

197. G. Vortmann: Ueber die Anwendung des Natrium-pyrophosphats zur Bestimmung und Trennung von Metallen.

(Eingegangen am 27. März.)

Im vierten Hefte (Seite 769) dieser Berichte befindet sich eine Arbeit von G. von Knorre und E. Oppelt: »Ueber pyrophosphorsaure Salze« und haben sich die Verfasser das weitere Studium der sauren Pyrophosphate vorbehalten. Da ich seit einigen Wochen ebenfalls mit der Untersuchung von Pyrophosphaten beschäftigt bin, möchte ich, ohne das Arbeitsgebiet der genannten Herren zu berühren, vorläufig meine bisherigen Versuche kurz mittheilen, um mir die weitere Ausführung der Arbeit zu sichern.

Es ist bekannt, dass Natriumpyrophosphat in Lösungen von Metallsalzen Niederschläge erzeugt, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, unter Bildung von Doppelsalzen, auflösen, und dass diese durch Essigsäure unter Abscheidung schwer löslicher Verbindungen zer-  
setzt werden.

Eine genauere Untersuchung ergab, dass das Verhalten der Metallsalze zu Natriumpyrophosphat und Essigsäure hinlänglich verschieden ist, um dasselbe zur Trennung von Metallen zu benutzen. Die erhaltenen Pyrophosphate eignen sich ferner auch sehr gut zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Metalle; sie sind in Wasser, verdünnter Essigsäure und Lösungen von Ammonsalzen unlöslich, lassen sich leicht filtriren und auswaschen.

Ohne jetzt die Zusammensetzung derselben näher zu erörtern, will ich wenigstens über das Verhalten der Metallsalze zu Natriumpyrophosphat, so weit es zur Bestimmung und Trennung der Metalle Anwendung finden kann, in Kürze berichten und behalte mir vor, die Beleganalysen im Laufe des Sommersemesters zu veröffentlichen.

Kupfersalze geben mit Natriumpyrophosphat einen hellblauen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer dunkelblauen Flüssigkeit löst; diese bleibt beim Kochen klar, auf Zusatz von Essigsäure wird sie hellblau und giebt, besonders beim Kochen, einen sehr hellblau gefärbten krystallinischen Niederschlag. Die Fällung ist jedoch, nach den bisherigen Versuchen, unvollständig. Versetzt man die dunkelblaue Lösung des Kupfersalzes in Natriumpyrophosphat erst mit neutralem Natriumtartrat und dann mit Essigsäure, so bleibt die Flüssigkeit auch beim Kochen vollkommen klar. Dampft man sie im Wasserbade zur Trockne ein, so löst sich der Rückstand vollständig in Wasser auf.

Ebenso wie weinsaures Natron verhindert auch Natriumthiosulfat die Fällung durch Essigsäure.

Cadmiumsalze werden durch Natriumpyrophosphat ebenfalls gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auf; durch Zusatz von Essigsäure wird das Cadmium schon in der Kälte fast vollständig als Pyrophosphat ausgefällt. Die Abscheidung des Cadmiums ist vollständig, wenn man die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Wasser digerirt.

Weinsaures Natron sowohl als Natriumthiosulfat hindern die Fällung nicht im Geringsten. Versetzt man daher ein Gemenge von Kupfer- und Cadmiumsalz mit Natriumpyrophosphat im Ueberschuss, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und setzt hierauf weinsaures Natron und Essigsäure hinzu, so wird nur das Cadmiumsalz gefällt. Zur vollständigen Abscheidung desselben dampft man zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich nur das Kupfersalz auflöst.

Mangansalze geben mit Natriumpyrophosphat ebenfalls einen im Ueberschuss des letzteren löslichen Niederschlag; Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Mangan als Pyrophosphat aus. Die Fällung ist schon in der Kälte vollständig, weinsaures Natron hindert dieselbe nicht.

Zinksalze verhalten sich ähnlich, wie Mangansalze; die Fällung ist jedoch nur dann vollständig, wenn man zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, ferner wird sie durch Zusatz von Natriumtartrat verzögert.

Kobaltsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen gallertartigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig zu einer klaren Flüssigkeit löst; diese erstarrt beim Schütteln oder gelinden Erwärmen leicht zu einer durchsichtigen Gallerte. Die Bildung der letzteren wird durch Zusatz von weinsaurem Natron verhindert. Versetzt man die Lösung des Kobaltsalzes in Natriumpyrophosphat mit Essigsäure und kocht, so wird das Kobalt als rosenroth gefärbtes Pyrophosphat ausgefällt. Anwesenheit von weinsaurem Natron hindert die Fällung nicht.

Versetzt man die Natriumtartrat enthaltende Kobaltnatriumpyrophosphatlösung statt mit Essigsäure mit Ammoniak und dampft ab, so wird das Kobalt ebenfalls gefällt, doch nicht vollständig.

Nickelsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen hellgrünen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des letzteren vollständig löst; diese Lösung erstarrt, jedoch nicht so leicht, wie die des Kobaltsalzes, zu einer Gallerte. Versetzt man die Lösung mit Essigsäure und kocht, so wird das Nickel ausgefällt; Zusatz von weinsaurem

Natron verhindert die Fällung des Nickels durch Essigsäure; dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ab, so löst sich der Rückstand vollständig in Wasser auf.

Fügt man zu der mit Natriumtartrat versetzten Lösung des Nickelnatriumpyrophosphats etwas Ammoniak, so wird das Nickel auch beim Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser nicht abgeschieden.

Eisenoxydulsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen grünlichweissen, im Ueberschuss des letzteren löslichen Niederschlag; durch Zusatz von Essigsäure und Erwärmen der Flüssigkeit wird das Eisen vollständig als Pyrophosphat abgeschieden.

Eisenoxydsalze werden durch Natriumpyrophosphat gefällt; der Niederschlag löst sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels auf und wird aus der Lösung durch Essigsäure weder beim Kochen, noch beim Eindampfen abgeschieden.

Versetzt man die Lösung des Eisenoxydnatriumpyrophosphats mit schwefligsaurem Natron und Essigsäure und kocht, so wird das Eisen vollständig als Pyrophosphat abgeschieden.

Aluminiumsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen im Ueberschuss des letzteren löslichen Niederschlag; versetzt man diese Lösung mit Essigsäure und kocht, so wird sämtliches Aluminium abgeschieden.

Zusatz von Natriumtartrat verhindert jedoch die Fällung des Aluminiumsalzes durch Essigsäure vollständig.

Uranoxydulsalz giebt einen im Ueberschuss von Natriumpyrophosphat leicht löslichen Niederschlag; diese Lösung wird durch Essigsäure weder in der Kälte, noch beim Kochen gefällt.

Chromoxydsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen hellgrünen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auch beim Kochen kaum löst; Zusatz von Essigsäure hindert die Fällung der Chromoxydsalze durch Natriumpyrophosphat, doch trübt sich die mit Essigsäure versetzte Lösung beim Kochen. Zusatz von Natriumtartrat verhindert diese Zersetzung.

Aus dem hier angegebenen Verhalten des Natriumpyrophosphats zu Metallsalzen ergiebt sich mithin, dass dasselbe eine Trennung des Kupfers vom Cadmium, des Kobalts vom Nickel, des Mangans und Zinks von Eisen (als Oxydsalz), des Mangans von Aluminium und Uran und des Eisenoxyduls von Aluminium und Uran, möglicherweise auch von Chrom- und Eisenoxyd zulässt. Als Pyrophosphate lassen sich Cadmium, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, möglicherweise auch Eisen und Aluminium bestimmen.

Mit der Ermittlung der genauen Zusammensetzung aller dieser Pyrophosphate bin ich noch beschäftigt und beabsichtige über die letzteren nach dem Erscheinen der von G. von Knorre und E. Oppelt in Aussicht gestellten Arbeit zu berichten, soweit eben die Analysen nicht mit denjenigen der genannten Herren übereinstimmen sollten.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium, im März 1888.

### 198. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber Alkylformanilide.

(Eingegangen am 27. März.)

In einer vor Kurzem erschienenen vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> gab der Eine von uns an, dass das Acetanilid und das Formanilid sich alkyliren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit gleichen Molekülen eines Alkylhaloids und Kalihydrats erwärmt. Wie daselbst mitgetheilt, ist diese Reaction beim Acetanilid eine unvollkommene, geht dagegen beim Formanilid viel leichter von Statten und liefert in diesem Falle fast theoretische Ausbeuten.

Es erschien uns um so interessanter, diese Reaction zuerst beim Formanilid genauer zu studiren, da die Alkylformanilide, das Methyl-derivat ausgenommen, noch nicht beschrieben worden sind, und diese Körper nach dem Hepp'schen Verfahren, wie es scheint, schwer oder gar nicht zu erhalten sind. Die Natriumverbindung des Formanilids bildet sich zwar noch leichter als diejenige des Acetanilids durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Formanilid in Benzol oder Toluol; sie reagirt aber keineswegs so leicht mit den Alkylhaloiden wie das Natriumacetanilid. Nach Angabe von Tobias<sup>2)</sup> lässt sie sich überhaupt nicht an Stelle des letzteren bei der Hepp'schen Synthese des Monomethylanilins verwenden. Dagegen erhielten später Norton und Livermore<sup>3)</sup> das Methylformanilid durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumformanilid, und auch uns gelang diese Operation. Bei Anwendung von Aethyl- oder Isopropylbromid konnten wir aber selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Spur von Reaction beobachten, und wurde aus dem Gemische die ganze Menge des Formanilids und des Bromids unver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3422.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2452.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2273.