

3) Kurve 3 (Fig. 4): 7.5 g Skatol, 1.404 g H₂SO₄ in 100 ccm

a = 0.573, b = 0.143.

t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l	t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l
Min.	Sek.			Min.	Sek.		
2	12	0.088	0.034	23	8	0.368	0.140
5	8	0.175	0.067	34	7	0.435	0.166
8	9	0.225	0.086	47	6	0.456	0.174
14	7	0.313	0.119	60	8	0.507	0.183
15	11	0.308	0.117	89	5	0.550	0.210

4) Kurve 3 (Fig. 4): 3.75 g Skatol, 0.2863 g H₂SO₄ in 100 ccm

a = b = 0.286.

t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l	t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l
Min.	Sek.			Min.	Sek.		
2	8	0.093	0.036	15	8	0.302	0.116
5	12	0.196	0.075	28	7	0.383	0.146
8	8	0.214	0.082	30	12	0.418	0.159
10	12	0.280	0.107	61	12	0.496	0.189

34. Jacob Kielland: Colorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums mit Hexanitro-diphenylamin (Dipikrylamin) sowie einige thermodynamische Angaben über das Amin und über dessen Kalisalz.

(Aus Porsgrunn, Norwegen, eingegangen am 9. Dezember 1937.)

Die bisher üblichen Methoden¹⁾ zur quantitativen Schnellbestimmung des Kaliums sind noch unbefriedigend.

Neuerdings haben indes A. Winkel und H. Maas²⁾ die Anwendung eines außerordentlich geeigneten Reagenses beschrieben — Hexanitro-diphenylamin (Dipikrylamin) —, und zwar für die Bestimmung auf gravimetrischem und konduktometrischem Wege. Sie erwähnten auch kürzlich, daß die Färbung der Lösung von Kaliumdipikrylaminat in Wasser zur colorimetrischen Bestimmung gut geeignet sei.

Die bisherigen Untersuchungen des Verf. bestätigen diese Behauptung. Durch Anwendung des handelsüblichen Pulfrich-Photometers (Stufenphotometer) konnten wir z. B. den Kaligehalt eines Mischdüngers binnen 30—40 Min. (Einwaage mitgerechnet) mit einer Genauigkeit von etwa 0.5% bestimmen, was für die technische Betriebskontrolle ausreichen dürfte.

¹⁾ s. z. B. J. H. Yoe, „Photometric Chemical Analysis“ (Wiley & Sons, New York 1928), Bd. I, S. 357; J. E. Schueler u. R. P. Thomas, Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. 5, 163 [1933]; G. Jander u. H. Faber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 225 [1928]; **181**, 189 [1929]. — F. Alten, H. Weiland u. B. Kurmies, Ztschr. Pflanzenernährung, Düng., Bodenkunde, Abt. A, **32**, 171 [1932].

²⁾ Angew. Chem. **49**, 827 [1936].

Wir benutzten eine schwach alkalische Lösung von Natriumdipikrylaminat in Wasser, entsprechend einer Normalität von etwa 0.1³⁾. Die Fällung wird zweckmäßig in einem 10—15 ccm fassenden Zentrifugengläschen mit verjüngtem Stiel (z. B. von 3 mm lichter Weite und 20 mm Länge) bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die zu fällende, neutrale oder schwach alkalische Lösung von etwa 5 ccm Gesamtvolumen mag 1 bis 7 mg K₂O enthalten; Ammoniakverbindungen dürfen nicht zugegen sein. Nach dem Zusatz des Reagenses wird mit einem dünnen Glasstabe etwa 1/2 Min. gut gerieben und gerührt, der Niederschlag in den Stiel herunter zentrifugiert und die überstehende klare Flüssigkeit mit Hilfe einer Pasteur-Pipette bis nahe an die Oberfläche der Krystalle dekantiert. Die Innenwand des Gläschens wird mit destilliertem Wasser gespült und das Kaliumdipikrylaminat (einschließlich Mutterlauge) in Wasser gelöst und auf 250 ccm verdünnt. Genau 5 ccm werden herauspipettiert und wieder auf 250 ccm aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösung wird im Pulfrich-Photometer gegen optisch reines Wasser gemessen⁴⁾, und zwar unter Vorschaltung des Spektralfilters S 43 bei einer Schichtdicke von etwa 50 mm.

Abbild. 1 zeigt den Verlauf der durch Fällung reiner Kaliumsulfatlösungen mit verschiedenen Mengen eines 0.09-normalen Reagenses erhaltenen Extinktionswerte.

Tab. 1 bringt eine Versuchsreihe zur Orientierung über die Empfindlichkeit und die erforderliche Reagensmenge; 5.65 mg K₂O in 5 ccm Wasser wurden mit 3 ccm Reagens verschiedener Stärke versetzt, und wie oben weiter verfahren.

Tabelle 1.

Milliäquivalent Reagens	Extinktion E (S 43) 50 mm Schichtdicke	ΔE bei Änderung der Reagensmenge um 1 %
0.050	0.485	—
0.096	0.885	—
0.168	1.135	0.45 %
0.192	1.180	0.25 %
0.25	1.215	0.03 %
0.28	1.220	0.02 %

Um möglichst unabhängig von Konzentrations- und Mengenschwankungen zu arbeiten, empfehlen wir daher eine Reagensmenge von mindestens 3 ccm 0.09-normaler Lösung.

Der Einfluß der Verdünnung geht aus Tab. 2 hervor, wobei 3.55 mg K₂O, in x ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Reagens gefällt wurden:

Tabelle 2.

Menge des Lösungswassers in ccm	2	4	6	8
Extinktion E (S 43) bei 50 mm Schichtdicke	0.775	0.760	0.740	0.715

³⁾ Bezügl. der Reinigung und Zubereitung des Reagenses mag auf die oben erwähnte Arbeit von Winkel und Maas verwiesen werden.

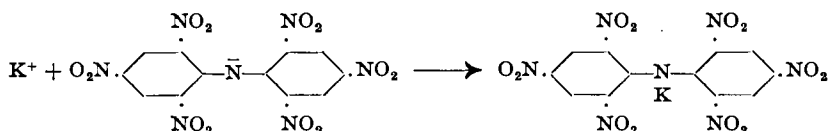
⁴⁾ Bezügl. der allgemeinen Vorsichtsmaßnahmen beim Photometrieren muß auf Bücher wie Yoe, „Photometric Analysis“, Löwe, „Optische Messungen des Chemikers und Mediziners“ (Dresden-Leipzig 1933), Urbach, „Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse“ (Wien-Leipzig 1937) und andere, sowie auf die Druckschriften der Fa. Carl Zeiss, Jena, verwiesen werden.

Genauigkeit und Reproduzierbarkeit sind sehr befriedigend; anscheinend sind sie nur durch die Leistungsfähigkeit der photometrischen Apparatur begrenzt. Als Beispiel mag die Versuchsreihe der Tab. 3 dienen. 5.65 mg K_2O , in 5 ccm Wasser gelöst, wurden mit 3 ccm 0.09-n. Reagens gefällt und wie oben weiter verfahren; jede unten angegebene Extinktion ist der Mittelwert von 5 Ablesungen.

Tabelle 3.

Bestimmung Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Extinktion E (S43) bei 50 mm Schichtdicke....	1.215	1.210	1.218	1.214	1.212	1.218	1.210
Abweichung vom Mittelwert in %	+0.1	-0.3	+0.3	+0.0	-0.2	+0.3	-0.3

Den Einfluß der Temperatur auf die Fällungsreaktion untersuchten wir in folgender Weise: 7.1 mg K_2O in 5 ccm Wasser wurden mit 0.70 ccm



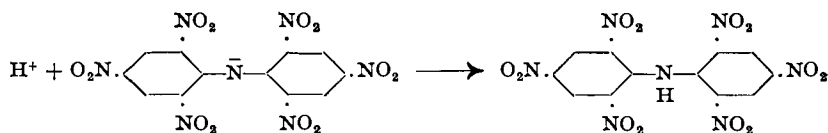
0.09-n. Reagens versetzt. Nach 2 Stdn. wurde ein aliquoter Teil der klaren, überstehenden Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur entnommen, die Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt (die Normalität des Dipikrylamins wurde nach: 0.000385 E (S 43)/ d_{cm} errechnet) und das Löslichkeitsprodukt des Kaliumdipikrylaminats rechnerisch ermittelt (Tab. 4).

Tabelle 4.

Temperatur	15°	25°	34°	49°
Löslichkeitsprodukt K_c ..	0.67×10^{-5}	1.04×10^{-5}	1.38×10^{-5}	3.14×10^{-5}

Arbeitet man daher mit einer etwa 98- bis 99-proz. Ausfällung des Kaliums, so verursachen Temperaturunterschiede von etwa 3° einen Fehler von nur 0.1 bis 0.3%.

Der Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration gemäß:



muß in Betracht gezogen werden, da die Löslichkeit des Dipikrylamins beträchtlich kleiner als die seiner Salze ist. Wir haben deshalb die Konzentration des gelben Anions in Pufferlösungen (Ionenstärke etwa 0.15) bestimmt, die bei 20° an Dipikrylamin gesättigt waren. Das Aktivitätsprodukt ($a_{H^+} \times a_{\text{Dipikrylaminat}^-}$) wurde sodann durch Einführung der Aktivitätskoeffizienten⁵⁾ berechnet (vergl. Tab. 5).

⁵⁾ J. Kielland, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1675 [1937].

Tabelle 5.

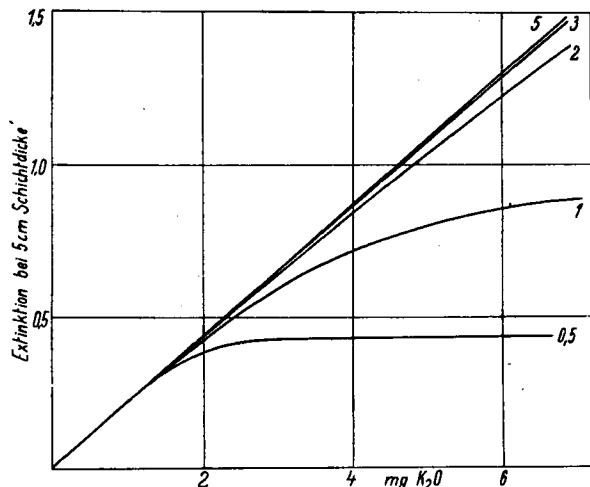
pH	Konz. des Anions	Aktivitätsprodukt
4.1	0.18×10^{-5}	1.0×10^{-10}
5.0	1.5×10^{-5}	1.05×10^{-10}
5.7	6.7×10^{-5}	1.0×10^{-10}

Im Mittel wurde gefunden $K_{a_{293}} = 1.0 \times 10^{-10}$, was der freien Energie $\Delta F_{298}^{\circ} = +13.4$ kcal für den Lösungsvorgang entspricht.

Enthält die zu fällende Lösung größere Mengen Pufferstoffe, so empfehlen wir, daß man das pH auf etwa 8 bis 9 bringt, bevor das Reagens zugesetzt wird.

Für sehr genaue Bestimmungen ist bei allen colorimetrischen Verfahren ganz allgemein zu empfehlen, daß sich jedes Laboratorium seine eigenen Eichkurven aufnimmt. Wir können allerdings folgende Näherungsformel angeben:

$\text{mg K}_2\text{O} = 4.65 \times (\text{Extinktion } E \text{ (S 43) bei 5 cm Schichtdicke})$. Vorausgesetzt ist ein Lösungsvolumen von 5 ccm und eine Reagensmenge von 3 ccm 0.09-n. (bei 2–5 mg K_2O) bzw. 5 ccm (bei 5 bis 8 mg K_2O); die Lösung darf weiter keine Ammoniumsalze oder große Mengen von Natriumsalzen enthalten.



Abbild. 1. Die Ziffern an den Kurven bedeuten die Anzahl ccm der angewandten 0.09-n. Reagenslösung.

Analyse von Mischdüngern.

Die technische Kalianalyse in Mischdüngern läßt sich vorteilhaft und schnell nach folgender Vorschrift durchführen. Man löst 5 g des Stoffes im $\frac{1}{2}$ -l-Meßkolben durch Kochen mit etwa 100 ccm Wasser und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm werden mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p. a.) in geringem Überschuß versetzt und das Ammoniak restlos weggekocht. Dann wird gekühlt und im Meßkolben auf 100 ccm verdünnt; man läßt absitzen (oder filtriert gegebenenfalls durch ein trocknes Filter), fällt 5 ccm Lösung im Zentrifugengläschen mit 3 ccm 0.09-n. Reagens, zentrifugiert, dekantiert und löst den Niederschlag in Wasser zu 250 ccm. 5 ccm hiervon werden zu 250 ccm verdünnt und die Extinktion bei 5 cm Schichtdicke und Spektralfilter S 43 gemessen.

Für Mischdünger mit 16 bis 22% K_2O kann man den Gehalt durch folgende Näherungsformel errechnen:

$$\% K_2O = 18.6 + 19 \times (\text{Extinktion} - 1.000).$$

Für sehr genaue Untersuchungen stelle man sich am besten eigene Eichkurven her.

Verf. hat eine Reihe kalkhaltiger Düngemittel in dieser Weise analysiert. Zur Untersuchung gelangten sowohl chlor- als sulfathaltige Proben, mit 12—16% N, 18—21% K_2O , 12—15% citratlöslichem P_2O_5 (davon etwa 5% wasserlösliches) und etwa 8—10% CaO. Die Ergebnisse, zusammen mit den durch die gravimetrische Perchloratmethode gewonnenen, zeigt Tab. 6.

Tabelle 6.

Probe Nr.	colorimetrisch (Dipikrylamin) % K_2O	gravimetrisch (Perchlorsäure) % K_2O	Probe Nr.	colorimetrisch (Dipikrylamin) % K_2O	gravimetrisch (Perchlorsäure) % K_2O
1	18.5	18.45	6	20.85	20.90
	18.5		7	18.9	19.00
2	18.85	18.88	8	18.9	19.12
	19.05			19.0	
3	18.3	18.20	9	20.05	20.05
4	19.65	19.55		20.1	
5	20.05	19.95			

Eine colorimetrische Analyse von technischem Kaliumsulfat zeigte 49.5 bzw. 49.9, im Mittel 49.7% K_2O , während die Perchloratmethode den Wert 49.5% K_2O ergab.

Thermodynamische Daten.

Die Verbrennungswärme des Dipikrylamins wurde zu 1320 kcal je Mol gefunden⁶⁾; die Berechnung der Standard-Bildungsenthalpie⁷⁾ ergibt demnach:

$$\Delta H_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NH \text{ (fest)} = + 16.0 \text{ kcal.}$$

Die Entropie wurde anscheinend noch nicht gemessen. Durch Anwendung gewisser empirischer Regelmäßigkeiten⁸⁾ haben wir indes folgenden angenäherten Wert berechnet:

$$S_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NH \text{ (fest)} = 105 \pm \text{etwa } 5 \text{ Clausius,}$$

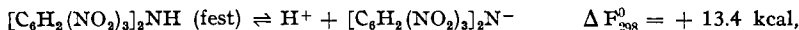
was der folgenden Standard-Bildungsentropie⁷⁾ entspricht:

$$\Delta S_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NH \text{ (fest)} = -438 \text{ Clausius.}$$

Die Standard-Bildungsenergie wird somit:

$$\Delta F_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NH \text{ (fest)} = + 146.5 \text{ kcal.}$$

Wie oben angeführt, fanden wir für die Reaktion:



wodurch man auch die freie Bildungsenergie des Dipikrylaminat-Anions berechnen kann:

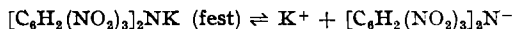
$$\Delta F_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2N^- = + 159.9 \text{ kcal.}$$

⁶⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 5. Aufl., III. Erg.-Bd. (Springer, Berlin, 1936).

⁷⁾ Die in dieser Arbeit benutzten Werte der Standard-Entropie, freien Energie und Enthalpie sind den folgenden Werken entnommen: Bureau of Mines Bulletin No. 350, Washington, 1932, Rossini u. Bichowsky, „The thermochemistry of the chemical substances“ (Reinhold Publishing Corp., New York 1936), sowie Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. Als Standard-Zustand des Kohlenstoffs ist Diamant gewählt.

⁸⁾ G. S. Parks u. H. M. Huffman, „The free energies of some organic compounds“ (The Chemical Catalog Comp., Inc., New York, 1932), S. 210.

Die Auswertung der oben angeführten Löslichkeitsprodukte des Kaliumdipikrylaminats, unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen (vergl. 5)), führt für die Reaktion:



zu dem folgenden Wert der freien Energie: $\Delta F^0 = 7.0$ kcal. Bei den verschiedenen Temperaturen erhält man ungefähr dasselbe Ergebnis, also $\Delta S^0 \approx 0$, womit sich die freie Bildungsenergie des Kaliumsalzes errechnet zu:

$$\Delta F_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NK \text{ (fest)} = + 85.4 \text{ kcal.}$$

Die Entropie des Kaliumsalzes können wir aus dem Wert des Dipikrylaminats angenähert berechnen, unter Berücksichtigung des wahrscheinlichen Entropie-Unterschiedes von Kalium und Wasserstoff in der festen Verbindung; Verf. ist so zu folgendem Ergebnis gekommen:

$$S_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NK \text{ (fest)} = 118 \text{ Clausius.}$$

Dies entspricht einer Standard-Bildungsentropie gleich:

$$\Delta S_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NK \text{ (fest)} = -425 \text{ Clausius}$$

und folgenden Zahlen⁹⁾ für das Dipikrylaminat-Anion:

Standard-Bildungsentropie	$\Delta S_{298}^0 = -450$ Clausius
relative part. mol. Entropie	$\bar{S}_{298}^0 = + 93$ Clausius
absolute part. mol. Entropie	$S_{298}^0 = + 89$ Clausius.

Schließlich berechnen wir die zugehörigen Enthalpiewerte:

$$\begin{aligned} \Delta I_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2NK \text{ (fest)} &= -41.3 \text{ kcal} \\ \Delta I_{298}^0 [C_6H_2(NO_2)_3]_2N^- &= + 25.8 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Löslichkeitsdaten.

Die Löslichkeit des Kaliumdipikrylaminats in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$\log c = -7000/(2 \times 4.57 \times T) - \log \gamma_{\pm}$$

durch Anwendung wahrscheinlicher Werte für den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Kalisalzes⁵⁾, zu:

Temperatur	15°	25°	35°	45°
Löslichkeit des Kalisalzes in mol/l ..	2.0×10^{-3}	2.5×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.7×10^{-3}

Die Löslichkeit des Dipikrylaminats in Wasser mag in ähnlicher Weise berechnet werden, unter Berücksichtigung der freien Energie $\Delta F_{298}^0 = +13.4$ kcal und der Entropie $\Delta S^0 \sim -10$ beim Lösungsvorgang. Man erhält so:

Temperatur	15°	25°	35°
Löslichkeit des Dipikrylaminats in mol/l	0.8×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.7×10^{-5}

⁹⁾ Die relative partielle molare Entropie S_{298}^0 des K^+ ist gleich 24.5 Clausius gesetzt (W. M. Latimer, Chem. Rev. 18, 349 [1936], indem gemäß Definition $\bar{S}_{298}^0 H^+$ gleich 0 ist.

Die Beziehungen zwischen der relativen partiellen molaren Ionenentropie und dem Standard-Bildungswert ΔS^0 (gemäß Definition $\Delta S_{H^+}^0 = 0$) ist:

$$\Delta S_{Ion}^0 = \bar{S}_{Ion}^0 - \sum S_{Elemente}^0 + 15.6 \times z_{Ion}$$

wo z die Wertigkeit (mit Vorzeichen!) des Ions bedeutet.

Der Absolutwert der partiellen molaren Ionenentropie ist durch die folgende Beziehung gegeben:

$$S_{Ion}^0 = \bar{S}_{Ion}^0 + 4.6 \cdot z_{Ion}$$

Zusammenfassung.

Die Anwendung des Dipikrylamins zur colorimetrischen Schnellbestimmung von Kalium, insbesondere in Mischdüngern, wird beschrieben.

Die Löslichkeiten des Dipikrylamins und von dessen Kalisalz in Wasser bei verschiedenen Temperaturen werden angegeben.

Die folgenden thermodynamischen Daten wurden ermittelt:

	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$ (fest)	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NK}$ (fest)	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{N}^-$
S_{218}^0	105 Clausius	118 Clausius	+ 89 Clausius
ΔS_{298}^0	— 438 Clausius	— 425 Clausius	— 450 Clausius
ΔF_{298}^0	+ 146.5 kcal	+ 85.4 kcal	+ 159.9 kcal
ΔI_{298}^0	+ 16.0 kcal	— 41.3 kcal	+ 25.8 kcal

35. Hans Rochelmeyer: Über das Solatubin (III. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

Zur Bestimmung der Keimdrüsenhormone hat Wilhelm Zimmermann²⁾ eine Reaktion mit *m*-Dinitro-benzol ausgearbeitet; Koozoo Kaziro und Toshio Shimada³⁾ haben diese Reaktion neuerdings auf eine Reihe von Gallensäuren angewandt und gefunden, daß nur alle die Cholsäuren eine positive Reaktion geben, die eine Ketogruppe am C₃-Atom tragen. Cholestenon und Cholestanon zeigen ebenfalls eine positive Reaktion. Versetzt man das aus dem Solatubin durch Dehydrierung mit Kupfer entstehende Solatubenon (Solanidenon nach C. Schöpf und R. Herrmann⁴⁾) mit einer alkoholischen Lösung von *m*-Dinitro-benzol und etwas Kalilauge, so tritt nach wenigen Sekunden eine schöne Violettfärbung auf; noch stärker ist die Färbung mit dem aus dem hydrierten Solatubanol durch Dehydrierung mit Kupfer bereiteten Solatubanon. Diese Reaktion ist ein Hinweis für die Stellung der Ketogruppe am C₃-Atom im Solatubenon und im Solatubanon.

Durch die Arbeiten von Tschesche⁵⁾ wurde für die Cholestanreihe nachgewiesen, daß nur dann eine Digitoninfällung eintritt, wenn eine OH-Gruppe am C₃-Atom steht. K. Dimroth⁶⁾ fand, daß außerdem noch eine Methylgruppe am C₁₀-Atom in *cis*-Stellung zur OH-Gruppe erforderlich ist, um eine Fällung hervorzurufen. Damit ist auch im Solatubin die *cis*-Stellung der OH-Gruppe am C₃-Atom zu einer Methylgruppe am C₁₀-Atom gegeben.

C. Schöpf und R. Herrmann⁴⁾ stellten aus dem Solatubenon durch Einwirkung von salpetriger Säure ein Di-isonitroso-keton dar, woraus sie den Schluß zogen, daß im Keton die Gruppierung $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$ und im Solatubin die Anordnung $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2-$ vorliegen müsse. Ich habe nun das Keton eingehend untersucht und gefunden, daß es sich ganz

¹⁾ Arch. Pharmaz. **1935**, 539; **1936**, 543.

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **233**, 257 [1935]; **245**, 47 [1936].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **249**, 220 [1937].

⁴⁾ B. **66**, 298 [1933].

⁵⁾ B. **68**, 2247 [1935].

⁶⁾ B. **69**, 1126 [1936].