

Die Prüfung auf Natrium mit Kalium-antimonat.

Von **Wilhelm Böttger**.

(Aus der Chemischen Abteilung des Physik.-chem. Instituts der Universität Leipzig.)

(Eingelangt am 2. Juli 1929.)

Der Nachweis des Natriums mittels K-Antimonat gilt bekanntlich als eine unsichere Reaktion. Als besonders störend wird der Umstand angesehen, daß bis zum Eintreten einer unverkennbaren Abscheidung längere Zeit verstreicht, wenn nicht von einer ziemlich konzentrierten Lösung des Natriumsalzes ausgegangen wird.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß für die mikrochemische Ausführung der Reaktion gerade das Gegenteil zutrifft. Man erhält so rasch eine kristallinische Abscheidung von charakteristischer Beschaffenheit, daß über die An- oder Abwesenheit von Na-Salzen im Verlaufe einiger Minuten eine ganz eindeutige Entscheidung getroffen werden kann. Ein Hinweis auf die mikrochemische Charakterisierung des Na-Antimonats findet sich bereits in der „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“ von C. R. FRESSENIUS¹⁾. Es ist an dieser Stelle jedoch nicht auf den sehr wesentlichen Umstand hingewiesen, daß die Kristallbildung mit so großer Geschwindigkeit erfolgt, daß die ersten, allerdings noch im Wachstum begriffenen, Kristalle bereits in der kurzen Zeit (es handelt sich um Bruchteile einer Minute) auftreten, die verstreicht, um den Objektträger gleich nach Zugabe des Reagens auf den Tisch des bereits auf das Objekt eingestellten Mikroskops zu bringen. Das prompte Auftreten der Kristalle dürfte mit der befolgten Ausführungsweise zusammenhängen: Man dampft eine kleine Menge der auf Natrium zu prüfenden Lösung, die nicht sauer reagieren darf, zur Trockne, bringt von dem Rückstand ein kaum sichtbares Körnchen auf den Objektträger und gibt dazu ein Tröpfchen von dem Reagens. Die Größe des Tropfens richtet sich nach

¹⁾ FRESSENIUS, Qualitative Analyse, 17. Auflage, S. 119. — Auch in dem Buche von BEHRENS-KLEY: Mikrochemische Analyse I, S. 35 (1915) finden sich, wie ich erst nachträglich bemerke, Angaben über die mikrochemische Prüfung auf Na mittels K-Antimonat. Doch ist an dieser Stelle nichts über die hier betonten Momente gesagt.

der Menge des festen Rückstandes. Da das Na-Antimonat nicht zu den besonders wenig löslichen Stoffen gehört, muß darauf gehalten werden, daß nur so viel Reagens zugesetzt wird, daß es zur

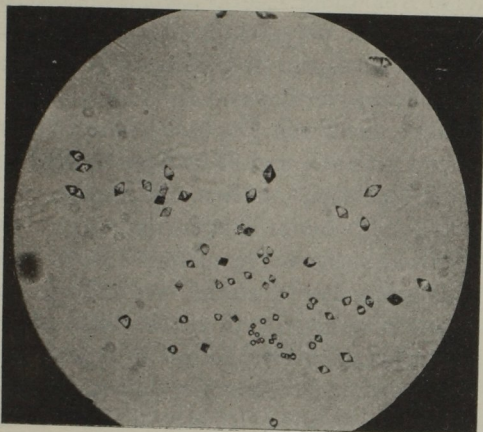


Abbildung 1.

Übersättigung kommt. Besonders wenn man etwa nur einen Tropfen einer verdünnten Na-Salzlösung eingedampft hat, sollte nur recht wenig Reagens (etwa $\frac{1}{10}$ Tropfen) zugesetzt werden.

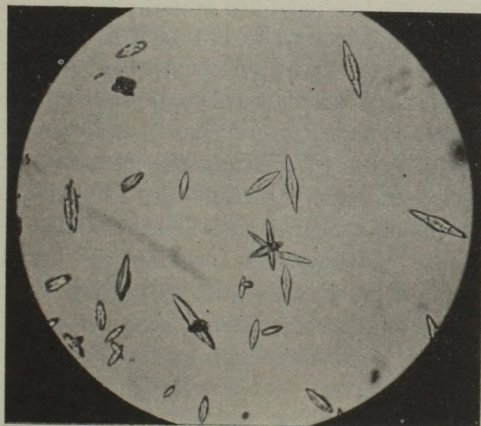


Abbildung 2.

Es gelingt so unschwer, mit $\frac{1}{1000}$ mg Na eine sehr deutliche Kristallisation zu erhalten.

Die Form der Kristalle hängt offenbar von dem Grad der Übersättigung ab. Wenn man eine aus grobkörnigem K-Antimonat bereitete Lösung benutzt, erhält man häufiger die stabilere Form (Oktaeder), die in Abbildung 1 dargestellt ist, während vorwiegend sägebock-, zigarren- oder wetzsteinförmige Gebilde (Abbildung 2) auftreten, wenn eine aus sehr feinkörnigem (mehligem) K-Antimonat bereitete Lösung verwendet wird.

Kaliumsalze sind nicht von Nachteil; ich habe auch mit Mischungen, die aus 1% NaCl und 99% KCl bestanden, einen deutlichen Ausfall der Reaktion erhalten. Es ist dann allerdings darauf zu achten, daß nicht zuviel Reagens angewendet wird. Es muß unter Umständen vermieden werden, daß völlige Auflösung des auf den Objektträger gebrachten Materials eintritt. Und weiter ist in diesem Falle damit zu rechnen, daß die charakteristischen, in ihrer Form etwas abweichenden Kristalle nur eine gewisse Zeit erkennbar sind, weil sie naturgemäß beim Verdunsten des Lösungsmittels durch das auskristallisierende, leichter lösliche K-Salz verdeckt werden können. — Ein besonderer Einfluß des Anions ist bisher nicht beobachtet worden. — Mg-Salze wirken störend, da sie ebenfalls eine kristallinische Abscheidung geben, die das Erkennen von Na-Antimonat verhindert. Mg-Salze sind daher vor der Prüfung auf Na zu entfernen.

Wesentlich für das Gelingen des Nachweises ist die Beschaffenheit der K-Antimonatlösung. Es hat sich öfter gezeigt, daß die Bildung der charakteristischen Formen ausblieb, wenn eine schwach getrübbte Lösung angewendet wurde. Es sollen daher hier auch einige Ergebnisse aus einer Untersuchung erwähnt werden, die Herr Dr. JOHANNES PIATER (Wolfen) während seiner Tätigkeit als Assistent in der chemischen Abteilung des Physik.-chem. Instituts der Universität Leipzig über den zeitlichen Verlauf der Auflösung des K-Antimonats und über das Verhalten der verschiedenen Lösungen auf meine Veranlassung ausgeführt hat.

Die Auflösung erfolgt bei Zimmertemperatur außerordentlich langsam. Mit einem feinkörnigen Präparat (3 g), das bereits zweimal zum Sättigen von 30 ccm Wasser gedient hatte und daher gut ausgewaschen war, konnte festgestellt werden, daß die Sättigung von 30 ccm Wasser (allerdings bei nur mehrmaligem Umschütteln am Tage) nach sieben Tagen noch nicht erreicht war (das heißt, es fand noch Zunahme des Leitvermögens statt) und daß es vorher infolge Hydrolyse zu einer Trübung der Lösung kam.

Beim Erwärmen auf 100° ist bereits in einigen (etwa fünf) Minuten fast ebensoviel von dem Salz gelöst wie nach sechs Tagen bei Zimmertemperatur.

Die Geschwindigkeit der Auflösung hängt ferner in hohem Maße von der Beschaffenheit des Präparats ab. Mit einem sehr feinkörnigen Präparat (von mehligter Beschaffenheit) wird bereits in zehn Minuten beim Erwärmen auf 50° nahezu Sättigung erreicht, während von einem grobkörnigen Präparat von griesartiger Beschaffenheit in derselben Zeit etwa nur der vierte Teil von der Menge in Lösung geht, die von dem feinkörnigen Präparat an das Lösungsmittel abgegeben wird.

In dieser Beziehung und über das Verhalten der Lösungen gegen Lackmus sind in der letzten Zeit noch die folgenden Feststellungen gemacht worden. Wenn man z. B. je 1 g des Präparats mit 10 ccm Wasser von 50° ansetzt und 15 Minuten lang in einem Becherglase mit Wasser von 50° unter lebhaftem Umschütteln nach jeder Minute beläßt, erhält man in beiden Fällen alkalisch reagierende Lösungen. Die mit dem feinkörnigen Präparat hergestellte Lösung reagiert aber deutlicher alkalisch und sie gibt auf Zusatz von Salzsäure eine sehr reichliche Abscheidung, während die aus grobkörnigem Material bereitete Lösung dabei klar bleibt, wohl aber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine deutliche flockige Abscheidung von Antimonsulfid gibt. Nach gründlichem Zerreiben des grobkörnigen Materials verhält sich dieses beim Auflösen (nach qualitativer Beurteilung) ebenso wie das mehligte Präparat.

Die Menge des in Lösung gegangenen Salzes läßt sich auch nach dem Leitvermögen beurteilen — eine Lösung mit einem spezifischen Leitvermögen von der Größenordnung 0,01 reziproke Ohm kann als ziemlich konzentriert betrachtet werden. Im übrigen kann durch das Verhalten einer Lösung gegen 2/1 norm. Salzsäure, beziehungsweise Schwefelwasserstoff rasch Aufschluß über die ungefähre Konzentration einer Lösung an Antimonat gewonnen werden.

Der verschiedenen Konzentration entsprechend treten die Fällungen bei makrochemischer Ausführung der Reaktion nach sehr verschiedenen Zeiten auf. Z. B. trat mit der konzentrierten, aus feinkörnigem Material bereiteten Lösung mit einer 0,01 norm. Lösung von Natriumnitrat beim Vermischen gleicher Volume bereits nach fünf Minuten eine kristallinische Abscheidung ein, mit der verdünnteren Lösung dagegen erst nach sechs Stunden. Ob dies nur mit einer Verschiedenheit der Konzentration oder nicht

vielleicht auch mit einem verschiedenen Zustande der „Aggregation“ nach G. JANDER und W. BRÜLL²⁾ zusammenhängt, muß zunächst dahingestellt bleiben.

Mit Bezug auf den Einfluß der verschiedenen Konzentrationen des Reagens bei mikrochemischer Ausführung sei noch bemerkt, daß selbst mit Lösungen von so verschiedener Konzentration (daß die eine auf Zusatz von 2/1 norm. Salzsäure eine sehr reichliche Abscheidung gibt, die andere keine — siehe oben) zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden. Allerdings ist die Mannigfaltigkeit der Formen des Na-Antimonats bei Anwendung einer konzentrierteren Lösung größer, so daß die Verwendung einer verdünnteren Lösung in dieser Hinsicht einen Vorteil bietet. Mit einer konzentrierteren Lösung kommt man allerdings in dem Falle etwas weiter, wenn man nicht von einem festen Rückstande, sondern von einer Lösung ausgeht. Es zeigt sich dann, daß die Entstehung einer Kristallisation eher ausbleibt, wenn man eine verdünntere Lösung als Reagens angewendet hat. Es kann natürlich dann immer versucht werden, ob eine Kristallisation eintritt, wenn man den Objektträger einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

Zur Herstellung einer für die mikrochemische Prüfung geeigneten Lösung verfahren wir so, daß eine kleine Menge (etwa 0,05 g) mit 5 ccm Wasser einige (zwei bis drei) Minuten unter häufigem Schütteln auf etwa 50° erwärmt wird, wenn das Präparat von mehligter Beschaffenheit ist. Dabei gehen die feinsten Teilchen alsbald in Lösung, die gröberen setzen sich leicht ab, so daß auf Filtration verzichtet werden kann. Bei grobkörnigem Material wird einige Minuten bis zu schwachem Sieden erhitzt und die Lösung unter der Wasserleitung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Eine auf die eine oder andere Weise bereitete Lösung gibt mit Salzsäure eine deutliche Trübung. Gegenüber Lackmuspapier zeigen die Lösungen ganz schwach alkalische oder neutrale Reaktion; es hängt dies von der Menge des Präparats im Verhältnis zur Menge des Lösungsmittels ab.

Ich würde es nicht wagen, einen so schlichten Beitrag zum PREGL-Jubiläumsband beizusteuern, wenn ich nicht glaubte erwarten zu dürfen, daß dem Jubilar gerade durch dieses Beispiel eine kleine Geburtstagsfreude bereitet werden würde, durch welches

²⁾ G. JANDER u. W. BRÜLL, Zeitschr. f. anorg. Chem. 158, 334 (1926).

die Überlegenheit der mikrochemischen Ausführung einer Reaktion in so überzeugender Weise dargelegt werden kann.

Herrn Dr. PIATER möchte ich auch an dieser Stelle aufs beste für die Versuche danken, die er unter anderem über die Auflösungs-
geschwindigkeit des K-Antimonats durchgeführt hat und die hier
nur zum Teil Erwähnung gefunden haben. — Die Mikroaufnahmen,
die ich Herrn Dr. F. LÜHR verdanke, sind mit einem Mikroskop
und einer Mikroamera von der Firma Busch aufgenommen wor-
den, für deren Überlassung ich der Notgemeinschaft der Deutschen
Wissenschaft zu besonderem Danke verpflichtet bin.
