

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

4¹-Amino-2.6-diphenyl- γ -picolin-3.5-dicarbon-säurenitril(imidolactam) (IV.).

Bei mehrtägigem Stehen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine braune Lösung, aus der sich ein Teil des Lactams direkt, der Rest auf Zusatz von Wasser abscheidet. Es bildet hellbraune Nadeln, die bei 198⁰ schmelzen.

0.1105 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 24.6 ccm N (22⁰, 753 mm).

C₂₀H₁₄N₄. Ber. C 77.41, H 4.52, N 18.06.

Gef. » 77.52, » 4.68, » 18.17.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther, Wasser und verd. Salzsäure.

379. Friedrich L. Hahn:

Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie¹⁾.

III. J. Dornauf: Die Trennung des Zinks von Magnesium, Calcium, Aluminium durch Phosphatfällung. IV. R. Otto: Die Überführung von Alkalisulfaten in Chloride.

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

(Eingegangen am 5. Oktober 1922.)

III.

Bei den bekannten unangenehmen Eigenschaften des Zinksulfids ist es eine recht lästige Aufgabe, durch Fällung als Sulfid das Zink von seinen häufigen Begleitern, Magnesium, Calcium, Aluminium zu trennen. Nun hat K. Voigt²⁾ ein vorzügliches Trennungsverfahren angegeben: Man fällt in ammoniumsalz-haltiger, ammoniakalischer Lösung mit Phosphat, wobei nur Zink in Lösung bleibt. Besonders wenn die fremden Metalle nur in geringer Menge vorhanden sind, besitzt diese Trennung ganz große Vorzüge. Offensichtlich falsch ist dagegen die weitere Verarbeitung des Filtrates: Man soll das überschüssige Ammoniak verkochen und dadurch Zink-ammonium-phosphat ausfällen. Es ist bekannt, daß für alle Phosphat-Fällungen der Formel Me(NH₄)PO₄ bei jedem Metall besondere Fällungsbedingungen peinlich genau innegehalten werden müssen. Im Falle des Zinks sind sie von

¹⁾ I. und II.: B. 55, 3161 [1922].

²⁾ Z. Ang. 1909, 2282.

Gooch und Tamm, M. Austin, zuletzt von H. D. Dakin¹⁾ ermittelt worden; man bekommt nur dann brauchbare Ergebnisse, wenn man aus schwach saurer Lösung mit einem großen Überschuß von Ammoniumphosphat ausfällt. Voigt hat nur Erze und Schlacken untersucht, seine Analysen beweisen also nur die Konstanz, nicht die Richtigkeit des Befundes²⁾. Bei der Nachprüfung mit reinen Substanzen ergab sich, wie erwartet, daß selbst durch langes Kochen das Ammoniak nicht genügend vertrieben wird und daher Zink in Lösung hält. Es wurde stets beträchtlich zu wenig gefunden, und aus dem Filtrat ließ sich durch Schwefelwasserstoff Zinksulfid fällen.

Die Abhilfe ist sehr einfach: Wenn man zur Fällung von Magnesium usw. einen möglichst geringen Überschuß von Phosphat verwendet, dann zum Filtrat Methylrot gibt und es mit Salzsäure bis zum beginnenden Umschlag versetzt³⁾, so hat man gerade die Bedingungen, die für die Abscheidung des Zinks vorgeschrieben sind und kann es ohne weiteres durch Zusatz von reichlich Phosphat fällen. Die gefundenen Werte stimmen gut, das Filtrat ist stets frei von Zink. Ist neben Zink nur Magnesium zugegen, so kann man den ersten Niederschlag in Salzsäure lösen und durch erneutes Ausfällen das Magnesium bestimmen.

Analysenzahlen: Eingewogen wurden krystallisiertes Zinksulfat und Magnesiumsulfat. Ihr Gehalt wurde vorher einzeln durch Phosphat-Fällung überprüft, dann wurden Gemische in wechselndem Verhältnis hergestellt und getrennt. Bei 12 Bestimmungen nach Voigt wurden 0.8–6.0, im Mittel 2.0% Zink zu wenig gefunden; bei 6 davon wurde auch das Magnesium bestimmt und im Mittel um 0.2% zu niedrig gefunden. Es ist also die Trennung offenbar genau, die Abscheidung des Zinks fehlerhaft. Nach dem geänderten Verfahren wurde in 8 Bestimmungen ein Fehler von –0.4 bis +0.3, im Mittel –0.2% gefunden. 4 Versuche, bei denen Zink von Aluminium getrennt wurde, ergaben im Mittel einen Fehler von –0.1% an Zink.

IV.

Bekanntlich kann Kalium weder als Perchlorat noch als Chloroplateat vom Natrium getrennt werden, wenn die Metalle in Form von Sulfaten vorliegen. Man soll in diesem Fall mit Bariumchlorid fällen, im Filtrat das überschüssige Bariumsalz

¹⁾ Fr. 39, 273 [1900].

²⁾ Trotz dieses auf der Hand liegenden Bedenkens hat die Vorschrift offenbar ohne Nachprüfung, sogar Eingang in Lehrbücher gefunden.

³⁾ Enthält die Lösung schon viel Ammoniumsalze, so tut man besser, zunächst die Hauptmenge des Ammoniaks zu verkochen.

mit Ammoniumcarbonat beseitigen und dann nach dem Verglühen der Ammoniumsalze trennen. Dabei ist außer acht gelassen, daß Bariumsulfat stets Alkalisulfat aus der Lösung mit niederreißt, so daß man unmöglich die dem ursprünglich vorhandenen Sulfat entsprechende Menge Chlorid erhalten kann. Durch »Fällung bei extremer Verdünnung«¹⁾ läßt sich das Mitreißer vermeiden.

Man läßt mäßig verdünnte Lösungen von Sulfat und Bariumchlorid gleichzeitig in etwas siedende Salzsäure eintropfen, so daß in der Zeiteinheit ungefähr äquivalente Mengen zufließen, und erhält so reines Bariumsulfat in vollkommen regelmäßig ausgebildeten und derben Krystallen (Kantenlänge etwa 0.01 mm), die sich sehr leicht abfiltrieren und auswaschen lassen²⁾. Die Ergebnisse sind unabhängig davon, ob die Lösung neben dem Sulfat noch wechselnde Mengen Alkalichlorid enthält, sogar Nitrat darf zugegen sein. Bei Anwesenheit von Eisen(III)-salz muß man ammoniakalische Bariumlösung verwenden und nach beendeter Fällung ansäuern.

Analysenzahlen: In einem Becherglas befanden sich 10 ccm ca. *n*-Salzsäure in lebhaftem Sieden; dazu tröpften aus einem spitz ausgezogenen Reagenzglas 20 ccm $\frac{1}{20}$ -molare Kaliumsulfat- und aus einer Burette $\frac{1}{20}$ -molare Bariumchlorid-Lösung, so daß gleichzeitig mit der Sulfatlösung ebenfalls ungefähr 20 ccm und nachher noch 2 ccm ausflossen, bei Analyse 1 entsprechend 45 ccm $\frac{1}{40}$ -molare Lösung. Dann wurde das Sulfatglas mehrfach nachgespült. Gefunden wurden: 99.93, 100.00, 100.00, 99.93 %₀. Bei anderen Versuchen wurden der Sulfatlösung noch je 20 ccm Kaliumchlorid-Lösung wechselnder Konzentration zugesetzt.

Konz. an KCl:	$\frac{n}{16}$	$\frac{n}{8}$	$\frac{n}{4}$	$\frac{n}{2}, \frac{n}{1}, 2-n.$
Gefunden:	100.00	99.93	100.00	je 99.90 % ₀

Je 25 ccm Sulfat wurden mit 20 ccm Nitrat versetzt.

Konz. an KNO₃:	$\frac{n}{8}$	$\frac{n}{4}$	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{1}$	2-n.
Gefunden:	100.00	100.00	99.72	99.4	99.0 % ₀

Man sieht, daß bis zu einem molaren Verhältnis von Sulfat:Nitrat = 1:2 die Werte vorzüglich sind. Selbst bei den anderen Analysen enthielt aber das Bariumsulfat nur unbedeutende Spuren Nitrat.

1) Vortr. a. d. Naturf.-Vers. 1922; Ch. Z. 1922, 862.

2) Will man nicht reines Bariumsulfat fällen, sondern nur verhüten, daß Alkalisulfat in den Niederschlag geht, während ein Mitreißer von Bariumchlorid gleichgültig ist, so müßte es genügen, das Sulfat recht langsam in die ganze Menge siedende Bariumlösung eintropfen zu lassen. Die Fällung gewinnt aber, wenn beide Lösungen eintropfen, so viel angenehme Eigenschaften, daß sich die kleine Mühe stets lohnt.