

Trennwirkung unbefriedigend. Dies mag seinen Grund darin haben, daß es für die Festigkeit der Adsorption gleichgültig ist, an welchen Stellen des Benzol-Kerns die beiden Methyl-Gruppen sitzen. Der Sättigungsdruck wird durch dieses Moment bekanntlich etwas beeinflusst. Aus dem soeben Mitgeteilten wäre es besonders interessant, die verschiedenen Isomeren z. B. der Oktane zu untersuchen.

Mit Vorteil wird man sicherlich die Desorptionsanalyse bei der Aufarbeitung von Benzenen (unbekannter Zusammensetzung) verwenden. Man fraktioniert zweckmäßigerweise zuerst mit einer guten Kolonne das Benzin in Fraktionen von etwa 10° Siedeintervall und zerlegt diese einzelnen Fraktionen mit Hilfe des Desorptionsverfahrens. Auf diese Weise

haben wir eine Reihe von Benzenen analysiert und waren schon bei einmaliger Desorption zum Teil zu ganz reinen Einzelkomponenten vorgestoßen, die sich als bekannte Kohlenwasserstoffe identifizieren ließen. Überhaupt ist es für Arbeiten, bei denen es auf besondere Reinheit der Stoffe ankommt, von größtem Vorteil, Substanzen, die von bekannten Firmen als chemisch rein bezogen werden, einer Desorptionsreinigung zu unterwerfen. Es stellt sich dabei fast immer heraus, daß einige Promille oder sogar Prozente von Verunreinigungen abgetrennt werden können. Die absolute Reinheit des Produkts läßt sich dann sehr leicht — neben den bekannten Nachweisen — durch die Konstanz des Sättigungsdruckes bzw. der Wärmeleitfähigkeit nachweisen.

Eingeg. 10. Dezember 1942. [A. 1.]

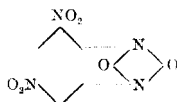
## Analytisch-technische Untersuchungen

### Nachweis und Bestimmung des Kaliums mit 4,6-Dinitro-benzfuroxan

Von Dr.-Ing. HANS RATHSBURG und ANTON SCHEUERER

Aus der Chemisch-Physikalischen Forschungsanstalt der Dynamit A.-G., Nürnberg

In der einschlägigen Literatur begegnet man einer großen Anzahl schwer löslicher organischer Kalium-Salze. Verhältnismäßig leicht zugänglich ist nun heute das 4,6-Dinitro-benzfuroxan oder 4,6-Dinitro-benzfurazan-1,3-oxyd der nachstehenden Formel:



Das Kalium-Salz  $\text{KC}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  dieses Körpers, welcher als 4,5-Dinitroso-1,3-dinitro-benzol von Drost<sup>1)</sup> beschrieben wurde, ist bei Zimmertemperatur schwer löslich in Wasser, Salzlösungen und Alkohol. Dieses Salz ist zum Nachweis von Kalium-Ionen hervorragend geeignet.

Die Verwendung von Nitrokörpersalzen für Nachweis oder Bestimmung von Kalium-Ionen ist nicht neu, u. a. wurden auch Kalumpikrat und Hexanitrodiphenylamin-kalium<sup>2)</sup> hierzu vorgeschlagen. Bei dieser Gelegenheit weisen wir darauf hin, daß das an sich sehr bequeme neue Reagens im Hinblick auf die Sprengstoffeigenschaften<sup>3)</sup> solcher Kalium-Salze Vorsicht beim Arbeiten erfordert. Anhäufung von Kalium-Salzresten, Trocknen- und Verkrustenlassen ist zu unterlassen; denn diese Salze sind empfindlich gegen Reibung, Schlag und Stoß, Zündung mit offener Flamme oder elektrischem Funken sowie gegen Wärme. Reste vom Nachweis mit solchen Salzen werden am besten reduzierend behandelt, also z. B. mit Schwefelsäure und Stahlspänen.

Im hiesigen Institut wird der qualitative K-Nachweis mittels Dinitrobenzfuroxannatrium oder Dinitrodinitrobenzonnatrium (abgekürzt Nitrosnatrium) seit mehr als 20 Jahren mit Vorteil geübt.

Hergestellt wird das Natrium-Salz des Dinitrobenzfuroxans aus Pikrylchlorid durch Umsetzung mit Natriumazid<sup>4)</sup>, wobei intermediär Pikrylazid gebildet wird. Das entstandene Dinitrobenzfuroxan wird mit Natriumcarbonat-Lösung zum Natrium-Salz umgesetzt.

Das neue Reagens ist in Form einer kaltgesättigten Natrium-Salzlösung, vor allem für den qualitativen Nachweis von Kalium, ferner von Rubidium und Caesium vorgesehen.

Vorteilhaft wird das Reagens aus festem Natrium-Salz frisch bereitet, jedoch kann man durch Alkohol-Zusatz die Haltbarkeit der Lösungen nicht unwesentlich erhöhen. Eine etwa 30% Alkohol enthaltende kaltgesättigte Natrium-Salzlösung ergab nach 14 Tagen Stehen noch dieselbe Grenz-

empfindlichkeit wie eine frisch bereitete Lösung; noch in  $\frac{1}{100000}$ -Kaliumchlorid-Lösung konnten nach wenigen Stunden Kalium-Ionen mit Nitrosnatrium unter Zuhilfenahme einer Lupe nachgewiesen werden. Auch für Spurensuche (unter  $\frac{1}{1000}$ -Salzlösungen) ist der Alkohol-Zusatz vorteilhaft.

Besonders eignet sich Nitrosnatrium zum mikrochemischen Nachweis dieser Kationen. Das Kalium-Salz gibt auf dem Objektträger in konz. Lösungen eine rasch auftretende Fällung von goldgelben Büscheln, in verd. Lösungen goldgelbe, rautenförmige Blättchen und baumartige Kristallaggregate. Das Rubidium-Salz fällt in orangefarbenen starken Büscheln und speichenkranzartigen Kristallaggregaten. Das Caesium-Salz gibt in größeren Konzentrationen dunkelorangefarbene Stäbchen mit schiefer Endfläche, die den Kristallformen des Bariumfluorsilicats sehr ähnlich sind. Aus verd. Lösungen scheiden sich nach längerem Stehen baumartige feinverästelte Kristallisationen aus. Lithium gibt mit Nitrosnatrium keine Fällung.

Die Vorteile der Verwendung des Reagens sind vor allem seine Anwendungsmöglichkeit bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonium-Salzen, ferner der charakteristische violette Oberflächenschimmer des Kalium-Salzes mit seiner tief orangegelben Eigenfarbe.

Löslichkeit: Das Kalium-Salz ist am schwersten löslich, dann folgt Rubidium-Salz und schließlich das Caesium-Salz; löslich ist das Lithium-Salz. Bei 16° wurde die Löslichkeit von Dinitrobenzfuroxankalium zu 0,22 g in 100 cm<sup>3</sup> Wasser bestimmt; von Na-Salz zu 2,53 bei 25°. Die Löslichkeit des K-Salzes wurde in 90%iger Kaliumsulfat-Lösung zu 0,08% und in absol. Äthylalkohol ebenfalls zu 0,08% bei 20° bestimmt.

Sind Rb- und Cs-Verbindungen zusammen in den Lösungen enthalten, so stößt ihre Erkennung nebeneinander als Nitroso-Salz auf Schwierigkeiten. Solche Einzelheiten jedoch, ebenso endgültige Versuche zur quantitativen Bestimmung von K, Rb und Cs mittels Nitrosnatrium können nicht Aufgabe unseres Instituts sein, sondern müssen bei vorhandenem Interesse von einem Speziallaboratorium ausgearbeitet werden.

Versuche zur quantitativen Bestimmung mit Nitrosnatrium wurden hier wohl unternommen, jedoch bedarf die Methode noch einer weitergehenden Ausarbeitung. In einer Reihe von mehr als 20 Versuchen wurde eine Kaliumchlorid-Lösung mit bei 0° gesättigter wäßriger Nitrosnatrium-Lösung gefällt, der Niederschlag durch kleine Glasfrittentiegel filtriert, mit nitrosokalium-gesättigtem Spiritus bei 0° gewaschen und über Nacht im Calciumchlorid-Exsiccator oder mehrere Stunden bei 40—50° getrocknet.

Bei diesen Versuchen leistete uns Herr Fritz Moser wertvolle Mithilfe.

Eingeg. 9. April 1943. [A. 13.]

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **307**, 49 [1899]; **313**, 299 [1900].

<sup>2)</sup> Kast u. Langhans, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes., **14**, 1 [1919]; Winkel u. Maas, diese Ztschr. **49**, 827 [1936] u. a.

<sup>3)</sup> Rathsburg, D. R. P. 356 398 [1920].

<sup>4)</sup> Rathsburg, Schweiz. Pat. 97 873 [1921].