

Disubstituierte Dithiocarbamate („Carbate“) als Fällungsreagenzien für Metalle

Von Prof. Dr. K. GLEU und Dipl.-Chem. R. SCHWAB, Frankfurt-M.

Verschiedene „Carbate“ (disubstituierte Dithiocarbamate) sind nicht nur geeignet, den Schwefelwasserstoff fast völlig als Fällungsreagenz zu ersetzen, sondern ermöglichen darüber hinaus neue, wichtige und quantitative Trennungsmöglichkeiten sowie brauchbare spezifische Nachweisreaktionen. Es wird eine Übersicht über die Reaktionen und ihre Bedingungen, die Anwendung sowie die Herstellung der „Carbate“ gegeben.

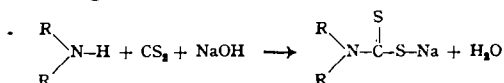
a) Vorbereitende Bemerkungen

In der analytischen Chemie spielen die Sulfide zur Abtrennung vieler Metalle aus wäßriger Lösung eine besonders wichtige Rolle. Bei diesen Sulfid-Fällungen muß man aber eine Reihe von Nachteilen in Kauf nehmen. So sind die Trennungen vielfach nicht scharf wegen ausgesprochener Mitfällungen; bei einigen Elementen treten auffallende Verzögerungen bei der Abscheidung durch H_2S auf, und vor allem hat der Schwefelwasserstoff die bekannten unangenehmen Eigenschaften der Giftigkeit und des üblen Geruchs.

Seit langem bemüht man sich deshalb, den Schwefelwasserstoff als allgemeines Gruppenreagenz in der qualitativen Analyse auszuschalten. Die Aussichten, eine brauchbare Lösung dieses Problems mit rein anorganischen Mitteln zu finden, sind sehr gering, so daß man zwangsläufig auf die Anwendung organischer Reagenzien geführt wird. Die folgenden Ausführungen bringen einen ersten Beitrag zu dem Problem, indem für eine spezielle Körperklasse die Eignung als Fällungsreagenz über sämtliche Metalle unter den verschiedensten Bedingungen umfassend geprüft wird.

Als Ersatz für H_2S kommen in erster Linie organische Derivate der allgemeinen Formel $R-SH$ in Betracht. Derartige Mercapto-Verbindungen sind in großer Zahl vorhanden; das Problem besteht darin, geeignete Stoffe ausfindig zu machen. Vor allem muß auch ein Überschuß des Reagenzes leicht zu beseitigen sein.

Als besonders brauchbare Gruppenreagenzien haben sich disubstituierte Dithiocarbamate erwiesen, die eine Reihe von Vorteilen bieten. Zunächst einmal sind sie leicht zugänglich aus sekundären Aminen, Schwefelkohlenstoff und Alkali in alkoholischer Lösung:



Speziell die Na-Salze kristallisieren sehr gut. Eine wäßrige 1 m-Lösung der Na-Salze dient als Reagenz.

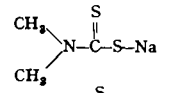
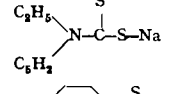
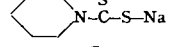
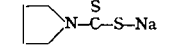
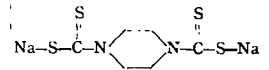
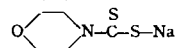
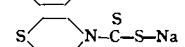
Weiter sind ammoniakalische und ätzalkalische Lösungen der Na-Dithiocarbamate auch bei längerem Kochen beständig, die gefällten Schwermetallsalze vertragen ebenfalls das Kochen, ohne daß eine Abspaltung der Sulfide erfolgt. Die Schwermetallfällungen sind in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Amylalkohol, Essigester usw. leicht löslich, so daß also die Abtrennung der Metalle auch durch Ausschütteln erfolgen kann. Die Fällungen und Lösungen besitzen dabei vielfach intensive Farben, wovon man bisher vor allem für den Cu-Nachweis¹⁾ mit Na-Diäthyl-dithiocarbat Gebrauch gemacht hat.

Ein Überschuß des Reagenzes läßt sich auf einfache Weise beseitigen, da die freien Dithiocarbaminsäuren bei saurer Reaktion leicht zerfallen. Dabei genügt kurzes Kochen, z. B. schon in essigsaurer Lösung, um die Bildungsreaktion wieder rückgängig zu machen. Der Schwefelkohlenstoff dampft weg, und in der sauren Lösung befindet sich noch das Amin, das bei weiteren Metallreaktionen nicht stört.

Da sich die Dithiocarbamate allgem. als praktisch sehr wertvolle analytische Reagenzien erwiesen haben, so sei zur Erleichterung der Schreib- und Sprechweise zunächst eine abgekürzte Bezeichnungsweise vorgeschlagen. Wir nennen „disubstituierte

Dithiocarbamate“ kurz „Carbate“, die freien Säuren bezeichnen wir als „Carbinsäuren“. Die Substituenten werden durch vorgesetzte Buchstaben gekennzeichnet.

Folgende 7 Na-Carbonate sind von uns als Fällungsreagenzien – in jedem Fall gegenüber sämtlichen Metallen – geprüft worden:

Ausgangs-Amin	Formel	Bezeichnung
Dimethylamin		Na-m-Carbat
Diäthylamin		Na-a-Carbat
Piperidin		Na-p-Carbat
Pyrrolidin		Na-t-Carbat
Piperazin		Na-n-Carbat
Morpholin		Na-o-Carbat
Thiazan		Na-s-Carbat

Das im Folgenden sehr wichtige Na-t-Carbat, weiter auch Na-n-Carbat, Na-o-Carbat und Na-s-Carbat waren bisher nicht bekannt. Sämtliche Na-Carbonate kristallisieren mit Wasser aus Alkohol, der etwas Wasser enthält.

b) Allgemeine Übersicht

Die Na-Carbonate sind ausgezeichnete Fällungsreagenzien; die Niederschläge von Schwermetallen flocken sehr gut aus und sind leicht filtrierbar und zentrifugierbar. Schon durch Kochen mit starker HCl geht ein Teil der gefällten Metallcarbate leicht in Lösung, in allen Fällen sind die Niederschläge unter gleichzeitiger Oxydation (HNO_3 , H_2O_2) glatt in Lösung zu bringen. Ein besonderer Vorzug ist die hohe Empfindlichkeit der Reaktionen und die Aussonderung ungewöhnlich scharf definierter Fällungsgruppen.

Bei den 7 geprüften Carbaten bestehen wohl graduelle Unterschiede für die Metallfällungen in Löslichkeit, Farbtonung, Bevorzugung bestimmter Oxydationsstufen und Beständigkeit gegenüber Säuren, aber im Grundsätzlichen zeigen sie gleiches Verhalten. Deshalb läßt sich eine allgemeine Übersicht über die Metallcarbate geben, ohne zunächst auf die spezielle Natur des Reagenzes einzugehen.

Man kann drei charakteristische Fällungsgruppen unterscheiden, die in Gegenwart von Seignettesalz auftreten: $NaOH$, $p_H \sim 14$; NH_3 , $p_H \sim 9$; CH_3COOH , $p_H \sim 5$. Mit sinkendem p_H werden die Gruppen immer umfassender derart, daß sie die vorangehenden Gruppen enthalten. Die in diese 3 Gruppen fallenden Elemente zeigt das folgende Schema:

$NaOH$:	Co^{III} , Ni, Cu, Ag, Au, Pt-Metalle, Cd, Hg, Tl ^I , III, Pb
NH_3 :	Mn^{II} , III, Fe^{II} , III, Co^{II} ; Zn, In, Sb^{III} , Bi, Te^{IV}
CH_3COOH :	V^{IV} , V, Nb, Cr^{III} , Mo^{VI} , U^{VI} ; Ga, Sn^{IV} , As^{III} , Se^{IV}

Nicht gefällt werden: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, selt. Erden, Ti^{III} , Zr , Th, U^{IV} , Ta, W, Re, Al, Ge, Se^{VI} , (As^V , Sb^V , Te^VI). Bei As^V , Sb^V , Te^VI treten in der Hitze langsam teilweise Fällungen

¹⁾ Vgl. die grundlegenden Arbeiten über Dithiocarbamate von M. Delapine, Bull. Soc. chim. France (4) 3, 643, 652 [1908]; M. L. Compin, ebenda (4) 27, 464 [1920] und zahlreiche spätere Arbeiten anderer Autoren über die colorimetrische Cu-Bestimmung.

auf, die wahrscheinlich durch Reduktion zu den niederen fällbaren Oxydationsstufen bedingt sind. In einigen Fällen gehört dasselbe Metall bei verschiedener Wertigkeit zu verschiedenen Gruppen, das gilt für: $\text{Co}^{\text{II}}, \text{III}$, $\text{Sn}^{\text{II}}, \text{IV}$, $\text{Se}^{\text{IV}}, \text{VI}$, $\text{U}^{\text{IV}}, \text{VI}$.

Wie bei den Metallsulfiden, so treten auch bei den Metallcarbaten zum Teil charakteristische Farben auf. Im Durchschnitt sind die gefällten Metallcarbate aber heller in der Farbe als die Sulfide. Während es z. B. eine große Zahl schwarzer Sulfid-Fällungen gibt und nur eine weiße (Zn), sind viele Carbat-Fällungen weiß und nur eine ist schwarz (Fe^{III}). Andererseits ist die Zahl der „bunten“ Carbat-Fällungen erheblich höher als bei den Sulfiden.

Farben der gefällten Carbate

weiß: Nb, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Ti^{I} , Sn^{II} , Pb^{II} , As^{III} .

gelblich bis hellgelb: Mn, Ir, Pt, Cu^{I} , Ag, Sb^{III} , Se^{IV} .

gelb: Fe^{II} , Rh, Pd, Ti^{III} , Bi.

Orange: $\text{V}^{\text{VI}}, \text{V}$, U^{VI} , Sn^{IV} , Te^{IV} .

Ockergelb: Co^{II} .

grüngelb: Ni.

grün: Co^{III} .

blau: Cr^{III} .

braun bis dunkelbraun: Ru, Os, Au.

tief $\left\{ \begin{array}{l} \text{rotbraun: } \text{Cu}^{\text{II}}. \\ \text{violett-braunschwarz: } \text{Mn}^{\text{III}}. \\ \text{permanganatviolett: } \text{Mo}. \\ \text{schwarz: } \text{Fe}^{\text{II}}. \end{array} \right.$

Für die 4 letzten Metalle stellen die Carbat-Fällungen gleichzeitig sehr empfindliche Farbreaktionen dar. Von den Elementen der Hauptgruppen des periodischen Systems sind ausgesprochen farbig nur die Carbat-Fällungen von Ti^{III} , Bi, Te^{IV} (intensiv gelb). Die Carbate der Zwischenschalelemente sind sämtlich farbig bis auf Nb und Mn^{II} -n-Carbat, das im Gegensatz zu den anderen hellgelben Mn^{II} -Carbaten rein weiß ist.

Bei den Sulfiden existieren Fällungen zweier verschiedener Oxydationsstufen desselben Metalles nur ganz selten ($\text{Sn}^{\text{II}}, \text{IV}$, $\text{As}^{\text{III}}, \text{V}$, $\text{Sb}^{\text{III}}, \text{V}$), dabei ist das Sulfid der niederen Oxydationsstufe tiefer farbig. Carbate zweier Oxydationsstufen desselben Metalls gibt es demgegenüber viel häufiger, und dann gilt das Umgekehrte: Die Carbate der höheren Oxydationsstufen sind (zum Teil weitaus) tiefer farbig als die der reduzierten Stufe:

$\text{Mn}^{\text{II}}, \text{III}$ weiß bis hellgelb – tief violett – braunschwarz,

$\text{Fe}^{\text{II}}, \text{III}$ gelb – tief schwarz

$\text{Cu}^{\text{I}}, \text{II}$ gelblich – tief rotbraun,

$\text{Co}^{\text{II}}, \text{III}$ ockergelb – grün,

$\text{Sn}^{\text{II}}, \text{IV}$ weiß – orange,

$\text{Ti}^{\text{I}}, \text{III}$ weiß – gelb.

Auffallend ist die Existenz von Carbaten stark oxydierender Wertigkeitsstufen, z. B. von Mn^{III} , Cu^{II} , Ti^{III} . Die zugehörigen Carbate sind beständig und fällbar auch bei schwach saurer Reaktion.

Für Cu leiten sich die analogen Xanthogenate $\text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{Cu}^{\text{I}}$ (gelb) nur von Cu^{I} ab, demgegenüber sind die Carbate des Cu^{I} äußerst leicht autoxydabel und gehen dabei in die tiefrotbraunen Cu^{II} -Carbate über.

An dieser Stelle seien noch einige kurze Bemerkungen über die Xanthogenate eingeschaltet. Die Xanthogenat-Fällungen sind als allgemeine analytische Reaktionen viel weniger geeignet als die Carbat-Fällungen, denn die Xanthogenate sind weitaus unbeständiger; z. B. tritt beim Erhitzen Zersetzung ein unter Abspaltung der Metallsulfide. Weiter sind die Xanthogenat-Niederschläge im allgemeinen schlecht filtrierbar im Gegensatz zu den ausgezeichnet ausflockenden Carbat-Fällungen. Und endlich existieren für die Xanthogenate keine klar abgegrenzten Fällungsgruppen; für allgemeine Trennungsgänge sind demgemäß die Xanthogenate gänzlich unbrauchbar, und die Einführung der Carbate bedeutet einen erheblichen Fortschritt.

Es ist nun die für die analytische Praxis wesentliche Frage zu erörtern: Wieweit sind die Fällungen und Trennungen der 3 Carbat-Gruppen streng definiert, und welche speziellen Umstände sind dabei zu beachten?

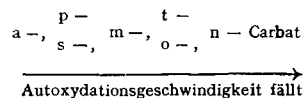
c) Carbat-Fällungen in NaOH-Seignettesalz

Co, Ni

Gleich bei dem ersten Metall der alkalischen Carbat-Gruppe, dem Cobalt, ergibt sich ein interessanter Sachverhalt. Co^{II} fällt nämlich nicht, während Ni^{II} quantitativ gefällt wird. Somit ist eine neue und unerwartete Co, Ni-Trennung aufgefunden. Dabei tritt aber eine Schwierigkeit auf, denn das Co fällt nicht als Co^{II} , dagegen quantitativ als Co^{III} (Co^{III} -Carbat ist grün).

An sich liegt Co in NaOH-Seignettesalz-Lösung als Co^{II} vor. Selbst durch H_2O_2 in der Kälte oxydierte Lösungen (grüne Farbe) werden beim Kochen durch Tartrat wieder zu den in der Hitze hellviolettstichig blauen, in der Kälte hellrosa-farbigem Co^{II} -Lösungen reduziert. Auch der Luftsauerstoff bedingt in den alkalischen Seignettesalz-haltigen Co-Lösungen keine Oxydation zu Co^{III} . Dagegen ist in Gegenwart von Carbaten eine Autoxydation zu Co^{III} möglich unter Fällung der grünen unlöslichen Co^{III} -Carbate.

Die Geschwindigkeit dieser Autoxydation ist sehr von der speziellen Natur des Carbates abhängig; sie ist am größten für a-Carbat und am kleinsten für n-Carbat. Für die 7 untersuchten Carbate gilt folgende Reihenfolge:



Bei o-, t-, n-Carbat kann die Autoxydation in der Hitze durch einen Tropfen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verhindert werden, umgekehrt gehen dabei geringe Mengen von schon ausgefallenem Co^{III} -Carbat sogar in Lösung. Für s-, p- und besonders a-Carbat ist andererseits eine quantitative Fällung von grünem Co^{III} -Carbat möglich durch längeres Einleiten von O_2 in der Wärme. Auf diese Weise lassen sich Co und Ni gemeinsam fällen, beide quantitativ.

Für eine Co, Ni-Trennung wäre n-Carbat an sich am besten wegen der geringsten Autoxydationsfähigkeit. Mit n-Carbat tritt aber eine andere Schwierigkeit auf. In diesem Falle wird nämlich das Co durch Ni ausgesprochen mitgefällt. Je nach dem Co-Gehalt sieht die Mischfällung rötlich bis tiefrot aus. Noch ausgeprägter ist diese rote Farbe bei der Mischfällung aus ammoniakalischer Lösung, worin beide $\text{Co}(\text{II})$ - und Ni -n-Carbate unlöslich sind. Die rote Niederschlagsfarbe ist merkwürdig, da reines $\text{Co}(\text{II})$ -n-Carbat hellockergelb, reines $\text{Ni}(\text{II})$ -n-Carbat hellgrünlich gelb ist. Bei den 6 übrigen Carbaten ist eine derartige Rotfärbung nie beobachtet worden, in NaOH tritt auch keine Mitfällung des Co^{II} durch Ni ein.

o-Carbat ist für die Co, Ni-Trennung in NaOH-Seignettesalz auch nicht brauchbar, da die an sich quantitative Ni-Fällung auffallend stark verzögert ist. Geringere Verzögerungen der Ni-Fällung treten auch für n- und s-Carbat auf. Für die Co, Ni-Trennung eignet sich am besten t-Carbat in Gegenwart von N_2H_4 .

Cu, Cd, Hg

Diese 3 Metalle werden mit allen Carbaten glatt und quantitativ gefällt.

Ti

Für die Ti-Fällung sind o- und s-Carbat am besten. Nach kurzem Kochen fallen diese Ti^{I} -Niederschläge schön flockig (weiß) (anscheinend kristallin), die Fällungen sind auch in der Hitze praktisch quantitativ. Die übrigen Ti^{I} -Carbate sind heiß etwas löslich, nach dem Erkalten sind auch diese Fällungen vollständig.

Pb

Unter Standardbedingungen sind sämtliche Pb-Carbate (weiß) heiß etwas löslich (Pb-o-Carbat sogar reichlich), nach dem Abkühlen ist die Fällung quantitativ. Bei geringerer NaOH- und Seignette-Konzentration sind die Fällungen mit Ausnahme von o-Carbat auch heiß vollständig.

Bi

Ein bemerkenswertes Verhalten zeigt das Wismut. Bi ist in NaOH-Seignettesalz an sich nicht fällbar. Trotzdem tritt eine intermediäre gelbe Fällung auf, wenn man in der Kälte die neutralen Na-Carbat-Lösungen in die alkalische Bi-Lösung eingießt. Der Effekt ist besonders stark bei geringerer NaOH- und Seignettesalz-Konzentration. Diese unvollständigen gelben Bi-Carbat-Fällungen verschwinden evtl. nicht beim Umschütteln und auch nicht beim Kochen. In der Kälte mehrmals mit neutraler Reagenzlösung wiederholt, ist auf diese Weise sogar eine quantitative Bi-Fällung möglich.

Die Erklärung für diese Effekte ist leicht zu geben. An der Einfallsstelle der neutralen Reagenzlösung herrscht noch fast neutrale Reaktion, und unter diesen Bedingungen wird das Bi-Carbat gefällt, das einmal vorhanden, in NaOH nicht oder nur langsam löslich ist. Demgemäß verschwindet der Effekt der Bi-Carbat-Fällung in NaOH vollständig, wenn die Reagenzlösung vor der Verwendung mit NaOH alkalisch gemacht wird.

Pt-Metalle

Von den Pt-Metallen wird nur das Pd schnell und quantitativ gelb gefällt. Bei den übrigen Pt-Metallen treten Verzögerungen auf. An sich sind auch diese Abscheidungen im allgem. vollständig, sie sind aber wegen der Langsamkeit der Fällung praktisch weniger brauchbar. n-Carbat

nimmt auch hier eine Ausnahmestellung ein, es fällt von den 6 Pt-Metallen in NaOH-Seignette nur Pd und Pt; Ru (dunkelrot), Os (dunkelbraun), Rh (goldgelb), Ir (orange gelb) bleiben in Lösung.

d) Carbat-Fällungen in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Seignettesalz

Mn

Auch bei der ammoniakalischen Carbat-Gruppe ist gleich das erste Metall, das Mangan, besonders interessant. Die Mn-Carbate leiten sich von Mn^{II} (hellfarbig) oder Mn^{III} (tiefviolett-braunschwarz) ab. Bei den Mn^{II} -Carbaten zeigen sich große Unterschiede in der Löslichkeit. Mit Abstand am schwersten löslich ist Mn^{II} -n-Carbat (rein weiß), das auch in der Hitze praktisch quantitativ ausfällt. Für den Augenschein ist diese Fällung empfindlicher als die Mn-Fällung in Form von $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Umgekehrt mit Abstand am löslichsten ist Mn^{II} -o-Carbat. Unter Standardbedingungen erfolgt heiß keine Mn^{II} -Fällung mit Na-o-Carbat. Bei den übrigen Mn^{II} -Carbaten tritt heiß eine teilweise Fällung ein, die nach dem Abkühlen fast quantitativ wird.

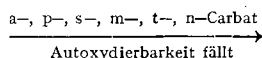
Die hellen Mn^{II} -Carbate sind mehr oder weniger leicht autoxydabel zu tief dunklen Mn^{III} -Carbaten. Am leichtesten erfolgt diese Autoxydation für Mn^{II} -a-Carbat. Selbst in Gegenwart von N_2H_4 als Reduktionsmittel tritt beim Kochen an der Luft noch eine teilweise Fällung von dunklen Mn^{III} -a-Carbat auf. In der Kälte kann man sogar in Gegenwart von N_2H_4 durch Schütteln mit Luft das Mn quantitativ als Mn^{III} -a-Carbat ausfällen.

Auf diesen Sachverhalt läßt sich ein einfacher und gleichzeitig empfindlicher spezifischer Nachweis von Mangan neben sämtlichen Metallen gründen. Man versetzt die salzsaurer Lösung mit Seignettesalz, dann mit konz. NH_3 und einem Tropfen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und gibt in der Hitze Na-a-Carbat hinzu. Der Niederschlag der übrigen Metallcarbate wird heiß abfiltriert, während Mn^{II} heiß weitgehend in Lösung bleibt. Bei Anwesenheit von Mn liefert das zunächst klare heiße Filtrat beim Abkühlen und Durchschütteln mit Luft eine charakteristische violett-schichtig braunschwarze Trübung durch Abscheidung von Mn^{III} -a-Carbat. Diese Fällung löst sich beim Ausschütteln in Essigester mit rötlich-brauner Farbe. Beim längeren Stehen der Essigesterlösung schwächt sich die Färbung nach gelb ab (unter teilweisem Übergang in helles Mn^{II} -a-Carbat).

Dieser neue Mn-Nachweis ist die beste Methode, Mn in Lösung auf einfache Weise spezifisch und empfindlich zu erkennen. Bei dieser Ausführungsform wirkt nur a-Carbat so günstig; die übrigen Carbate sind dafür erheblich weniger oder gar nicht geeignet wegen der schwächeren Autoxydierbarkeit.

Das entgegengesetzte Extrem ist im Mn^{II} -n-Carbat verwirklicht, das am wenigsten autoxydabel ist. Schon ohne N_2H_4 wird heiß das rein weiße Mn^{II} -n-Carbat gefällt. Auch wenn die Mn-Lösung schon teilweise autoxydiert ist zu Mn^{III} (bräunliche Lösung), so erfolgt in der Hitze doch die rein weiße und quantitative Fällung von Mn^{II} -n-Carbat, indem das Seignettesalz als Reduktionsmittel wirkt. (Das Entsprechende gilt für die $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Fällung aus teilweise autoxydierten ammoniakalischen Mn-Lösungen). In der Kälte wird aus Mn^{III} -Lösungen durch Na-n-Carbat dunkles Mn^{II} -n-Carbat gefällt, das in geringerer Menge beim Aufkochen in rein weißes Mn^{II} -n-Carbat übergeht, wieder schon ohne Zusatz eines besonderen Reduktionsmittels wie N_2H_4 .

Für die Autoxydierbarkeit von Mn^{II} -Carbaten gilt folgende Reihe:



Die Stellung von o-Carbat in dieser Reihe ist wegen der hohen Löslichkeit des Mn^{II} -o-Carbats nicht so leicht direkt erkennbar. o-Carbat ist wahrscheinlich in der Gegend von m- und t-Carbat einzuordnen. Es liegt somit im wesentlichen dieselbe Reihenfolge vor wie für die Co^{II} -Autoxydation in NaOH-Seignettesalzlösung.

Mn^{III} in NH_3 -Seignettesalz ($\text{Mn}^{\text{II}} + \text{H}_2\text{O}_2$) wird kalt von allen Na-Carbaten tief dunkel als Mn^{III} -Carbat gefällt. Diese Fällungen erfolgen, soweit geprüft, schon in der Kälte praktisch augenblicklich und quantitativ. Es treten bei der Fällung von Mn^{III} -carbaten keine starken Verzögerungen in der Kälte auf wie im Falle des Fe^{III} (vgl. das Folgende).

Fe

Analog dem Mangan leiten sich die Fe-Carbate auch von der 2- und 3-wertigen Stufe ab. Im Vergleich zum Mangan ist aber die 3-wertige Stufe beim Fe allgemein gegenüber der 2-wertigen bevorzugt; das gilt auch für die Fe-Carbate. Deshalb erfolgt die Fällung reiner Fe^{II} -Carbate nur in Gegenwart starker Reduktionsmittel wie z. B. Rongalit. Sämtliche Fe^{II} -Carbate sind gelb, die Fällungen sind in der Hitze praktisch quantitativ, auch mit o-Carbat, dessen Mn^{II} -Salz ziemlich löslich ist.

Auf dem Filter an der Luft werden die gelben Niederschläge der Fe^{II} -Carbate dunkel durch Autoxydation zu den schwarzen Fe^{III} -Carbaten. Schnell geht diese Dunkelfärbung vor sich für a-, p-, t-, n- Fe^{II} -

Carbat, langsamer bei m-, o-, s-Carbat. Die Reihenfolge der Autoxydierbarkeit ist hier anders als bisher, doch sind die Abweichungen sicher durch sekundäre Umstände bedingt. In erster Linie dürfte die Verteilungsform der Niederschläge von Bedeutung sein, z. B. ist das Fe^{II} -n-Carbat sehr fein verteilt und macht so die schnelle Autoxydation verständlich.

An sich ist auch für das Eisen wie für das Mangan das n-Carbat der 2-wertigen Stufe am meisten in der Bildung bevorzugt. So wird Fe^{III} in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Seignette in Gegenwart von N_2H_4 heiß nur durch Na-n-Carbat gelb als Fe^{II} -Carbat gefällt, mit sämtlichen übrigen Carbaten entstehen unter diesen Bedingungen die schwarzen Fe^{III} -Carbate.

Fe^{III} in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Seignette ohne Reduktionsmittel wird durch sämtliche Carbate schwarz gefällt. Diese Fällungen sind zum Teil stark verzögert. So tritt mit allen Carbaten kalt nach kurzer Zeit keine oder kaum eine Fällung ein (im Gegensatz zum Mn^{III}). Am schnellsten wird Fe^{III} durch p-Carbat gefällt, schon in der Kälte teilweise, nach kurzem Aufkochen quantitativ. Am langsamsten mit Abstand erfolgt die Fe^{III} -Fällung mit o-Carbat. Bei mäßigen Fe^{III} -Mengen bleibt die Lösung nach kurzem Kochen mit Na-o-Carbat noch klar; beim Weiterkochen entsteht allmählich eine schwarze Fällung, die erst nach sehr langem Kochen quantitativ ist. Die Fällung von Fe^{III} -Carbat in heißer ammoniakalischer Lösung ist auch für n- und s-Carbat verzögert, in geringerem Maße für m- und t-Carbat.

Dagegen ist die Fe^{III} -Fällung mit a- und p-Carbat nach kurzem Aufkochen vollständig. Am geeignetsten für diesen Zweck ist Na-p-Carbat, mit dem heiß auch minimale Fe^{III} -Mengen schnell ausflocken. Dieses Verhalten ist mit ein Grund dafür, daß für den allgem. Trennungsgang Na-p-Carbat als Gruppenreagenz gewählt wurde (siehe unten). Sämtliche Fe^{III} -Carbate sind in Essigester mit braunschwarzer Farbe löslich.

Co

In den gewöhnlichen Salzen ist Co 2-wertig, in starken Komplexverbindungen dagegen 3-wertig. Tritt also die 3-wertige Stufe bevorzugt auf, so liegt schon darin der Beweis für den stark komplexen Charakter. Bei den Co-Carbaten ist nun die 3-wertige Stufe noch weit stärker bevorzugt als beim Fe als Zeichen dafür, daß diese Co-Carbate ausgesprochene innere Komplexsalze von großer Stabilität und Bildungstendenz darstellen.

Ein Co^{II} -Carbat ist in NH_3 nur fällbar mit Na-n-Carbat, und auch dann nur in der Hitze bei starker Reduktion mit Rongalit und Thio glykolsäure (Zusatz von Thio glykolsäure, um CoS-Fällung zu verhindern). Der Niederschlag ist quantitativ und hat eine grünlich ocker-gelbe Farbe (grünlich nur, weil noch etwas Co^{III} vorhanden). Die übrigen Carbate liefern selbst bei dieser starken Reduktion grüne Niederschläge mit im wesentlichen 3-wertigem Kobalt.

Ohne Reduktion (oder auch in Gegenwart von N_2H_4) liefern sämtliche Na-Carbate mit ammoniakalischen Co^{II} -Lösungen in der Kälte oder heiß sofort grüne flockige Niederschläge von Co^{III} -Carbaten, die in Essigester mit grüner Farbe ausschüttelbar sind. Die verschiedenen Co^{III} -Carbate unterscheiden sich nur geringfügig in der Farbe. Wenn eine ammoniakalische Co^{II} -Lösung vorher mit H_2O_2 oxydiert wird, so tritt in der Kälte auf Na-Carbat-Zusatz keine Fällung auf, in der Hitze wird dann das Co langsam und teilweise wieder grün, aber in schlechter Form, gefällt.

Ni

Mit sämtlichen Carbaten entstehen grüngelbe Ni^{II} -Carbate, die heiß gutflockig ausfallen. Die Fällungen sind heiß und kalt quantitativ. In Essigester lassen sie sich mit hellgrüner Farbe ausschütteln.

Cu

Mercapto-Verbindungen liefern mit Cu^{II} im allgem. Niederschläge von Cu^{I} unter gleichzeitiger Reduktion des Kupfers, das gilt z. B. für die bekannte Xanthogenat-Reaktion des Kupfers. Bei den Cu-Carbaten ist umgekehrt die 2-wertige Stufe stark bevorzugt. Man kann wohl helle Cu^{I} -Carbate aus NH_3 -Lösung in Gegenwart von N_2H_4 oder NH_2OH fällen, aber die Autoxydierbarkeit dieser Cu^{I} -Carbate ist sehr groß. Bei Berührung mit der Luft werden diese hellen Cu^{I} -Carbate sofort tief rotbraun unter Übergang in die 2-wertige Stufe.

Ohne Reduktion wird Cu^{II} sofort tief rotbraun gefällt, und zwar quantitativ und gut flockig mit sämtlichen Carbaten. In der Färbtönung bestehen Unterschiede von Dunkelrotbraun (a-Carbat) über Rotbraun (p-Carbat) nach Gelbbraun (o-Carbat). Auch die Farbintensität der Essigester-Lösungen zeigt dieselben Abstufungen. Am empfindlichsten ist daher der Cu-Nachweis mit a-Carbat, p-Carbat (und auch m-Carbat) ist für diesen Zweck weniger geeignet, am wenigsten empfindlich ist die Reaktion mit o-Carbat.

Zn

Die Zn-Carbate stellen weiße flockige Fällungen dar, die sich leicht und farblos in Essigester lösen. Die Fällungen sind heiß quantitativ mit Ausnahme des Zn-o-Carbats, das mit Abstand

heiß und auch kalt ziemlich löslich ist. Vollständig wird die Fällung des Zn-o-Carbats erst nach Wegdampfen des NH_3 . Bei den übrigen Carbaten sind die Zn-Fällungen nur bei sehr großem NH_3 -Überschuß nicht quantitativ.

Cd, Hg, In, Pb

Mit allen Carbaten entstehen flockige weiße quantitative Fällungen. (Die Carbate von Cd, In, Pb sind rein weiß, von Hg^{II} dagegen eine Spur gelblich). Diese Carbate sind sämtlich farblos in Essigester löslich. Für die Abscheidung des Indiums aus ammoniakalischer Lösung sind die Carbat-Fällungen erheblich besser als die Fällung als Sulfid.

Tl

Die Tl^{I} -Carbonate sind weiß bis Spur gelblich und in Essigester farblos löslich, die Tl^{III} -Carbonate besitzen eine intensiv gelbe Farbe.

In diesem Falle erfolgt keine Autoxydation der Carbate von Tl^{I} zu Tl^{III} . Umgekehrt gehen die gelben Tl^{III} -Carbonate beim Kochen geringfügig in Tl^{I} -Verbindungen über. Die Tl^{I} -Carbonate sind in der Hitze im allgem. etwas löslich; eine quantitative Abtrennung erhält man, wenn kalt filtriert wird. Am besten sind die Tl^{I} -Niederschläge mit n- und o-Carbat, die auch heiß so gut wie quantitativ ausfallen.

Sb

Aus ammoniakalischer Lösung wird Antimon durch Na-Carbonate nur in der 3-wertigen Stufe gefällt, während Sb^{V} (wie Sn^{IV}) unbeeinflusst bleibt. Sb^{III} liefert mit sämtlichen Carbaten schwach hellgelbe quantitative Fällungen, die in Essigester mit gelblicher Farbe löslich sind.

Besonders das Sb^{III} -a-Carbat hat die unangenehme Eigenschaft, in der Wärme klumpig oder sogar schmierig auszufallen. Auch die Sb^{III} -p- und s-Carbonate (weniger das t-Carbat) neigen dazu, beim Kochen etwas zusammenzuklumpen. Schön flockige Sb^{III} -Fällungen entstehen heiß mit Na-n-, m-, o-Carbat.

Da Sn^{IV} und $\text{As}^{\text{III,V}}$ in NH_3 durch Carbate nicht gefällt werden, läßt sich auf diese Weise Sb scharf von As und Sn abtrennen. Man kocht die oxydierte salzsaure Lösung zunächst mit N_2H_4 zur Reduktion von Sb^{V} zu Sb^{III} , Sn bleibt dabei in der 4-wertigen Stufe; dann wird Seignettesalz zugesetzt und ammoniakalisch gemacht. Na-Carbonate fällen jetzt quantitativ das Sb, während As und Sn vollständig in Lösung bleiben.

Bi

Mit sämtlichen Carbaten liefert Bi quantitative intensiv gelbe Fällungen, die sich in Essigester mit gelber Farbe lösen.

Wie im Falle des Sb^{III} wird auch das Bi-a-Carbat beim Erwärmen leicht klumpig; beim Bi-p-Carbat ist diese Eigenschaft weniger ausgeprägt, aber nach einigem Kochen entstehen auch Klumpen. Bi-m-, n-, o-, s-, t-Carbonate sind auch heiß gut flockig.

Te

Ausgezeichnet wird Te^{IV} durch Carbate gefällt. Die flockigen und quantitativen Niederschläge sind tief eigelb bis orange-farbig und lösen sich leicht mit gelber Farbe in Essigester.

In der Kälte ist die Fällung für m-, n-, o-Carbat stark verzögert; weniger für t-Carbat; schnell fallen a- und p-Carbat (allenfalls auch s-Carbat). Se^{IV} und Te^{VI} werden kalt nicht (oder nur äußerst langsam) gefällt (in der Hitze treten bei Se^{IV} und Te^{VI} mit Carbaten teilweise und schlechte Niederschläge auf, während Se^{VI} -Lösungen völlig klar bleiben).

Um Te neben Se durch Carbat-Fällung nachzuweisen, muß das Te als Te^{IV} vorhanden sein. Man kocht zu diesem Zweck die oxydierte salzsaure Lösung mit KBr, bis keine Br_2 -Dämpfe mehr entweichen (Se^{IV} , Te^{IV}), macht ammoniakalisch und setzt kalt Na-p-Carbat hinzu. p-Carbat ist für diesen Zweck am geeignetsten, Seignettesalz läßt man weg, wenn es sich nur um Se und Te handelt. Wenn Te vorhanden ist, so entsteht nach kurzem Schütteln die flockige eigelbe Fällung von Te^{IV} -p-Carbat. Man kann so ohne weiteres 1%/₀₀ Te im Se nachweisen.

Edelmetalle:

Ag

Wie Kupfer-I liefert auch Ag gelbliche quantitative Carbat-Fällungen, die wegen der Bevorzugung der I-Wertigkeit des Ag nicht autoxydabel sind. Das Ag-a-Carbat ballt sich beim Kochen stark zusammen, die übrigen Ag-Carbonate flocken heiß gut aus.

Au

Mit Au^{III} in NH_3 entstehen dunkelbraune quantitative Carbat-Fällungen, von denen die a- und s-Carbonate heiß Klumpen

bilden, während die übrigen Au-Carbonate auch heiß gut flockig bleiben.

Pd

Sämtliche Pd-II-Carbonate sind schön gelb und flocken nach kurzem Kochen quantitativ aus. Die farblosen Pd-(II)-amin-Lösungen sind ziemlich schwach komplex, so daß zahlreiche quantitative Fällungen des Pd aus ammoniakalischer Lösung möglich sind.

PtII

Die Pt^{II} -Ammine sind erheblich stärker komplex, deshalb erfolgen die hellgelben Fällungen der Pt^{II} -Carbonate viel langsamer als im Falle des Pd.

PtIV

Wegen des stark komplexen Charakters der Pt^{IV} -Ammine fällen Carbate auch beim Kochen Pt^{IV} in NH_3 nur sehr langsam und teilweise (hellgelb).

Ru, Rh, Os, Ir

Rh und Ir bilden bekanntlich in NH_3 stark komplexe Ammine, die Fällungen mit Carbaten sind deshalb sehr unvollständig und stark verzögert. Auch Ru und Os werden nur langsam und teilweise gefällt. Von den 6 Pt-Metallen ist also unter allen Umständen glatt fällbar nur das Pd.

Zusammenfassend läßt sich über die Carbat-Fällungen in heißer ammoniakalischer Seignettesalz-haltiger Lösung sagen, daß undefinierte Verhältnisse nur bestehen für die Pt-Metalle (ohne Pd) und Se^{IV} , und Te^{VI} . Bei allgemeinen Trennungsgängen mit einer Carbat-Fällung in NH_3 müssen diese Elemente entweder vorher abgetrennt sein oder sie dürfen nicht vorliegen. Diese Einschränkung ist nur sehr gering, und die Verhältnisse liegen viel günstiger als bei einer Sulfid-Fällung in NH_3 , wobei noch zusätzlich undefinierte Fällungen für die wichtigen Metalle Mo, Sn, Sb auftreten.

Wenn man nun einen allgemeinen Trennungsgang mit einer Hauptgruppenfällung durch Carbate in heißer ammoniakalischer Lösung aufstellen will, so entsteht die Frage, welche Carbate sich als allgemeines Gruppenreagenz für diesen Zweck am besten eignen. Dabei ist eine Reihe von Carbaten wegen ungünstiger Eigenschaften in Sonderfällen sofort auszuschließen. Ungeeignet sind:

- a-Carbat, weil klumpige Niederschläge für Sb^{III} , Bi;
- o-Carbat, weil Zn nur teilweise und Fe^{III} extrem langsam fällt;
- s-Carbat, weil die Darstellung über das giftige β,β' -Dichlor-diäthylsulfid („Gelbkreuz“) erfolgt und überdies keine besonderen Vorteile bestehen;
- t-Carbat, weil dieses Carbat sauer besonders beständig ist; beim Wegkochen des NH_3 im Filtrat erfolgt schon eine teilweise Fällung der pH 5-Gruppe, was unerwünscht ist (s. u.);
- m-Carbat, weil im allgemeinen m-Carbat-Fällungen am löslichsten sind, z. B. von Tl^{I} . Spuren Fe^{III} werden nicht gefällt. Auch das Reagenz, Na-m-Carbat, ist besonders leicht löslich schon im Alkohol. Es kristallisiert nicht so gut und ist nicht so bequem rein darstellbar.

Damit scheiden 5 Carbate aus, weil sie für den allgemeinen Fall als Gruppenreagenz Nachteile haben. Es bleiben also als allgemeines Gruppenreagenz für Carbat-Fällungen in NH_3 übrig: Na-p- und n-Carbat.

Na-n-Carbat ist vielleicht grundsätzlich am günstigsten, denn die n-Carbonate sind besonders schwer löslich und auch sämtlich in der Hitze gut flockig. Die langsame Fällung von Fe^{III} -n-Carbat ist unwesentlich, da im Trennungsgang N_2H_4 zugegen ist, so daß die quantitative Fällung von gelbem Fe^{II} -n-Carbat erfolgt.

Die Überlegenheit der n-Carbonate zeigt sich allgemein bei Spurenfällungen. Wenn die gesamte Carbat-Fällung in NH_3 mengenmäßig nur gering ist, so ist überhaupt Na-n-Carbat als Gruppenreagenz am besten. (Natürlich ist das Reagenz teurer als Na-p-Carbat, da Piperazin nicht so leicht zugänglich ist wie Piperidin).

Ein Übelstand tritt aber auf, wenn große Mengen gefällt werden müssen. Die schon öfter betonte Sonderstellung der n-Carbonate drückt sich auch in der äußeren Form der Niederschläge aus. Die übrigen Carbate liefern sämtlich grobflockige Niederschläge, die auch bei großen Mengen leicht filtrierbar oder zentrifugierbar sind (dabei ist das Volumen des Bodensatzes nach

Zentrifugierung immer noch viel größer als für die gleiche Menge Sulfid-Niederschlag). Sämtliche n-Carbate bilden dagegen sehr feinflockige voluminöse Niederschläge, die bei großen Mengen schwer zu handhaben sind. In diesem Falle ist Na-p-Carbat bequemer und wohl auch besser. Vergleichende Versuche mit p- und n-Carbat bei allgemeinen Trennungen haben wir bisher nicht angestellt, so daß ein abschließendes Urteil zur Frage: p- oder n-Carbat? noch nicht möglich ist.

e) Carbat-Fällungen bei $p_H \sim 5$, essigsauer — Seignettesalz

Unter den 7 geprüften Carbaten ist zur Fällung der essigsauren Carbat-Gruppe eindeutig ein Carbat mit Abstand am besten: Na-t-Carbat. Diese Überlegenheit beruht auf der verhältnismäßig großen Beständigkeit der freien t-Carbinsäure.

Wenn neutrale Lösungen der Na-Carbate zu Pufferlösungen bei $p_H \sim 5$ gegeben werden, so entstehen weiße Fällungen (freie Carbinsäuren?), die, vor allem beim Erwärmen, mehr oder weniger leicht verschwinden. Nach völliger Zersetzung der Carbinsäuren tritt keine Fällung von Metallcarbaten mehr ein, z. B. bilden sich nicht mehr die charakteristischen rotbraunen Cu^{II} -Carbate. So kann man durch Tüpfeln mit Cu^{II} -Lösung leicht den Zeitpunkt des völligen Zerfalls feststellen.

Die verschiedenen Carbinsäuren besitzen eine recht unterschiedliche Zersetzungsgeschwindigkeit. Am wenigsten beständig sind o- und s-Carbinsäure, die bei 25° schon nach 3 min restlos zerfallen sind. Etwas beständiger ist die n-Carbinsäure, die erst bei 50° nach kurzer Zeit keine Cu^{II} -Fällung mehr gibt (trotzdem bleibt noch ein weißer Niederschlag bestehen, der erst beim Kochen verschwindet. Es handelt sich wahrscheinlich um ein durch Autoxydation entstandenes Disulfid). Auch a-, m-, p-Carbinsäure werden bei 50° nach einigen Minuten völlig zersetzt.

Weit beständiger ist die t-Carbinsäure. Selbst bei 70°–80° tritt in kurzer Zeit nur ein geringfügiger Zerfall ein. Zur völligen Zersetzung ist in diesem Falle Kochen erforderlich. Wegen dieser überlegenen Beständigkeit der t-Carbinsäure ist eine quantitative Fällung aller Elemente der sauren Carbatgruppe, insbes. von Cr und Mo, nur mit Na-t-Carbat möglich.

Die t-Carbat-Fällungen bei $p_H \sim 5$ werden am besten bei ~70° vorgenommen. Das p_H ist so hoch zu wählen, daß bei dieser Temperatur grade noch keine (oder doch nur eine geringe) Fällung der freien t-Carbinsäure auftritt. Zur quantitativen Fällung des Cr^{III} kann am Schluß kurz aufgeköcht werden.

Gegenüber der ammoniakalischen Carbat-Gruppe werden durch t-Carbat bei $p_H \sim 5$ zusätzlich 7 Metalle quantitativ gefällt:

V^{IV} , V , Nb, Cr^{III} , Mo^{VI} , U^{VI} , Ga, Sn^{IV} .

Nicht gefällt werden außer Erdalkalimetallen und seltenen Erden:

Ti^{III} , IV , Zr, Th, U^{IV} , Ta, W, Re, Be, Al.

U^{IV} ist nicht fällbar wie das chemisch ähnliche Th^{IV} , dagegen fällt U^{VI} leicht und quantitativ schon in der Kälte. Sehr wahrscheinlich werden die 4- und 3-wertigen Stufen der Transurane ebenfalls nicht gefällt wie U^{IV} , Th^{IV} und die 3-wertigen seltenen Erden. Da andererseits 4- und 3-wertige Transurane in gemeinsamer Lösung neben U^{VI} bestehen können, so dürfte es leicht möglich sein, das U als U^{VI} durch Fällung mit Na-t-Carbat

in essigsaurer Lösung von den Transuranen zu trennen. Schwieriger ist es, Voraussagen über die Fällbarkeit der 5-wertigen Stufe der Transurane zu machen, da Nb^V gefällt wird, Ta^V dagegen nicht. Über das Verhalten von Pa^V ist noch nichts bekannt; es wäre in diesem Zusammenhang von großem Interesse.

Auffallend ist die Nichtfällbarkeit von Ta, W, Re gegenüber der fällbaren homologen Reihe Nb, Mo, Tc. (Technetium) ist in diesem Zusammenhang besonders interessant und soll später mit radioaktiven Methoden geprüft werden. Bemerkenswert sind auch die *eindeutigen Trennungen* Mo, W und Mo, Re. Weiter ergeben sich mit t-Carbat auffallend scharfe Trennungen des Vanadins vom Titan und des Chroms vom Titan und Aluminium.

Die neuen, aus essigsaurer Lösung fällbaren t-Carbate haben meistens schöne und charakteristische Farben. Farblos sind nur die Nb- und Ga-Fällungen; von den übrigen t-Carbaten fällt: V^{IV} braungelb, V^V tief eigelb, Cr^{III} schön violettstichig blau, Mo^{VI} tief permanganatviolett, U^{VI} tief orangerot, Sn^{IV} schön eigelb. In Essigester sind diese t-Carbate sämtlich gut löslich mit den entsprechenden Farben.

Besonders intensiv ist die violette Farbe von Mo-t-Carbat, die erlaubt, Spuren von Mo zu erkennen. Diese Fällung stellt also nicht nur eine gute Abtrennung des Mo, sondern auch eine sehr charakteristische *Identifizierungsreaktion für Mo* dar, vor allem, weil W und Re dabei nicht im geringsten stören.

Wenn man die Fällungen bei $p_H \sim 5$ aufkocht, so erfolgt eine teilweise Zersetzung dieser Niederschläge. Beständig gegen kurzes Kochen ist nur Cr^{III} -t-Carbat, das auch beim Kochen mit 6n-HCl auffallend langsam zersetzt wird. Diese neue Fällung von Cr^{III} -t-Carbat ist bisher die einzige quantitative Abscheidungsmöglichkeit für Cr^{III} in Gegenwart von Tartrat und insofern und wegen der großen Beständigkeit besonders bemerkenswert.

Insgesamt zeigen die Carbate deutliche Analogien zu den Sulfiden. Im allgemeinen liefern die sulfidbildenden Metalle auch Carbat-Niederschläge. Ausnahmen bestehen nur für Ge, Re (kein Carbat, aber Sulfid) und Cr, Nb, Ga (kein Sulfid, aber Carbat). Vanadin und Uran können noch als sulfidbildende Metalle bezeichnet werden; beide Elemente geben gut definierte Carbate.

f) Darstellung der Na-Carbonate

Na-t-Carbat: Man versetzt 100 cm³ vergällten Alkohol mit 9 cm³ reinem Pyrrolidin (~0,1 mol) und 6 cm³ CS_2 (~0,1 mol), worauf unter Selbsterwärmung sofort ein weißer Niederschlag entsteht, der nach weiterem Zusatz von 15 cm³ 8 n-NaOH (0,12 mol) verschwindet. Aus der nun klaren und warm gewordenen Lösung kristallisiert beim Stehenlassen und Abkühlen das Na-t-Carbat schnell in farblosen glänzenden flachen Nadeln aus. Nach 2 h werden die Krystalle abgesaugt, je 1 mal mit wenig Äthanol, dann mit Essigester gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 14 g. Das Salz kristallisiert mit 2 H₂O.

Mit den entsprechenden sekundären Aminen werden die Na-Salze der p-, n-, o-, s-Carbinsäuren unter denselben Bedingungen dargestellt. Auch in diesen Fällen kristallisieren die Na-Carbonate direkt beim Abkühlen der warmen Lösung mit guten Ausbeuten aus (für o- und s-Carbat werden 4,5 g NaOH in 5 cm³ H₂O gelöst und an Stelle der 15 cm³ 8 n-NaOH zugesetzt). Na-p- und -o-Carbat enthält 2H₂O. Na-n-Carbat 6H₂O.

Na-a-Carbat (Handelsprodukt) und Na-m-Carbat sind in dem wasserhaltigen Alkohol leicht löslich. Man dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um (für Na-a-Carbat auf 1 g Rohprodukt 6 cm³ Essigester). Na-a-Carbat bildet so große weiße Krystalle mit 3H₂O, Na-m-Carbat feine verfilzte Nadeln aus Essigester-Äthanol-Gemisch.

Eingeg. am 19. April 1950.

[A 270]