

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens-Halske AG, München

Ein Beitrag zur Anwendung disubstituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen für analytische Trennungen *

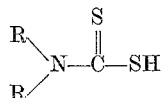
Von
G. ECKERT

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1956)

Die Anwendungen substituierter Dithiocarbaminat-Verbindungen in der analytischen Chemie sind bereits sehr zahlreich. Seit den Untersuchungen von DELÉPINE⁸ sind sie vor allem zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Kupfer-Spuren²⁵ in den verschiedensten Materialien herangezogen worden. Bei systematischen Untersuchungen, vor allem in neuerer Zeit^{3, 4, 14}, hat sich aber gezeigt, daß ihr Anwendungsbereich damit in keiner Weise erschöpft ist.

Die N-substituierten Dithiocarbaminsäuren der allgemeinen Formel



sind keine spezifischen Reagentien^{6, 11}, sondern bilden mit vielen Schwermetallen recht stabile und in Wasser sehr schwer lösliche Innerkomplexverbindungen.

In der Tab. 1 (S. 24) sind ganz schematisch einige Arbeitsweisen zusammengestellt, mit denen man *trotz der geringen Selektivität* dieser Reagentien dennoch zu brauchbaren analytischen Trennungs- und Bestimmungsmöglichkeiten gelangt:

1. Bei der „Positiven Selektion“^{***} wird *das zu bestimmende Element* gefällt oder besser mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, während etwa gleichzeitig anwesende störende Metalle durch Hilfskomplexe (KCN, Komplexe u. a., s. etwa die systematischen Versuche von BODE⁴) maskiert werden.

Als Anwendungsbeispiele seien hierzu genannt:

a) Kupfer-Bestimmung in Metallen, Legierungen, Böden u. a. (Maskierung störender Metalle mit Komplexon²³)

* Erweiterte Fassung eines Vortrages anlässlich des XV. Internat. Kongresses für Reine und Angewandte Chemie v. 9. bis 16. Sept. 1956 in Lissabon.

** In Anlehnung an einen Sprachgebrauch im Schrifttum, s. etwa¹⁶.

b) Wismut-Bestimmung^{4, 5, 18} (Maskierung störender Elemente mit KCN + Komplexon bei p_H 11—14)

2. Die zweite Möglichkeit ist die „Negative Selektion“: Im Gegensatz zu 1. werden *die störenden Metalle* als Carbamate gefällt oder extrahiert, während das zu bestimmende Element — gegebenenfalls ebenfalls wieder unter Maskierung — in der wäßrigen Phase verbleibt und nun störungsfrei etwa photometrisch bestimmt werden kann.

Tabelle 1

Arbeitsweise	Charakterisierung	Anwendungen
Positive Selektion	Fällung } des zu bestimmenden Elementes Extraktion } (Carbaminat) Maskierung der störenden Metalle (KCN; Komplexe u. ä.)	Cu-Bestimmung [KomplexonIII] Bi-Bestimmung [KCN+Komplexon; p_H 11—14]
Negative Selektion	Fällung } der störenden Metalle Extraktion } (Carbamate) [u. U. Maskierung des zu bestimmenden Elementes]	Al-Bestimmung in Kupfer Mg-Bestimmung in Nickellegierungen Al-Bestimmung in Nickel- und Eisen-Legierungen Mn-Bestimmung nach SAG ²¹
Verdrängungsreaktionen	$m [Me_2^{n+}]_{\text{aqu}} + n [Me_1 (DDTC)_m]_{\text{org}} \rightleftharpoons n [Me_1^{m+}]_{\text{aqu}} + m [Me_2 (DDTC)_n]_{\text{org}}$ Verdrängung: $\left(\frac{K_2}{C_2}\right)^m \gg \left(\frac{K_1}{C_1}\right)^n$ a) Selektive Verdrängung des zu bestimmenden Elementes durch ein nicht störendes Metall b) Selektive Verdrängung der störenden Metalle c) Ausschüttelung mit Metallcarbaminat: Selektive Verdrängung durch das zu bestimmende Metall	a) Mn-Bestimmung in Nickel-, Kobalt-, Kupfer-Legierungen b) Co-Bestimmung in Nickel c) Cu-Bestimmung mit Pb-Carbaminat

Als praktische Anwendungen seien dazu angeführt:

a) Aluminium-Bestimmung in Kupfer¹⁶

b) Bestimmung geringer Mengen Magnesium¹⁷ und Aluminium¹⁰ in Nickellegierungen, ein Problem, das bekanntlich in der Röhrentechnik eine Rolle spielt, wo geringe Zusätze von Magnesium und Aluminium zum Kernmetall der Oxydkathoden eine günstige Beeinflussung der Emission der Kathode hervorrufen.

Die hier genannten Verfahren beruhen darauf, daß wohl die meisten Schwermetalle, nicht aber Aluminium und Magnesium in Wasser schwer lösliche Carbaminatkomplexe bilden, wodurch eine einwandfreie Trennung selbst bei so großem Fremdmetallüberschuß wie $1:10^4$ ermöglicht wird. Hier ist die geringe Selektivität von ausgesprochenem Vorteil, da in

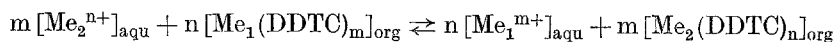
einer analytischen Operation praktisch sämtliche störenden Schwermetalle entfernt werden können*.

c) Mangan-Bestimmung nach SAG^{21} . Bei dieser Methode wird Mangan als zu bestimmendes Element mit Cystein maskiert, während die störenden Metalle wieder als Carbamate abgetrennt werden.

Wenn es sich — wie in den eben genannten Fällen — um die Bestimmung sehr geringer Konzentrationen eines Metalles in einem sehr großen Fremdmetallüberschuß handelt, ist die richtige Wahl des geeignetsten Lösungsmittels für die Extraktion von großer Bedeutung. Die Löslichkeit der Schwermetallcarbamate ist in den verschiedenen organischen Solventien sehr unterschiedlich. Als besonders geeignet für die Extraktion erwiesen sich einige Halogenkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Äthylenchlorid, d. h. Halogenkohlenwasserstoffe mit „aktiven“ H-Atomen und endlichem Dipolmoment¹⁰.

3. Eine dritte Arbeitsweise ergibt sich aus der unterschiedlichen Beständigkeit und dem unterschiedlichen Verteilungsverhalten der Carbaminatverbindungen.⁹ Dieses Verhalten führt zu der Möglichkeit, Metalle gegenseitig aus ihren Carbaminatverbindungen zu verdrängen**.

Schüttelt man nämlich das Carbaminat eines Metalles Me_1 , das in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel vorliegt, mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Metalles Me_2 , so wird sich ein Gleichgewicht einstellen entsprechend der folgenden Gleichung:



Ist nun das Verhältnis der Beständigkeitskonstante $K_2 = \frac{[\text{Me}_2(\text{DDTC})_n]_{\text{aqu}}}{[\text{Me}_2^{n+}] \cdot [\text{DDTC}]_{\text{aqu}}^n}$

und des individuellen Verteilungskoeffizienten $C_2 = \frac{[\text{Me}_2(\text{DDTC})_n]_{\text{aqu}}}{[\text{Me}_2(\text{DDTC})_n]_{\text{org}}}$ des

Carbaminates des Metalles Me_2 sehr viel größer als das entsprechende Verhältnis des Komplexes des Metalles Me_1

$$\left(\frac{K_2}{C_2}\right)^m \gg \left(\frac{K_1}{C_1}\right)^n,$$

dann sollte eine weitgehende Verdrängung des Metalles Me_1 aus seinem Carbaminatkomplex durch das Metall Me_2 — und damit eine Überführung von Me_1 in die wäßrige Phase — zu erwarten sein. Hieraus sollten sich, falls eine hinreichende Abstufung für die einzelnen Metallcarbamate

* Diese Arbeitstechnik könnte auch bei der Analyse von kurzlebigen Spaltprodukten wegen des außerordentlich geringen Zeitbedarfes für die rasche Trennung der Erdalkaliisotope von sämtlichen Schwermetallen von praktischem Interesse sein.

** Eine ähnliche Verdrängungsreihe für Metallkomplexe mit SCHIFFSchen Basen in homogener organischer Phase wurde von PFEIFFER und Mitarb.¹⁹ ermittelt. БЕКК¹ benutzte die Wechselwirkung zwischen der Chloroformlösung des Metallkomplexes eines Thioderivates des Salicylaldehyds und wäßrigen Lösungen anderer Metall-Ionen zur qualitativen Unterscheidung von Zn, Cd, In und Hg.

tatsächlich vorhanden ist, ebenfalls Anwendungen für die analytische Praxis ergeben. Dabei sind folgende Möglichkeiten für eine Trennung denkbar:

a) Das zu bestimmende Element wird selektiv durch ein zweites Metall verdrängt (Mn-Bestimmung in Ni-, Co-, Cu-Legierungen⁹).

b) Die störenden Elemente werden durch Verdrängung abgetrennt, während das zu bestimmende Element als Carbaminat in der organischen Phase verbleibt. (Co-Bestimmung in Metallen und Salzen²⁰.)

c) Ausschüttelung mit dem Carbaminat eines solchen Metalles, das nur durch das zu bestimmende Metall selektiv verdrängt wird. (Cu-Bestimmung mit Pb-Carbaminat²²; Hg-Spuren-Bestimmung²⁴.)

Auf die angeführten Beispiele, die natürlich durchaus nicht vollständig sind, werden wir noch kurz zurückkommen.

Für die Verdrängung ist, wie eben erwähnt, die unterschiedliche Beständigkeit im Verein mit dem unterschiedlichen Verteilungsverhalten der einzelnen Metallcarbaminat maßgebend. Bisher liegen jedoch Zahlenwerte dazu kaum vor. Es erschien daher wünschenswert, einmal einige Verdrängungsreaktionen experimentell zu untersuchen, um eine Reihe aufzustellen, die angibt, in welcher Reihenfolge die Metalle unter bestimmten Versuchsbedingungen aus ihren Komplexverbindungen gegenseitig verdrängt werden können.

MALATESTA¹³ hat bereits 1941 eine Skala der relativen Löslichkeit für einige Metallcarbaminat angegeben, und unter Benutzung dieser Löslichkeitsskala sind schon einige der genannten analytischen Anwendungen entwickelt worden^{20, 22, 24}. Die relative Löslichkeit kann allerdings nur einen ersten Anhalt für die analytische Anwendbarkeit bieten, da bei der Verdrängung wegen der zwei Phasen durch die Verteilung Verschiebungen in der Reihe auftreten können und außerdem kinetische Effekte für die praktische Anwendung eine Rolle spielen.

Wir haben für einige Verdrängungsreaktionen Messungen ausgeführt, über die kurz berichtet werden soll.

Die Messungen haben nicht die vollständige Beschreibung der einzelnen Verdrängungsgleichgewichte zum Ziel, sondern sollen vielmehr Auskunft geben, inwieweit dieses Prinzip analytische Trennungsmöglichkeiten eröffnet. Diese Arbeitsweise wird nämlich besonders dann von Vorteil sein, wenn wenig Probematerial zur Verfügung steht und mehrere Elemente aus der gleichen Probe bestimmt werden sollen. Die hier beschriebenen Versuche beziehen sich auf *Diäthyl-dithiocarbaminat*.

Experimenteller Teil

Es wurde zunächst durch qualitative Versuche eine ungefähre Reihenfolge der Verdrängung ermittelt, indem eine bestimmte Menge eines Metalles (Me₁) als Carbaminat (etwa 200—500 µg Metall) in Chloroform

mit einer wäßrigen Lösung (p_H 5,6) eines etwa fünffachen Überschusses des Metalles Me_2 einige Minuten anhaltend geschüttelt wurde. Hierauf wurden jeweils Paare von Metallen, die in der Reihe nicht zu weit auseinander standen, quantitativ untersucht.

a) Eichwerte für die Konzentrations-Bestimmung

Bestimmte Mengen des zu verdrängenden Metalles Me_1 bzw. des verdrängenden Metalles Me_2 in wäßriger Lösung wurden mit 1 ml Puffer (p_H 5,6) und mit einem Reagensüberschuß versetzt. In mehreren 15–20 ml-Portionen wurde nun mit dem betreffenden organischen Lösungsmittel quantitativ extrahiert und zu 100 ml aufgefüllt. Eine Extinktionsmessung* bei einer geeigneten Wellenlänge ergab die Eichwerte für die Bestimmung der Konzentrationsänderungen.

b) Verdrängungsmessungen

Zu einer wäßrigen Lösung mit einem Überschuß des Metalles Me_1 wurde 1 ml Pufferlösung (p_H 5,6) sowie ein abgemessenes Volumen 0,1 m Na-Diäthyl-dithiocarbaminatlösung hinzugefügt. Durch wiederholte Zugabe von 15–20 ml des betreffenden organischen Lösungsmittels wurde quantitativ extrahiert und zu 100 ml aufgefüllt. In einem ersten aliquoten Teil wurde die Konzentration des Carbaminates des Metalles Me_1 kontrolliert. Zu weiteren aliquoten Teilen wurde jeweils in einem zylindrischen graduierten Schütteltrichter 1 ml Pufferlösung sowie eine bestimmte Menge eines Salzes des verdrängenden Metalles Me_2 zugesetzt. Die einzelnen Zusätze sind in der Tab. 2 (S. 28/29) vermerkt. Nach dem Verdünnen der wäßrigen Schicht auf 20 ml wurden die Schütteltrichter in eine Schüttelvorrichtung mit Zeitschalter eingesetzt und eine bestimmte Zeit unter jeweils konstanten Bedingungen geschüttelt.

Nach dem Ablassen der organischen Phase wurde mit einigen ml des gleichen organischen Lösungsmittels nachgespült, 2 ml Methanol zugesetzt und mit dem betreffenden organischen Solvens zu 25 ml aufgefüllt. Durch erneute Extinktionsmessung konnte nun die Konzentration des in der organischen Phase noch als Carbaminat verbliebenen Me_1 bzw. die Konzentration des als Carbaminat in die organische Phase übergegangenen Me_2 bestimmt werden.

Ergebnisse und Anwendungen

In der Tab. 2 sind einige Messungen der gegenseitigen Verdrängung von Metallen aus ihren Carbaminatverbindungen zusammengestellt. Die letzte Spalte der Tabelle gibt unmittelbar an, wieviel Prozente von Me_1 durch das Metall Me_2 nach einer bestimmten Schütteldauer verdrängt wurden.

Die Geschwindigkeit des Austausches war dabei außerordentlich unterschiedlich. In einigen Fällen, besonders dann, wenn die Metalle in der noch zu besprechenden Reihe sehr nahe beieinander stehen, ist der Austausch teilweise stark gehemmt, so daß ein relativ großer Überschuß oder lange Schüttelzeiten angewendet werden müssen, um praktisch vollständige Verdrängung zu erzielen. Beispiele hierfür sind etwa der Austausch $Zn-Fe$; $Fe-Cd$; $As-Fe$.

* Wir benutzten für diese Verdrängungsmessungen das Spektralphotometer PMQ II von Zeiss mit Monochromator M4Q II.

Tabelle 2. Metallaustausch bei Diäthyl-Dithiocarbaminat-Komplexen
 $m [\text{Me}_2^{n+}]_{\text{aqu}} + n [\text{Me}_1 (\text{DDTC})_m]_{\text{org}} \rightleftharpoons n [\text{Me}_1^{m+}]_{\text{aqu}} + m [\text{Me}_2 (\text{DDTC})_n]_{\text{org}}$

Lfd. Nr.	[Me ₁ (DDTC) _m] _{org}		[Me ₂ ⁿ⁺]		Me ₁ : Me ₂	wäßrige Phase P _H	organische Phase	Schüttelzeit (Minuten)	Austausch von Me ₁ gegen Me ₂ in % von Me ₁
	Me ₁	μ-Val	Me ₂	μ-Val					
1	Mn ^{III}	54,7	Zn	153,0	1:2,8	5,6	CHCl ₃	10	97,4
2	Mn ^{III}	54,7	Zn	153,0	1:2,8	5,6	CHCl ₃	15	> 99,5
3	Fe ^{III}	3,81	Zn	60,0	1:15,7	5,6	CHCl ₃	15	≡ 1
4	Fe ^{III}	7,06	Cd	60,0	1:8,5	5,6	CHCl ₃	15	94,6
5	Fe ^{III}	7,06	Cd	600,0	1:85	5,6	CHCl ₃	15	100
6	Fe ^{III}	4,6	Pb	9,2	1:2	5,6	CHCl ₃	15	94,8
7	Fe ^{III}	7,06	Pb	60,0	1:8,5	5,6	CHCl ₃	15	> 99,5
8	Zn	9,17	Fe ³⁺	9,17	1:1	5,6	CHCl ₃	15	15,6
9	Zn	9,17	Fe ³⁺	9,17	1:1	5,6	CHCl ₃	30	21,8
10	Zn	9,17	Fe ³⁺	91,7	1:10	5,6	CHCl ₃	15	32,9
11	Zn	9,17	Fe ³⁺	91,7	1:10	5,6	CHCl ₃	30	54,0
12	Zn	10,1	Fe ³⁺	10,1	1:1	5,6	CCl ₄	5	58,3
13	Zn	10,1	Fe ³⁺	10,1	1:1	5,6	CCl ₄	15	68,5***
14	Zn	10,8	Fe ³⁺	10,8	1:1	5,6	CHCl=CCl ₃	15	27,9
15	Zn	9,54	Fe ³⁺	9,54	1:1	5,6	CH ₂ Cl—CH ₂ Cl	15	29,5
16	Zn	9,54	Fe ³⁺	9,54	1:1	5,6	CH ₂ Cl—CH ₂ Cl	30	47,8
17	Zn	10,0	Fe ³⁺	10,0	1:1	5,6	CCl ₂ =CCl ₂	15	78,6***
18	As ^{III}	4,7	Fe ³⁺	3,0	1:0,47	5,6	CHCl ₃	15	16,4
19	As ^{III}	4,7	Fe ³⁺	10,0	1:2,1	5,6	CHCl ₃	15	24,5
20	As ^{III}	1,5	Fe ³⁺	3,0	1:2	5,6	CHCl ₃	60	100
21	Sn ^{II}	2,86	Fe ³⁺	5,72	1:2	5,6	CHCl ₃	15	51,7
22	Sn ^{II}	3,3	Fe ³⁺	6,6	1:2	5,6	CHCl ₃	30	69,5
23	Sn ^{II}	2,86	Fe ³⁺	5,72	1:2	5,6	CHCl ₃	60	77,1
24	Sn ^{II}	2,44	Fe ³⁺	122,0	1:50	5,6	CHCl ₃	30	100
25	Fe ^{III}	3,3	Sn ²⁺	6,6	1:2	5,6****	CHCl ₃	15	24,5
26	Fe ^{III}	3,3	Sn ²⁺	6,6	1:2	5,6*****	CHCl ₃	30	24,3

Tabelle 2 (Fortsetzung)

27	Ni	10,3	Zn	1030	1:100	5,6	CHCl ₃	10	0
28	Ni	10,3	Cd	103	1:10	5,6	CHCl ₃	15	0
29	Ni	10,3	Cd	103	1:10	5,6	CHCl ₃	30	0
30	Ni	86,4	Pb ²⁺	864	1:10	5,6	CHCl ₃	15	< 1
31	Ni	4,49	Pb ²⁺	224	1:50	5,6	CHCl ₃	30	< 1
32	Pb	10,0	Ni	10,0	1:1	5,6	CHCl ₃	15	≈ 30,0
33	Zn	9,77	Ni	9,77	1:1	5,6	CHCl ₃	15	30,5
34	Zn	9,77	Ni	9,77	1:1	5,6	CHCl ₃	30	38,7
35	Zn	9,77	Ni	9,77	1:1	5,6	CHCl ₃	60	45,0
36	Zn	10,0	Ni	100,0	1:10	5,6	CHCl ₃	30	100
37	Sb ^{III}	6,15	Ni	12,3	1:2	5,6	CHCl ₃	15	4,9
38	Sb ^{III}	6,15	Ni	12,3	1:2	5,6	CHCl ₃	30	6,9
39	Bi ^{III}	20,0	Pb ²⁺	400	1:20	5,6	CHCl ₃	15	0
40	Pb	2,0	Cu ²⁺	1,0	1:0,5	5,6	CHCl ₃	15	50,8
41	Pb	1,98	Cu ²⁺	0,99	1:0,5	5,6	CHCl ₃	2	50,0
42	Cu	1,88	Ag	1,88	1:1	5,0**	CHCl ₃	15	78,6
43	Cu	1,88	Ag	9,38	1:5	5,0**	CHCl ₃	15	98,7
44	Cu	1,86	Ag	1,86	1:1	5,0**	CCl ₄	10	76,5
45	Cu	1,88	Ag	1,88	1:1	*	CHCl ₃	15	79,8
46	Cu	1,86	Ag	1,86	1:1	*	CCl ₄	15	87,2
47	Ag	5,0	Cu ²⁺	5,0	1:1	*	CHCl ₃	15	1,3
48	Ag	5,0	Cu ²⁺	50,0	1:10	*	CHCl ₃	15	15,3
49	Ag	5,0	Cu ²⁺	50,0	1:10	*	CCl ₄	15	12,8
50	Cu	2,0	Hg ²⁺	1,0	1:0,5	5,6	CHCl ₃	15	48,3
51	Cu	2,0	Hg ²⁺	1,0	1:0,5	5,6	CHCl ₃	15	50,0
52	Cu	2,0	Hg ²⁺	0,5	1:0,25	5,6	CHCl ₃	15	25,7
53	Cu	2,0	Hg ²⁺	2,2	1:1,1	5,6	CHCl ₃	15	100

* Ohne Puffer bei der Verdrängung.

** Phosphatpuffer nach SOERENSEN; in allen anderen Fällen Ammoniumacetatpuffer.

*** Lösungen von Fe^{III}-Carbaminat in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Perchloräthylen zeigten nach 15 min Schütteln mit Pufferlösung allein bereits eine geringe Extinktionsabnahme, so daß der wahre Austausch in diesen Fällen noch etwas höher liegen dürfte.

**** Der wäßrigen Phase wurde außerdem bei der Verdrängung 0,5 ml 5% ige Na-K-Tartratlösung zugesetzt.

Man erkennt aus diesen Beispielen, wie durch ein günstigeres Verhältnis $\text{Me}_2 : \text{Me}_1$ (Beispiel: Fe—Cd und Sn—Fe), wie auch durch längere Schüttelzeiten (As—Fe) der Austausch vollständig wird.

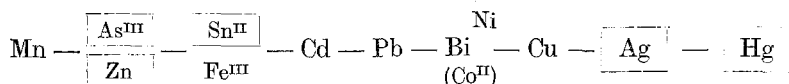
Weiterhin gehören hierher auch der Austausch von Zn, Cd und Pb gegen Ni, von denen als Beispiel Zn—Ni in der Tabelle wiedergegeben ist. Daß es sich dabei um ausgesprochene Hemmungen, also kinetische Effekte handelt, geht daraus hervor, daß in diesen Fällen der umgekehrte Austausch auch bei relativ großem Verhältnis $\text{Me}_2 : \text{Me}_1$ und langen Schüttelzeiten überhaupt nicht merklich ist (Beispiele: Fe—Zn und Ni—Zn, Cd, Pb).

Mit sehr großer Geschwindigkeit und praktisch quantitativ geht der Austausch der Metalle Mn, Zn, Cd, Pb, As, Sn, Fe, Ni — nicht aber Co — durch Cu vonstatten, von denen als Beispiel Pb—Cu wiedergegeben ist. Wie man sieht, ist bereits nach 2 min alles Cu im Austausch gegen Pb als Carbaminat in die organische Phase übergegangen.

Kupfer selbst hingegen wird weitgehend durch Ag verdrängt, sowie quantitativ durch Hg. Wie ersichtlich, verdrängt das gesamte vorgegebene Hg eine äquivalente Menge Cu aus der organischen Phase.

Auch der Austausch Mn—Zn ist noch bei geringem Me_2 -Überschuß und relativ geringen Schüttelzeiten praktisch quantitativ durchführbar.

Die Messungen ermöglichen es nun, eine „Verdrängungsreihe“ anzugeben*, derart, daß für zwei aufeinanderfolgende Metalle der Reihe bei gleichem Mengenverhältnis und gleicher Schütteldauer die Verdrängung durch das weiter rechts stehende stärker erfolgt:



Cu wird nach Tab. 2 durch Ag stärker verdrängt als Ag durch Cu. Andererseits wird Ag durch Hg ausgetauscht, wie durch folgenden Versuch bestätigt wurde: 0,05 m-Val Ag als Carbaminat in CHCl_3 wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,1 m-Val Hg geschüttelt. In der wäßrigen Phase wurde dann Ag als AgCl wiedergefunden.

In den Fällen, in denen mehrere Elemente an der gleichen Stelle der Reihe stehen, war eine eindeutige Einordnung bisher nicht möglich.

Wir konnten feststellen, daß die Reihe sowohl für Chloroform als auch für Tetrachlorkohlenstoff im Prinzip die gleiche ist; sie bleibt auch grundsätzlich erhalten, wenn statt *Diäthyl*-dithiocarbaminat die *Piperidin*-Verbindung verwendet wird. Hingegen ergeben sich, vor allem beim Wechsel des Lösungsmittels, oft starke Unterschiede in der Austauschgeschwindigkeit (siehe etwa Zn—Fe).

* Neuerdings ist diese Verdrängungsreihe⁹ von R. WICKBOLD²⁶, der einzelne Verdrängungsreaktionen für Zweiphasen-Titrationen²⁷ verwertet, in unabhängigen Versuchen i. W. bestätigt worden. Der Unterschied hinsichtlich der Stellung des Eisens dürfte durch die etwas unterschiedlichen Versuchsbedingungen erklärbar sein.

In der Abb. 1 ist der Austausch Cd—Ni mit Tetrachlorkohlenstoff als organischer Phase wiedergegeben, während der gleiche Austausch in Chloroform zu sehr schlecht reproduzierbaren Werten führt.

Aus der Abb. 1 erkennt man gleichzeitig die starke Abhängigkeit vom p_H -Wert der wäßrigen Phase.

Die meisten Messungen wurden jedoch nur bei p_H 5,6 durchgeführt, da der p_H -Bereich um 5,5 für die Verdrängung von vornherein als besonders günstig erschien wegen der Zersetzlichkeit sowohl des Reagenses^{2, 15} als auch einiger Carbamate^{3, 7} im stärker sauren Gebiet; im alkalischen Bereich dagegen wäre zur Vermeidung von Hydroxydfällungen ein Zusatz von Hilfskomplexbildnern notwendig gewesen, der einen Eingriff in das jeweils interessierende Verdrängungsgleichgewicht bedeutet hätte.

Die in der Reihe eingerahmten Metalle bilden in organischen Solventien farblos lösliche Carbamate. Bei Kenntnis ihrer Stellung in der Reihe ergeben sich je nach den Begleitelementen einfache Bestimmungsmöglichkeiten. So haben bereits ŠEDIVÉC u. VAŠÁK²² eine praktisch störungsfreie Kupfer-Bestimmung angegeben unter Verwendung von farblosem Pb-Carbaminat: Wie aus den Messungen hervorgeht, wird Pb praktisch momentan von Kupfer verdrängt, jedoch nur außerordentlich langsam durch Ni, Co und Bi, während die übrigen Metalle, die gefärbte Carbamate bilden, links von Pb stehen und somit kein Carbaminat bilden können.

ŠEDIVÉC u. VAŠÁK nehmen jedoch auf Grund der Löslichkeitsskala von MALATESTA¹³ an, daß nur Cu gegen Pb ausgetauscht wird, während nach unseren Ergebnissen Pb auch durch Ni, Co, Bi verdrängt wird. Dieser Austausch verläuft aber im Gegensatz zu dem von Pb—Cu so verzögert, daß Störungen leicht zu vermeiden sind. Ähnliches gilt auch noch, wenn Cd statt Pb verwendet wird.

Quecksilber, das ebenfalls ein in organischen Lösungsmitteln farblos lösliches Carbaminat bildet, steht am rechten Ende der Reihe. Es verdrängt praktisch momentan und quantitativ alle weiter links stehenden Elemente außer Kobalt aus ihren Carbaminatkomplexen. Der Austausch Co—Hg ist — offenbar etwas abhängig vom Lösungsmittel — stark gehemmt. Dieses Verhalten des Quecksilbers ist ebenfalls bereits analytisch

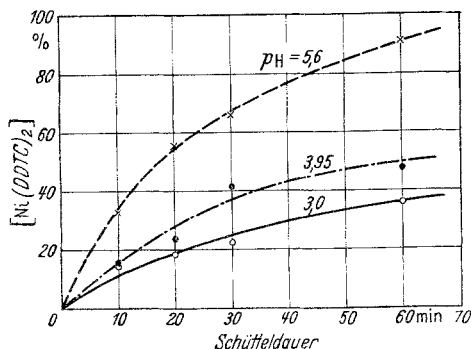


Abb. 1. Verdrängung bei verschiedenen p_H -Werten
 $[Cd(DDTC)_2]_{CCl_4} + [Ni^{2+}]_{aq} \rightleftharpoons [Ni(DDTC)_2]_{CCl_4} + [Cd^{2+}]_{aq}$
 (Cd:Ni = 1:2)

verwendet worden, und zwar nach PŘIBIL²⁰ zur Bestimmung von Kobalt in Nickel, da der Austausch Ni—Hg im Gegensatz zu Co—Hg praktisch momentan verläuft. Andererseits läßt sich der schnelle und quantitative Austausch von Cu gegen Hg zur Bestimmung von Spuren Hg benutzen durch Messung der Extinktionsabnahme beim Schütteln mit Cu-Carbaminatlösung, wie es von VAŠÁK u. ŠEDIVEC²⁴ durchgeführt wurde.

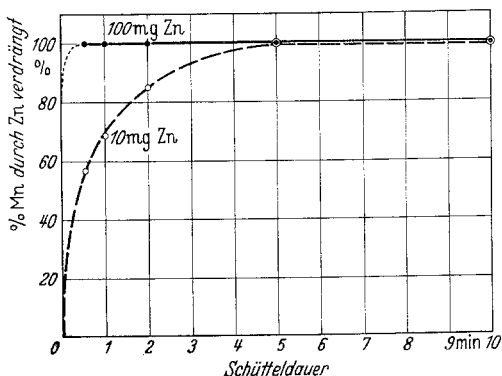


Abb. 2. Austausch Mn—Zn bei großem Nickelüberschuß in der organischen Phase. Oberphase: a mg Zn; p_H 5,6. Unterphase: 20 μ g [Mn(DDTC)₂], 19,8 mg [Ni(DDTC)₂] in CHCl₃.

aldoxim beschrieben, bei der größere Mengen Zink in keiner Weise stören. Auf diese Weise war es uns möglich, ein Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mangengehalte in Nickel-Legierungen zu entwickeln, das eine gleichzeitige Bestimmung von Mangan und Magnesium oder Aluminium in der gleichen Einwaage gestattet⁹.

Um zu prüfen, ob die Austauschgeschwindigkeit bei sehr großem Fremdmetallüberschuß stark beeinflusst wird bzw. wie groß der Zinküberschuß für die praktische Durchführung der Bestimmung gewählt werden muß, schüttelten wir je 19,8 mg Ni + 20 μ g Mn verschiedene Zeiten lang mit bestimmten Zinkmengen.

Man erkennt aus der Abb. 2, daß bei 10 mg Zink* nach 5 min vollständige Verdrängung erreicht ist; bei 100 mg Zink ist der Austausch bereits nach 30 sec quantitativ.

In dem nebenstehenden Formelbild ist das Trennungsschema für die gleichzeitige Bestimmung kleiner Gehalte von Mn, Mg bzw. Al in Nickellegierungen wiedergegeben**.

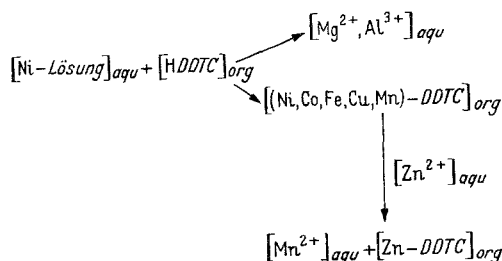
* Bei Zink-Mengen < 10 mg werden die Meßwerte für den Austausch schlecht reproduzierbar. Daher sind für Zink-Mengen < 10 mg keine Kurven in der Abb. 2 eingetragen.

** Einzelheiten zu dieser Bestimmungs-Methode siehe^{9, 10}.

Mangan steht am äußersten linken Ende der Reihe und sollte demnach durch alle nach rechts hin folgenden Elemente leicht zu verdrängen sein. Wie schon erwähnt, ist der Austausch bereits mit dem auf das Mangan folgenden Zink quantitativ durchführbar, während alle anderen Schwermetalle durch Zink nicht merklich verdrängt werden.

GOTTLIEB u. HECHT¹² haben nun vor einigen Jahren eine empfindliche photometrische Mangan-Bestimmung mit Form-

Die wäßrige Nickellösung von pH 3—5 wird einige Male mit einer Chloroformlösung der Diäthylthiocarbaminsäure geschüttelt. Dabei gehen die Schwermetalle Ni, Co, Fe, Cu, Mn als Carbamate in die organische Phase, während Mg und Al quantitativ in der wäßrigen Phase verbleiben und nun störungsfrei etwa mit Titangelb bzw. mit Aluminon photometrisch bestimmt werden können (bis zu Gehalten von $\approx 0,002\%$).



Die organische Phase wird zur Entfernung von überschüssigem Reagens mit 2% igem Ammoniak gewaschen und nun mit einer wäßrigen, auf pH 5,2—5,5 gepufferten Zinkacetatlösung, die 100 mg Zn enthält, 10 min geschüttelt. Dabei wird von den in der organischen Phase vorliegenden Schwermetallen *nur* Mangan quantitativ in die wäßrige Schicht übergeführt, während eine äquivalente Menge Zn in die organische Phase übergeht. In der wäßrigen Phase kann nun das Mangan störungsfrei mit Formaldoxim bestimmt werden.

In der Tab. 3 (S. 34) sind einige Bestimmungen zusammengestellt, die nach dieser Methode durchgeführt wurden. Das Verfahren hat sich in der Röhrentechnik bei der Analysenkontrolle von Kathodenwerkstoffen gut bewährt.

Der mittlere Fehler beträgt im Bereich 0,005—0,1% für Mn $\pm 4\%$, für Magnesium $\pm 5\%$.

Die Methode ist in gleicher Weise anwendbar für die Bestimmung von Mangan in Kobalt- und in Kupfer-Legierungen. Handelt es sich dabei um reine Cu-Mn-Legierungen ohne Beimengungen an Nickel, Kobalt und Eisen, und ist nur Mangan allein zu bestimmen, so wird es in diesem Falle vorzuziehen sein, von vornherein mit einer Lösung von Zinkcarbammat in Chloroform auszuschütteln, wobei Zn rasch und quantitativ durch Kupfer verdrängt wird, während Mangan in der wäßrigen Phase verbleibt. Bei Nickel- und Kobalt-Legierungen dagegen ist dieser Weg wegen des stark gehemmten Austausches (s. Tab. 2, S. 28/29) Zn—Ni bzw. Zn—Co nicht gangbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich durch die hier erläuterte Arbeitsweise der Verdrängung neue Trennungs- und Bestimmungsmöglichkeiten eröffnen. Sie werden sich besonders dann von Vorteil erweisen, wenn nur wenig Probematerial zur Verfügung steht und

Tabelle 3. Anwendung der Verdrängung mit Zink zur Mangan-Bestimmung in Nickellegierungen

mg Ni	zugesezte Fremdelemente	zugeseztes Mn in μg	gefundenes Mn in μg	zugeseztes Mg in μg	gefundenes Mg in μg	Verdrängung
56,0	5 μg Al; 20 μg Cu, Fe	10,0	9,8	—	—	Ohne Nachwaschen der CHCl_3 - Auszüge mit NH_3 ; Verdrängung: $2 \times$ mit 10 ml 10% igem Zn- Acetat 10 min
56,0	5 μg Al; 50 μg Fe	20,0	18,8	—	—	
56,0	10 μg Al; 50 μg Cu, Fe	20,0	19,3	—	—	
56,0	10 μg Al; 50 μg Cu, Fe	10,0	9,9	—	—	
56,0	10 μg Al; 50 μg Fe	5,0	4,8	—	—	
56,0	10 μg Al; 50 μg Fe	5,0	4,8	—	—	
19,8	—	8,0	7,6	—	—	Nachwaschen mit 10 ml 2% igem NH_3 ; Verdrängung: $2 \times$ mit je 20 mg Zn 10 min
19,8	—	10,0	10,2	—	—	
19,8	—	15,0	15,5	—	—	
19,8	—	10,0	10,4	—	—	Nachwaschen mit 10 ml 2% igem NH_3 ; Verdrängung: $1 \times$ mit 50 mg Zn 10 min
19,8	—	15,0	14,7	—	—	
19,8	—	20,0	20,0	—	—	
19,8	—	8,0	8,0	8,0	8,0	Nachwaschen mit 10 ml 2% igem NH_3 ; Verdrängung: $1 \times$ mit 100 mg Zn 10 min
19,8	—	10,0	9,9	10,0	10,3	
19,8	—	15,0	15,1	15,0	15,4	
19,8	—	10,0	9,7	10,0	10,6	
19,8	—	15,0	15,1	10,0	9,6	
19,8	—	20,0	20,2	10,0	10,0	
42,6	50 μg Fe, Co, Cu	5,0	4,9	6,0	5,4	Nachwaschen mit 10 ml 2% igem NH_3 ; Verdrängung: $1 \times$ mit 100 mg Zn 10 min
42,6	50 μg Fe, Co, Cu	5,0	5,1	6,0	5,7	
42,6	50 μg Fe, Co, Cu	12,0	11,7	10,0	9,4	
42,6	50 μg Fe, Co, Cu	12,0	12,0	10,0	10,4	
42,6	50 μg Fe, Co, Cu	20,0	19,6	15,0	15,0	
42,6	50 μg Fe, Co, Cu	20,0	19,2	15,0	15,0	

gegebenenfalls mehrere Elemente in der gleichen Probe bestimmt werden sollen. Natürlich ist für weitere Anwendungen je nach dem Einzelproblem noch eine Durcharbeitung hinsichtlich des jeweils geeignetsten Lösungsmittels oder eines etwa anders substituierten Carbaminates notwendig.

Zusammenfassung

An Hand von Beispielen werden verschiedene Arbeitsweisen besprochen, mit denen man trotz der geringen Selektivität der substituierten Dithiocarbaminat-Komplexe quantitative analytische Trennungen durchführen kann.

Insbesondere wird auf die Anwendbarkeit der gegenseitigen Verdrängung von Metallen aus ihren Komplexverbindungen hingewiesen. Es werden Messungen zum Metallaustausch im System Wasser/Chloroform mitgeteilt und einige praktische Anwendungen dazu diskutiert.

Herrn Dr. W. SCHMIDT, Siemens und Halske AG, danke ich auch an dieser Stelle für interessante Diskussionen und wertvolle Hinweise, meinen Mitarbeiterinnen Fr. E. BAUERSACHS und Fr. M. WITTER für die sorgfältige Durchführung der Messungen.

Literatur

- ¹ BECK, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 188 (1947); vgl. diese Z. **129**, 286 (1949). — ² BODE, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). — ³ BODE, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). — ⁴ BODE, H.: diese Z. **144**, 165 (1955). — ⁵ BODE, H.: Angew. Chem. **66**, 756 (1954). — ⁶ CALLAN, T., u. J. A. R. HENDERSON: Analyst **54**, 650 (1929); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). — ⁷ ČERNICHOV, JU. A., u. B. M. DOBKINA: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — ⁸ DELÉPINE, M.: C. R. Acad. Sci. **146**, 981 (1908); Bull. Soc. chim. France **314**, 652 (1908). — ⁹ ECKERT, G.: diese Z. **148**, 14 (1955/56). — ¹⁰ ECKERT, G.: diese Z. **153**, 261 (1956). — ¹¹ GLEU, K., u. R. SCHWAB: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — ¹² GOTTLIEB, A., u. F. HECHT: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 337 (1950); vgl. diese Z. **134**, 46 (1951/52). — ¹³ MALATESTA, L.: Chim. e Ind. (Milano) **23**, 319 (1941). — ¹⁴ MALISSA, H., u. F. F. MILLER: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 63 (1953); vgl. diese Z. **143**, 364 (1954). — ¹⁵ MARTIN, A. E.: Analyt. Chemistry **25**, 1260 (1953); vgl. diese Z. **143**, 296 (1954). — ¹⁶ MILLER, F. F., K. GEDDA u. H. MALISSA: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 373 (1953); vgl. diese Z. **142**, 381 (1954). — ¹⁷ NODDACK, W., G. ECKERT u. K. RIEDEL: diese Z. **147**, 417 (1955). — ¹⁸ OOSTING, M.: Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 528; vgl. diese Z. **154**, 148 (1957). — ¹⁹ PFEIFFER, P., H. THIELERT u. H. GLASER: J. prakt. Chem. **152**, 145 (1939). — ²⁰ PŘIBIL, R., M. KOBROVÁ u. J. JENÍK: Chem. Listy **47**, 842 (1953); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 470 (1954); vgl. diese Z. **144**, 220 (1955). — ²¹ SAG, G.: Bull. Soc. chim. France, Mém. **16**, 30 (1949); vgl. diese Z. **132**, 141 (1951). — ²² ŠEDÍVEC, V., u. V. VAŠÁK: Chem. Listy **45**, 435 (1951); vgl. diese Z. **137**, 268 (1952/53). — ²³ ŠEDÍVEC, V. u. V. VAŠÁK: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52). — ²⁴ VAŠÁK, V., u. V. ŠEDÍVEC: Chem. Listy **45**, 437 (1951); vgl. diese Z. **137**, 224 (1952/53). — ²⁵ WELCHER, F. J., Organic Analytical Reagents, Bd. IV New York 1948. — ²⁶ WICKBOLD, R., diese Z. **152**, 259 (1956). — ²⁷ WICKBOLD, R., diese Z. **152**, 262, 266, 338, 342 (1956); **153**, 21, 24 (1956).

Dr. G. ECKERT, Siemens-Halske AG., München 8, St.-Martin-Straße 76