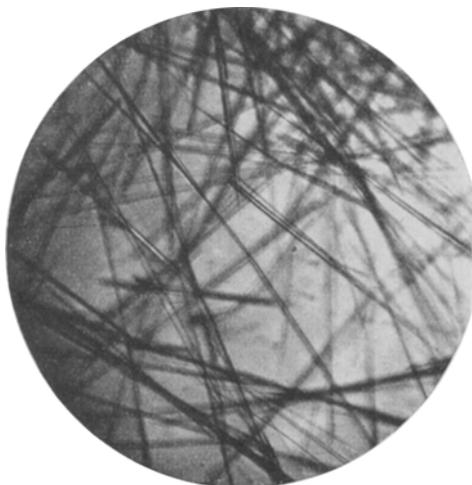


Abb. 74. Magnesium-pikrat.

Magnesium (Abb. 74). Die Magnesium-pikratkrystalle sind lange farblose Nadeln, die sich nur wenig von denen des

Natriumpikrats unterscheiden. Erfassungsgrenze: 2,3 γ ; Grenzkonzentration: 1:430 (abgerundet).

Barium (Abb. 75, S. 415). Eine Lösung von Bariumchlorid wurde bis auf einen feuchten Rest eingedunstet, darauf der Wirkung eines Tropfens des Reagenses unterworfen; nach einiger Zeit konnte man eine große

Menge von Krystallen beobachten. Die Krystalle haben im Mikroskop die Form eines an den Seiten gedehnten Rhombus und Vierecks. Erfassungsgrenze: 2,3 γ ; Grenzkonzentration: 1:430 (abgerundet).

Strontium. Die Krystalle von Strontiumpikrat sind breite Nadeln, die sich von den anderen Pikratkrystallen unterscheiden. Erfassungsgrenze: 6,1 γ ; Grenzkonzentration: 1:160 (abgerundet).

Calcium. Die Löslichkeit des Calciumpikrats ist so groß, daß das empfohlene Reagens zum Nachweis des Calciums nicht in Frage kommt. Es kann folgende Gesetzmäßigkeit beobachtet werden:

Mit steigendem Atomgewicht der Elemente der zweiten Gruppe (Calcium, Strontium, Barium) wächst die Empfindlichkeit der Reaktion mit Pikrinsäure.

Nickel und Kobalt. Nickel und Kobalt geben einander ähnliche Krystalle — lange Nadeln. Das Nickelpikrat unterscheidet sich vom Kobaltpikrat dadurch, daß das erstere hellgrün, das letztere rosa gefärbt ist. Erfassungsgrenze für Nickel: 7,2 γ ; Grenzkonzentration: 1:140 (abgerundet).

Die Empfindlichkeit für Kobalt ist so gering, daß die Reaktion nicht zum mikrochemischen Nachweis zu gebrauchen ist.

Blei (Abb. 76). Das Bleipikrat stellt lange farblose Nadeln dar. Erfassungsgrenze: 4,9 γ ; Grenzkonzentration: 1:200 (abgerundet).



Abb. 75. Bariumpikrat.

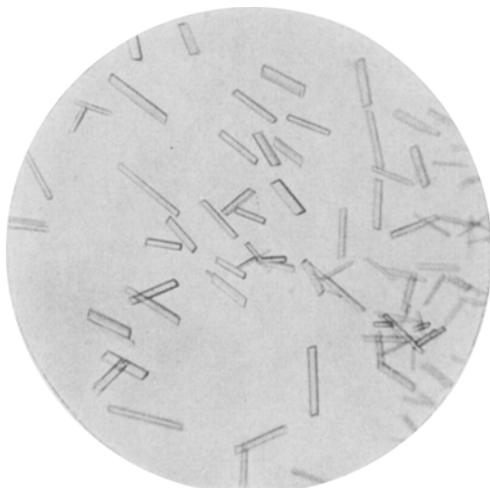


Abb. 76. Bleipikrat.

Die Empfindlichkeit der Reaktion für Blei läßt sich auf das Zweieinhalbfache steigern, wenn man Bleiacetat der Wirkung einer Pikrinsäurelösung unterwirft. In diesem Fall bildet sich, wie Müller gezeigt hat, folgendes Salz: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

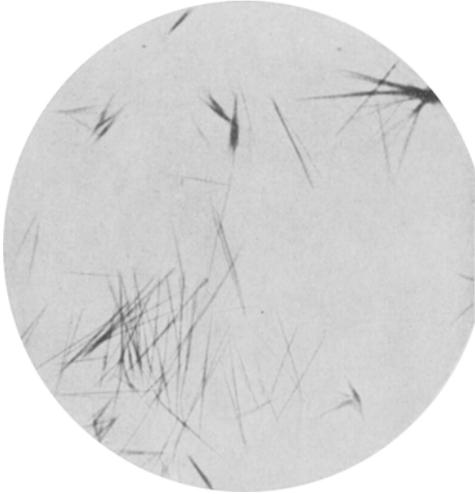


Abb. 77. Zinkpikrat.

dessen Krystalle im Mikroskop die Form gedehnter Rhomben haben (Abb. 76, S. 415). Erfassungsgrenze: 2,0 γ , Grenzkonzentration: 1:500.

Zink (Abb. 77). Bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf trocknes Zinksulfat erscheinen im Gesichtsfeld zerstreute Bündel feiner hellgelber Nadeln.

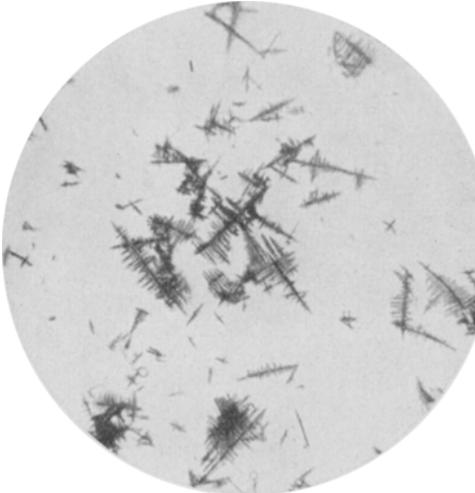


Abb. 78. Quecksilberpikrat.

Quecksilber (Abb. 78). Wenn man zu einem durch Erwärmen konz. Tropfen des Reagenses Tropfen einer Mercurio- oder Mercurisalz-lösung bringt, so erscheinen sofort orangefarbene Krystalle von Quecksilberpikrat, die im Mikroskop infolge der Undurchsichtigkeit des Pikrats als schwarze Kreuze oder Dendrite beobachtet werden können. Erfassungsgrenze: 3,0 γ , Grenzkonzentration: 1:330 (abgerundet).

Silber (Abb. 79, S. 417). Bei der Einwirkung des Reagenses auf das eingetrocknete Silbernitrat bilden sich Silberpikratkrystalle in Form von gespaltene Nadeln und

Rosetten, die besonders kennzeichnend für das Silberpikrat sind; diese Rosetten bestehen aus feinen, gebogenen braunen oder strohgelben Blättern, die an der Grundfläche gespalten sind. Erfassungsgrenze: 2,0 γ , Grenzkonzentration: 1:500.

Zusammenfassung.

Untersucht wurden 21 Kationen, die besonders oft in der analytischen Praxis vorkommen; dabei ergab sich, daß man durch Einwirken einer gesättigten wäßrigen Lösung von Pikrinsäure auf Metallsalze mit genügender Empfindlichkeit außer dem von Haushofer angegebenen Kalium noch folgende Kationen nachweisen kann:

NH_4^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Pb^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Hg^+ , Hg^{++} und Ag^+ .

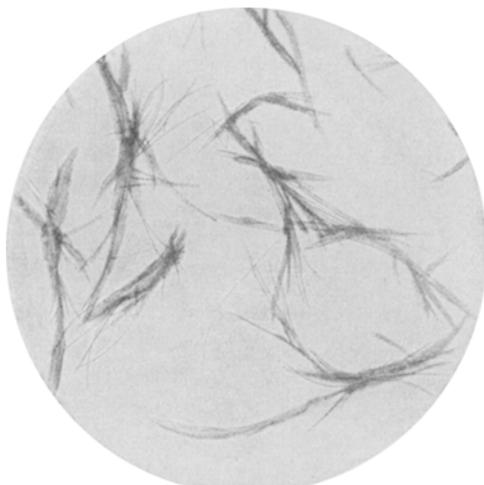


Abb. 79. Silberpikrat.

Die Verfasser sprechen Herrn Professor Djatschkowsky ihren besten Dank aus für die ihnen bei der Ausführung dieser Arbeit gegebenen Ratschläge.

Makrobestimmung des Kaliums mit Hilfe des Nitritverfahrens.

Von

L. Jendrassik und A. Polgár.

Aus der Medizinischen Klinik der Universität Pécs, Ungarn.

[Eingegangen am 25. September 1936.]

Zur maßanalytischen Bestimmung des Kaliums in der Biochemie, besonders bei physiologischen Untersuchungen, wo es sich meistens um kleine Mengen handelt, findet die Fällung als Hexanitrokobaltiat fast allgemeine Anwendung. In der anorganischen und allgemeinen chemischen Analyse dagegen konnte diese spezifische und empfindliche Fällungsart