

c) Titration des Bromketons: Je 20 ccm einer $n/100$ -Lösung von α -Oxo- β -brom- β -diphenylpropionsäure-methylester in Alkohol versetzten wir mit einem Überschuß von 10-proz. wäßriger Jodkalium-Lösung und titrierten nach den angegebenen Zeiten in 2 Proben das ausgeschiedene Jod mit $n/100$ -Thiosulfat.

Tabelle IV.

Zeit (Min.)	ccm $n/100$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittelwert	Proz. d. Th.
	a	b		
3	8.47	8.38	8.42	42.1
6	10.54	10.38	10.46	50.2
10	13.48	13.64	13.56	67.8
20	17.00	—	17.00	85.0
30	18.46	18.42	18.44	92.2

In Eisessig verläuft die Reaktion nach Tab. V rascher.

Tabelle V.

Zeit (Min.)	ccm $n/100$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittelwert	Proz. d. Th.
	a	b		
15	19.24	19.16	19.20	96.0
30	20.27	20.18	20.57	102.8
45	20.46	20.40	20.43	102.2

348. L. Dede: Die Fällung des Zinksulfides aus Lösungen mit einem höheren Gehalte an Natriumchlorid.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1928.)

Die Beeinträchtigung, welche die Abscheidung der Sulfide von Metallen der sog. Schwefelwasserstoff-Gruppe durch Neutralsalze erfährt, ist mehrfach beobachtet¹⁻⁵⁾. Bei den systematischen Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit den HHrn. P. Bonin (1922)³⁾ und Th. Becker (1926)⁵⁾ ausführte, ist festgestellt worden, daß die Sulfid-Fällung aller Schwermetalle durch Neutralsalze in saurer Lösung beeinträchtigt wird, und zwar zum Teil recht stark; die Wirkung der Neutralsalze ist umso größer, je größer das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Sulfides ist. Es wurde beobachtet, daß für jedes Sulfid eine ganz bestimmte, von der Natur der Säure abhängige Menge einer Säure notwendig ist, um die Sulfid-Abscheidung merkbar zu stören. Ein Zusatz von Neutralsalz wirkt dann in der Weise, daß die gleiche Fällungs-Hinderung bereits bei kleinerer Säure-Konzentration eintritt, wobei genau reproduzierbare Proportionalität zwischen Neutralsalz-Zusatz und wirksamer Säure-Konzen-

1) Mertons, Pharmaz. Zentralh. **34**, 273 [1893].

2) W. Biltz und E. Marcus, Ztschr. anorgan. Chem. **64**, 236 [1909].

3) Dede und Bonin, B. **55**, 2327 [1922].

4) W. Biltz, B. **55**, 3393 [1922].

5) Dede und Becker, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 185 [1926].

tration besteht. Festgestellt wurde ferner, daß diese neutralsalz-haltigen Lösungen nicht nur die Fällungen der Sulfide behindern, sondern auch auf bereits ausgeschiedene Sulfide wieder lösend wirken. Es stellt sich dabei ein echtes Gleichgewicht ein.

Die Ursache dieser Neutralsalz-Wirkung liegt zur Zeit noch sehr im Dunkeln. Die bisher gesammelten Erfahrungen ließen die Vermutung zu, daß die Stärke bzw. Aktivität der jeweils benutzten Säure durch den Zusatz eines Neutralsalzes mit gleichem Anion dadurch erhöht wird, daß das Säure-Anion durch das Feld des Kations stärker beansprucht wird als durch das Feld des Wasserstoff-Ions bzw. des H_3O^+ -Ions, d. h. also, daß der Debye-Effekt zwischen dem Säure-Anion und dem Wasserstoff-Ion vermindert würde. Dadurch würde plausibel erklärt, warum bei Zusatz von Neutralsalz bereits eine geringere Säure-Konzentration die Fällung der Sulfide merkbarer beeinflußt als ohne einen solchen Zusatz. Allerdings sollte dann erwartet werden, daß die Wirkung der Neutralsalze von der Feldstärke des Kations, also von diesem abhängig ist, während tatsächlich äquivalente Mengen verschiedener Neutralsalze mit gleichem Anion quantitativ die gleiche Wirkung zeigen. Diese Auffassung aber müßte fallen gelassen werden, wenn es gelingt, die Neutralsalz-Wirkung auch in alkalischer Lösung festzustellen.

Wenn überhaupt eine Fällungs-Behinderung durch Neutralsalze in alkalischer Lösung nachweisbar ist, so muß dies zuerst bei den Sulfiden mit einem möglichst großen Löslichkeitsprodukt der Fall sein. Aus diesem Grunde wurde die Fällung des Zinksulfides, und zwar sowohl aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als auch aus neutraler Lösung mit Ammoniumsulfid, näher untersucht. Als zugesetztes Neutralsalz wurde in allen Fällen Natriumchlorid verwendet.

Während bei den früheren Versuchen diejenige Säure-Konzentration ermittelt wurde, bei der gerade eine Fällung einer bekannten kleinen Menge des Sulfides ausblieb, oder die Fällung gerade anfang, unvollständig zu werden, d. h. im Filtrate von der Fällung das Metall analytisch noch nachweisbar war, wurde in der vorliegenden Arbeit eine bekannte größere Zinkmenge gefällt und durch Wägung das Defizit an Zink festgestellt.

Bei der Fällung aus saurer Lösung wurden die Bestimmungen in folgender Art ausgeführt: In die warme, auf etwa 160 ccm verdünnte Lösung wurde Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und diese Lösung in verkorkter Flasche bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der dann gut abgesetzte Niederschlag wurde filtriert, in üblicher Weise mit schwefelwasserstoff-haltigem Wasser gewaschen und in verd. Salzsäure wieder gelöst. Aus dieser Lösung wurde nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs das Zink als Zink-ammonium-phosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Da bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff stets Mineralsäure frei wird, mußte zu deren Entfernung Natriumacetat zugesetzt werden, andererseits sollte letzteres die Dissoziation der zugefügten Essigsäure möglichst wenig beeinflussen. Der Zusatz von Natriumacetat wurde deshalb möglichst gering bemessen und bei allen Versuchen konstant gehalten (2 ccm einer 10-proz. Lösung = 0.2 g). Die genau eingestellte Lösung von Zinkchlorid bzw. Zinksulfat wurde stets mit derselben Pipette abgemessen.

In der Tabelle 1 finden sich die Versuchs-Ergebnisse zugleich mit den jeweiligen Bedingungen zusammengestellt.

Tabelle 1.
Fällung mit H_2S .

Ver- such Nr.	Volumen ccm	NaCl g	angewandt g Zn	gefunden g Zn	Säure- Konden- tration	Verlust g Zn
7	163	0	0.05353	0.05340	—	0.0001
7	163	15	0.05353	0.05310	—	0.0004
7	163	30	0.05353	0.05276	—	0.0008
8	163	0	0.05353	keine Fällung	$n/1$	0.05353
8	163	15	0.05353	„	$n/1$	0.05353
8	163	30	0.05353	„	$n/1$	0.05353
9	163	0	0.05353	0.05331	$n/10$	0.0002
9	163	15	0.05353	0.05184	$n/10$	0.0017
9	163	30	0.05353	0.03466	$n/10$	0.0189
10	162	0	0.05353	0.05330	$n/50$	0.0002
10	162	15	0.05353	0.05147	$n/50$	0.0021
10	162	30	0.05353	0.02051	$n/50$	0.0330
12	164	0	0.05353	0.05242	$n/100$	0.0011
12	164	15	0.05353	0.05220	$n/100$	0.0013
12	164	30	0.05353	0.03431	$n/100$	0.0192

Das Zinkpyrophosphat wurde sicher auf 0.1 mg gewogen; da der Zinkgehalt nur 42% beträgt, wurde noch die 5. Dezimale angegeben, die demnach vorwiegend als Rechenstelle gelten muß.

Zu den einzelnen Versuchen, von denen je 3, die gleiche Nummer tragen, völlig gleich und zu gleicher Zeit ausgeführt wurden, ist Folgendes zu bemerken: Bei den Versuchen Nr. 8 erfolgt selbst bei mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff weder in der Wärme noch in der Kälte eine Ausfällung, auch nicht, nachdem die Lösung 2 Tage gestanden hatte. Bei den Versuchen Nr. 10 wurde die Ausfällung durch H_2S in der Kälte (Zimmer-Temperatur) vorgenommen. Vielleicht ist das besonders ungünstige Ergebnis bei Gegenwart von NaCl auf diesem Umstand zurückzuführen. Die Niederschlag-Bildung erfolgte rasch in der NaCl-freien Lösung, nach kurzem Durchleiten in der 15 g NaCl enthaltenden Lösung, dagegen erst nach mehr als 1-stdg. Durchleiten in der 30 g NaCl enthaltenden Lösung.

Aus der ganzen Versuchsreihe ergibt sich, daß schon in neutraler Lösung durch die Gegenwart einer gewissen Menge Natriumchlorid eine erhebliche Fällungs-Behinderung auftritt. Bei Gegenwart auch nur geringer Säure-Mengen ($n/100$ -Essigsäure = 0.06-proz. Lösung) wird dagegen die Störung durch das Natriumchlorid so stark, daß eine einigermaßen genaue Bestimmung nicht mehr möglich ist. Bei höheren NaCl-Gehalten beträgt der Verlust an Zink weit über 30%. Aus der Tabelle wird deutlich ersichtlich, wie durch steigenden NaCl-Zusatz die Fällungs-Behinderung anwächst.

Die Fällung des Zinks als Zinksulfid in ammoniakalischer Lösung.

Die Lösungen wurden nach Zusatz von 5% Ammoniumacetat mit einem Überschuß von frisch bereitetem, farblosem Ammoniumsulfid

versetzt und in verkorkter Flasche über Nacht stehen gelassen. Der NaCl-Zusatz erfolgte hier, wie bei allen anderen Versuchen, durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer 30-proz. NaCl-Lösung.

Es fand sich bei den mit NaCl versetzten Lösungen eine erhebliche Beschleunigung beim Absitzen des Niederschlages. Während sich in den NaCl-haltigen Lösungen die Flüssigkeit über dem Niederschlag schnell vollkommen klärte, blieb in der NaCl-freien Probe ein Teil des Sulfides längere Zeit suspendiert, so daß er viel schwerer filtrierbar war. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in verd. Salzsäure gelöst und nach Neutralisation als Zinkammonium-phosphat ausgefällt und als Zinkpyrophosphat gewogen.

Auch bei dieser Art der Fällung trat eine Behinderung derselben durch die Gegenwart des NaCl auf, die jedoch erklärlicher Weise weit geringer war als bei der Fällung aus saurer Lösung. Jedoch ist auch in diesem Falle eine deutliche Abhängigkeit der Fällungs-Behinderung von dem Gehalt an Neutral-salz zu sehen, wie aus Tabelle 2 unzweideutig hervorgeht.

Tabelle 2.
Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Ver- such Nr.	Volumen ccm	NaCl g	NaCl %	angewandt g Zn	gefunden g Zn	Verlust g Zn
15	150	30	20	0.05353	0.05074	0.0028
16	100	15	15	0.05353	0.05147	0.0021
17	150	15	10	0.05353	0.05246	0.0011
18	150	0	0	0.05353	0.05340	0.0001

Der Ausfall dieser Versuche zeigt, daß die Wirkung der Neutralsalze nicht auf einer Erhöhung der Säure-Aktivität beruhen kann. Ob das elektrostatische Feld der gelösten Ionen oder die Dipol-Wirkung etwa vorhandener undissoziierter Moleküle eine Vergrößerung des Löslichkeitsproduktes bewirkt, wie die elektrostatische Theorie der Elektrolyte sie zuläßt, oder ob die Bildung komplexer Ionen, so unwahrscheinlich sie in manchen Fällen anmutet, die Ursache der ganz allgemeinen Erscheinung der Neutralsalz-Wirkung ist, darüber sollen weitere, im Gange befindliche Untersuchungen Aufschluß geben.

Bei der experimentellen Ausarbeitung vorstehender Untersuchung durfte ich mich der wertvollen Mitarbeit meines damaligen Assistenten, des Hrn. Dr. P. Kaja, erfreuen,

Bad Nauheim, 1. Oktober 1928.