

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität
Graz.

Metallfällungen mit monosubstituierten Dithiocarbaminaten.

Von

E. Gagliardi und W. Haas.

(Eingelangt am 14. April 1955.)

Vor beinahe einem halben Jahrhundert¹ begann man, disubstituierte Dithiocarbamate für analytische Zwecke vorzuschlagen, und die Zahl der bis heute untersuchten Verbindungen dieser Reihe hat sich erhöht. Tatsächlich werden diese Agenzien aber in der praktischen Analytik wenig angewandt, ausgenommen das Natriumdiäthylthiocarbaminat, das auch als erstes bekannt geworden war. Diese Verbindung wurde seit der Entdeckung ihrer Verwendbarkeit zum Kupfernachweis weitgehend bearbeitet, wie aus zahlreichen Publikationen zu ersehen ist, in denen die Ermittlung des Kupfergehaltes auf verschiedensten Wegen erzielt wird.

20 Jahre danach fanden *P. Callan* und *J. Henderson*², daß die genannte Verbindung auch mit sonstigen Kationen schwerlösliche Niederschläge bildet, aber erst 1950 stellten *K. Gleu* und *R. Schwab*³ eingehende Untersuchungen über Fällungsreaktionen dieser Verbindung und anderer Dithiocarbamate an. Erstmals werden hier Trennmöglichkeiten durch Fällung bei verschiedenen p_H -Werten aufgezeigt. Obwohl die Niederschläge zum Teil hervorragende Eigenschaften, wie sehr kleines Löslichkeitsprodukt, gute Filtrierbarkeit u. a. mehr, aufweisen, wurde dennoch kein weiterer Versuch einer Auswertung im Sinne quantitativer Trennungen unternommen.

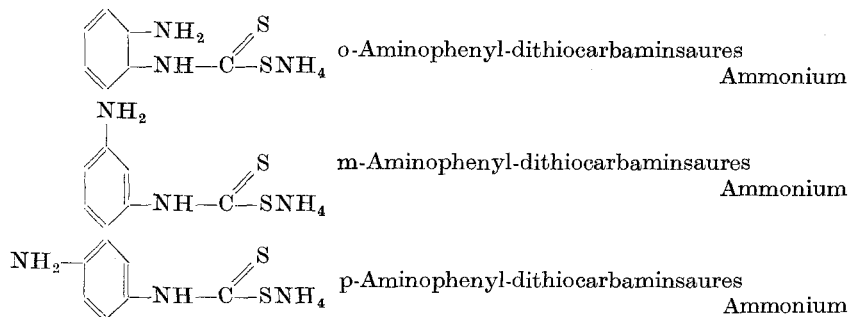
3 Jahre später stellten *H. Malissa* und *F. Miller*⁴ drei weitere disubstituierte Dithiocarbamate her und beschrieben deren Reaktionen mit zahlreichen Kationen. Neben Tabellen über die absolute Empfindlichkeit dieser Umsetzungen wird auch hier auf Trennmöglichkeiten, diesmal durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen p_H -Werten, hingewiesen. In der Praxis verwenden die beiden Autoren allerdings nicht eine der untersuchten aromatischen Verbindungen,

sondern das Natriumdiäthylthiocarbaminat, und zwar wegen seiner „negativ“ selektiven Wirkung. Diese ermöglicht eine ungestörte Oxinfällung des Aluminiums; das heißt, daß sämtliche schon oben erwähnten Vorteile einer Metaldithiocarbaminatfällung lediglich zur Abtrennung unerwünschter, in einer Lösung vorhandener Kationen verwendet werden.

Erst in neuester Zeit wurden von *H. Bode*⁵ umfassende Untersuchungen über die Zusammensetzung, Fällbarkeit und Extrahierbarkeit sämtlicher Metaldiäthylthiocarbamate angestellt und auch zahlreiche Hinweise auf ihre praktische Verwendbarkeit (s. III. Mitt.⁵). Mit aromatischen Dithiocarbaminaten wurden jedoch bis dahin keine quantitativen Bestimmungen ausgearbeitet, wofür der Grund in der anscheinend zu geringen „positiven“ Selektivität zu suchen ist; es mögen auch noch viele anderen Faktoren, wie z. B. die wechselnde Zusammensetzung der Niederschläge, die Mitfällung anderer Kationen u. a. mehr, von Bedeutung gewesen sein.

K. L. Cheng, R. H. Bray und *S. W. Melsted*⁶ beschreiben eine spektrophotometrische Bestimmung des Wismuts mit Diäthylthiocarbaminat und *E. Bremanis, L. Schaible* und *K. G. Bergner*⁷ kommt das Verdienst zu, zum erstenmal mit aromatischen Carbaminaten eine gravimetrische Bleibestimmung durchgeführt zu haben, die in mancherlei Beziehung der klassischen Sulfatmethode überlegen ist.

Wir haben nunmehr drei weitere Dithiocarbamate, diesmal monosubstituierte, hergestellt und deren Reaktionen mit sämtlichen uns zu Verfügung stehenden Kationen untersucht. Monosubstituierte Verbindungen wurden gewählt, weil wir bei diesen Substanzen eine größere Selektivität erwarteten, die dann auch tatsächlich durch die starke pH-Abhängigkeit der Fällungsreaktionen festgestellt werden konnte. Bei den von uns untersuchten monosubstituierten Verbindungen handelt es sich um folgende drei Stoffe:



Gleichzeitig war es interessant, zu erfahren, inwieweit sich der Einfluß der Amingruppenstellung auf die Niederschlagsbildung und -farbe auswirken würde.

Herstellung der Reagenzien.

Ortho-, meta- bzw. para-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium soll nach *S. M. Losanitsch*⁸ dargestellt werden können, wenn molare Mengen des entsprechenden Phenylendiamins und Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst werden und diese Lösung mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak versetzt wird. Die Reaktion soll unter schwachem Erwärmen eintreten und unter Abscheidung des Ammoniumsalzes in einer Viertelstunde beendet sein. Trotz wiederholter Versuche konnten wir dies nicht erreichen, weil sich das entstehende Ammoniumsalz in Wasser sehr leicht löst. Es ist daher unmöglich, dieses mit wäßrigem Ammoniak auszufällen. Vielmehr erhielten wir die Verbindung in befriedigender Ausbeute (80%), wenn wir streng auf Abwesenheit von Wasser achteten. Zur Herstellung der drei Reagenzien verfährt man demnach wie folgt: Es werden 10,8 g (= 0,1 Mol) o-, m- bzw. p-Phenylendiamin und 7,6 g (= 0,1 Mol) Schwefelkohlenstoff in ungefähr 100 ml Alkohol gelöst, 100 ml Äther zugesetzt und hierauf in kräftigem Strom Ammoniakgas eingeleitet. Die Reaktionsflüssigkeit erwärmt sich hierbei und wird zweckmäßig in einem Wasserbad gekühlt. Nach 10 bis 15 Minuten ist der Großteil des Ammoniumsalzes der betreffenden Carbaminsäure ausgefallen und kann abgesaugt werden. Das körnig-kristalline Salz wird mit Alkohol und hierauf mit Äther gewaschen. Es ist von blaßgelber Farbe und kann sofort verwendet werden. Als Reagenslösung dient eine 1%ige wäßrige Lösung.

a) Reaktionen mit o-aminophenyl-dithiocarbaminsaurem Ammonium.

Die Niederschlagsbildung ist stark vom jeweiligen p_H -Wert der Lösung abhängig. In der Tabelle 1 sind die von uns untersuchten Kationen nach den periodischen Gruppen zusammengefaßt und dem p_H -Fällungsbereich gegenübergestellt. Daraus ist ersichtlich, daß auf Grund dieses p_H -selektiven Verhaltens eine große Zahl von Trennungen möglich wäre.

Im folgenden seien nun die mit dem Ortho-Reagens erhaltenen Niederschläge und deren Löslichkeit bzw. Extrahierbarkeit mit Chloroform beschrieben:

Molybdän-VI liefert als einziges Element der VIA-Gruppe bei p_H 1 einen braunroten und bei p_H 5 einen hellbraunen flockigen Niederschlag. Beide Niederschläge sind gut filtrierbar, in Alkohol löslich und mit Chloroform extrahierbar. Die Fällung erfolgt quantitativ. Der bei p_H 5 erhaltene Niederschlag wird beim Erwärmen grobflockig und geht erst beim Kochen in MoS_3 über, während die bei p_H 1 erhaltene Fällung bereits beim Erwärmen in MoS_3 umgewandelt wird.

Mangan-II reagiert mit dem Reagens quantitativ beim Kochen einer auf p_H 5 eingestellten Lösung unter Bildung eines fleischfarbenen Niederschlages, der gut filtrierbar und in Chloroform löslich ist. *Mangan-VII* wird bei allen p_H -Werten entfärbt.

Tabelle 1.

Periodische Gruppe	Ion	pH-Fällungsbereich			
		1	5	7	11
Ia bis Va		keine Reaktion			
VIa	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺ Mo ⁶⁺ Wo ⁶⁺ U ⁶⁺				
VIIa	Mn ²⁺ Mn ⁷⁺ Re	Entfärbung			
Eisenmetalle	Fe ²⁺ Fe ³⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺				
VIIIa	Ru Rh ³⁺ Pd ²⁺ Os Ir ⁴⁺ Pt ²⁺				
Platinmetalle					
Ib	Cu ²⁺ Ag ⁺ Au ³⁺				
IIb	Zn ²⁺ Cd ²⁺ Hg ⁺ Hg ²⁺				
IIIb	Ga In ³⁺ Tl ⁺				
IVb	Ge ⁴⁺ Sn ²⁺ Sn ⁴⁺ Pb ²⁺				
Vb	As ³⁺ As ⁵⁺ Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ Bi ³⁺				
VIb	Se ⁴⁺ Te ⁴⁺				
VIIb und VIIIb		keine Reaktion			

Rhenium wurde nicht untersucht.

Eisen-II und *Eisen-III* bilden mit dem Reagens schmutzgrüne Niederschläge; erstere sind mit schwarzer, letztere mit grüner Färbung in Chloroform löslich. Die Fällungen des II-wertigen Eisens sind nicht quantitativ; sie sind in Alkohol mit intensiv schwarzer Farbe löslich. Der mit III-wertigem Eisen bei p_H 5 erhaltene Niederschlag ist mit grüner Farbe in Alkohol löslich und erleidet selbst beim Kochen keine Veränderung.

Kobalt-II bildet in neutraler und in essigsaurer Lösung grünbraune Niederschläge, die grobflockig und gut filtrierbar sind. Die Fällungen sind quantitativ und verändern sich auch beim Kochen nicht. Der aus ammoniakalischer Lösung erhaltene gelbgrüne, feinflockige Niederschlag ist ebenfalls filtrierbar und enthält das gesamte Kobalt. Alle Kobalt-Niederschläge sind sowohl in Alkohol als auch in Chloroform löslich.

Nickel-II reagiert mit dem Fällungsmittel bei p_H 5,7 und 11 unter Bildung grünlichgelber Niederschläge. Diese sind sehr grobflockig, gut filtrierbar und enthalten sämtliches Nickel. Alle Nickel-Fällungen sind in Alkohol und auch in Chloroform löslich und verändern sich beim Kochen nicht.

Von den Platinmetallen wurden *Ruthenium* und *Osmium* nicht untersucht. *Rhodium-III* zeigte keine Reaktion.

Palladium-II reagiert in schwach saurer bis neutraler Lösung unter Bildung eines gelben, feinflockigen Niederschlages, der sich beim Erhitzen anscheinend in $(NH_4)_2PdCl_4$ umwandelt. Die Fällungen verlaufen quantitativ und sind in Alkohol und in Chloroform löslich. In stark saurer Lösung entsteht lediglich eine gelbe Färbung der Lösung.

Iridium-II reagiert in salz- und essigsaurer Lösung etwas verzögert und bildet eine bräunlichgelbe bzw. reingelbe, feinflockige Fällung. Beim Erhitzen wird der Niederschlag grobflockig und färbt sich etwas dunkler. Er ist in Alkohol löslich, wird aber von Chloroform nur schwer aufgenommen. Die Fällungen sind quantitativ und gut filtrierbar. In neutralem bis alkalischem Milieu entsteht nach Zusatz des Reagens erst nach einigen Stunden eine schwache Trübung.

Platin-II reagiert bei p_H 5 sofort, bei p_H 1 oder p_H 7 etwas verzögert unter Bildung von gelben bzw. in stark saurer Lösung ein wenig bräunlichen, feinflockigen Niederschlägen, die quantitativ und gut filtrierbar sind. In Alkohol sind die Fällungen unlöslich, in Chloroform löslich und werden beim Erhitzen grobflockig, zum Teil körnig.

Kupfer-II bildet bei p_H 1 einen gelben, bei p_H 5 und p_H 7 einen braunschwarzen und bei p_H 11 einen grünscharzen Niederschlag. Die Fällung ist flockig, gut filtrierbar und quantitativ. Beim Kochen werden die Niederschläge hell- bzw. grünbraun und grobflockig. Sie sind alle in Chloroform löslich.

Silber-I fällt aus stark oder schwach saurer Lösung in gelben, gut filtrierbaren Flocken quantitativ aus. Auch aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen wird Silber-I in Form gelbbrauner bis braunschwarzer, gut filtrierbarer Niederschläge quantitativ ausgefällt. Beim Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig und wandeln sich beim Kochen in Silbersulfid um. Sämtliche Fällungen sind in Chloroform löslich.

Gold-III wird nur in stark oder schwach saurer Lösung in Form brauner Flocken gut filtrierbar und quantitativ ausgefällt. Die Niederschläge sind in Alkohol und auch in Chloroform löslich. Beim Erwärmen werden sie grobflockig und beim Kochen erfolgt auch hier Umwandlung in das Sulfid.

Zink-II wird aus neutraler oder essigsaurer Lösung gut filtrierbar und quantitativ in Form von weißen, käsigen Niederschlägen ausgefällt. Die Fällungen verändern sich beim Kochen nicht und sind in Alkohol und in Chloroform löslich.

Cadmium-II bildet ebenfalls weiße Niederschläge, sowohl in neutraler als auch in essigsaurer und ammoniakalischer Lösung. Die quantitativen Fällungen sind gut filtrierbar, in Alkohol und in Chloroform löslich und werden beim Erwärmen grobflockig. Beim Kochen findet Umwandlung in das Sulfid statt.

Quecksilber-I und *Quecksilber-II* reagieren bei p_H -Werten von 1 bis 7 unter Bildung von braunschwarzen bis gelblichen, flockigen Niederschlägen, die gut filtrierbar sind. Die Fällungen sind quantitativ und in Chloroform, manchmal unter Bildung einer Haut an der Grenzschicht Chloroform/Wasser, löslich. Beim Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig, wandeln sich aber rasch in Sulfid um.

Indium-III bildet in essigsaurer Lösung und auch in neutraler Lösung weiße, grobflockige Niederschläge, die sich beim Kochen langsam in das Hydroxyd umwandeln. Die Fällungen sind quantitativ, in Alkohol und in Chloroform — hier zum Teil unter Bildung einer Grenzschichthaut — löslich.

Thallium-I reagiert in dem p_H -Bereich von 5 bis 9 unter Bildung von gelblichen bis hellbraunen Niederschlägen, die sich beim Erhitzen braun bis schwarz färben und zum Teil auflösen. Beim Kochen bildet sich Thalliumsulfid. Die Fällungen sind quantitativ und bis auf jene, die aus neutraler Lösung erhalten wird, in Chloroform löslich.

Gallium wurde nicht untersucht.

Zinn-II reagiert nicht.

Zinn-IV reagiert dagegen unter Bildung von gelben, flockigen, gut filtrierbaren Niederschlägen bei p_H 1 bis 5. Die Fällungen sind quantitativ, in Chloroform löslich und werden beim Erwärmen grobflockig; beim Kochen bildet sich Zinn(II)sulfid.

Blei-II bildet im p_H -Bereich von 5 bis 9 gelbe bis gelbbraune, flockige Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. Beim Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig und beim Kochen erfolgt Umwandlung in das Sulfid. In Chloroform sind die Fällungen — zum Teil unter Bildung einer Grenzschichthaut — löslich.

Arsen-V zeigt keine Reaktion.

Arsen-III bildet in Gegensatz hiezu in stark oder schwach saurer Lösung weiße, flockige und gut filtrierbare Niederschläge, die beim Erwärmen grobflockig werden und sich beim Kochen in Arsensulfid umwandeln. Die Fällungen sind in Alkohol und in Chloroform löslich.

Wismut-III fällt bei allen p_H -Werten flockig, gut filtrierbar und quantitativ aus. Die Färbung des Niederschlages vertieft sich mit steigendem p_H -Wert von gelb über gelbbraun nach rotbraun. Auch beim Erwärmen wird der Niederschlag dunkler und grobflockiger. Wird die Fällung gekocht, bildet sich braunschwarzes Wismutsulfid. Mit Chloroform sind alle Fällungen bis auf jene, die bei p_H 11 erhalten wird, extrahierbar.

Tellur-IV reagiert von p_H 5 aufwärts unter Bildung von gelblichen bis gelblichbraunen, flockigen Niederschlägen. Die Fällungen werden beim Erwärmen grobflockig und zersetzen sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Tellur. Von Chloroform werden die Niederschläge aufgenommen.

Selen-IV fällt in einem p_H -Bereich von 1 bis 7 in gelben Flocken aus. Nur der in stark saurer Lösung erhaltene Niederschlag enthält das gesamte Selen, während Fällungen, die bei anderen p_H -Werten erhalten werden, zufolge ihrer schlechten Filtrierbarkeit nicht quantitativ verlaufen. In Chloroform sind alle Selen-Niederschläge löslich. Beim Kochen der gefällten Niederschläge erfolgt auch hier die Abscheidung des Metalles.

Ein eigenartiges Verhalten dem Reagens gegenüber zeigt Chromation. Es erzeugt schon in Spuren eine intensive und sehr beständige Rotfärbung, eine Reaktion, die in einer folgenden Arbeit behandelt werden soll.

b) Reaktionen mit m-aminophenyl-dithiocarbaminsaurem Ammonium.

Niederschläge, die mit diesem Reagens erhalten werden, sind wie jene der Ortho-Verbindung zumeist grobflockig, gut filtrierbar und zeigen auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in organischen Solvenzien analoges Verhalten. Die Selektivität, die durch Einstellen der Lösungen auf bestimmte p_H -Werte erreicht werden kann, ist hier nicht so stark ausgeprägt. Gegenüber der entsprechenden Ortho-Verbindung sind jedoch erhebliche Unterschiede vorhanden, die es gerechtfertigt erscheinen lassen, auch die Reaktionen der Meta-Verbindung mit Kationen zu untersuchen.

Einzelne Kationen, die mit dem Ortho-Reagens nicht reagieren, z. B.: U^{6+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} u. a., bilden mit dem Meta-Reagens Niederschläge und umgekehrt, z. B. Mo^{6+} . Dadurch sind wiederum einige neue Trennmöglichkeiten gegeben. Zur raschen Orientierung s. Tabelle 2.

Reaktionen mit dem Meta-Reagens:

Vanadin-V reagiert in stark saurer Lösung unter Bildung eines feinflockigen, gelben Niederschlages, der gut filtrierbar, in Alkohol unlöslich, dagegen in Chloroform leicht löslich ist. Die Fällung verläuft quantitativ und der Niederschlag verändert sich auch beim Kochen nicht.

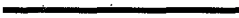
Chrom-VI erzeugt in essigsaurer Lösung schon in der Kälte einen graugrünen Niederschlag, während die ebenfalls quantitative Fällung in neutraler Lösung erst beim Erwärmen eintritt. In stark saurer oder in ammoniakalischer Lösung erfolgt keine Reaktion. In Alkohol sind die Niederschläge unlöslich, von Chloroform wird nur der in essigsaurer Lösung erhaltene Niederschlag aufgenommen. Eine Farbreaktion konnte mit diesem Reagens — im Gegensatz zur entsprechenden Ortho-Verbindung — nicht festgestellt werden.

Molybdän-VI bildet in essigsauerm Medium einen rotbraunen, voluminösen Niederschlag, der in viel Alkohol mit rotvioletter Färbung löslich ist. In stark saurer Lösung entsteht ebenfalls eine rotbraune Fällung, die aber erst beim Erwärmen grobflockig wird. Die Fällungen sind quantitativ und in Chloroform löslich.

Uran-VI bildet in essigsauerm Medium einen orangefarbenen, feinflockigen und gut filtrierbaren Niederschlag, der in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich ist. Beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag zusammen und wird beim Kochen gelb und gallertig. Die Fällung des Uran-VI erfolgt quantitativ.

Mangan-VII wird bei allen p_H -Werten entfärbt.

Tabelle 2.

Periodische Gruppe	Ion	pH-Fällungsbereich			
		1	5	7	11
Ia bis IVa		keine Reaktion			
Va	V ⁵⁺				
VIa	Cr ³⁺				
	Cr ⁶⁺				
	Mo ⁶⁺				
	Wo ⁶⁺				
	U ⁶⁺				
VIIa	Mn ²⁺ Mn ⁷⁺ Re	Entfärbung			
Eisenmetalle	Fe ²⁺				
	Fe ³⁺				
	Co ²⁺				
	Ni ²⁺				
VIIIa	Ru				
Platinmetalle	Rh ³⁺				
	Pd ²⁺				
	Os				
	Ir ⁴⁺				
	Pt ²⁺				
Ib	Cu ²⁺				
	Ag ⁺				
	Au ³⁺				
IIb	Zn ²⁺				
	Cd ²⁺				
	Hg ⁺				
	Hg ²⁺				
IIIb	Ga				
	In ³⁺				
	Tl ⁺				
IVb	Ge				
	Sn ²⁺				
	Sn ⁴⁺				
	Pb ²⁺				
Vb	As ³⁺				
	As ⁵⁺				
	Sb ³⁺				
	Sb ⁵⁺				
	Bi ³⁺				
VIb	Se ⁴⁺				
	Te ⁴⁺				
VIIb und VIIIb		keine Reaktion			

Eisen-II fällt in essigsauem und neutralem Medium als braunschwarzer bis schwarzer Niederschlag quantitativ aus. Die Fällung ist grobflockig, in Alkohol unlöslich, wird jedoch von Chloroform leicht aufgenommen.

Eisen-III erzeugt in stark saurem Medium einen grobflockigen, schwarzen Niederschlag, in essigsauem und in neutralem Medium entstehen dunkelbraune bzw. grünbraune, feinflockige Fällungen, die beim Kochen ebenfalls schwarz werden. In ammoniakalischer Tartratlösung wird Eisen-III erst beim Kochen als schwarzer Niederschlag ausgefällt. Alle Fällungen sind quantitativ und mit Chloroform extrahierbar. In Alkohol sind die Niederschläge unlöslich.

Kobalt-II liefert bei allen p_H -Werten gelb- bis dunkelgrüne, dickflockige, quantitative Fällungen, die sich beim Kochen nicht verändern. In Alkohol sind alle Niederschläge, außer dem in stark saurer Lösung erhaltenen, nicht löslich, während in Chloroform alle Fällungen löslich sind.

Nickel-II bildet ebenfalls bei sämtlichen p_H -Werten grüne bis braune Fällungen, die — bis auf den aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Niederschlag — gut filtrierbar und quantitativ sind. In Alkohol sind die Niederschläge zum Teil, in Chloroform vollständig löslich. Beim Kochen erfolgt keine Veränderung der Niederschläge, außer dem in stark saurer Lösung gefällten, der sich fast vollständig auflöst.

Rhodium reagiert nicht.

Ruthenium und *Osmium* wurden nicht untersucht.

Palladium-II bildet in salz- bzw. essigsaurer Lösung einen gelben, in neutraler Lösung rotbraunen, grobflockigen und gut filtrierbaren Niederschlag. Dieser ist in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich und verändert sich beim Kochen nicht. Alle Fällungen sind quantitativ.

Iridium-IV bildet in essigsaurer Lösung einen gelben, grobflockigen Niederschlag, der beim Kochen bräunlich wird, in Alkohol unlöslich und in Chloroform löslich ist. In neutraler oder auch in salzsaurer Lösung entsteht allmählich eine schwache Trübung.

Platin-II reagiert in essigsaurer Lösung sofort, in neutraler und in salzsaurer Lösung in der Kälte verzögert. Aber auch hier kann die quantitative Ausflockung durch Erhitzen erreicht werden. Der Niederschlag ist in salzsaurer Lösung braun, in essigsaurer und in neutraler Lösung gelb gefärbt, in Alkohol unlöslich und in Chloroform leicht löslich.

Kupfer-II wird bei allen p_H -Werten als grüner bis braungrüner Niederschlag gefällt, der nicht in Alkohol, wohl aber in Chloroform löslich ist. Die Fällungen erfolgen quantitativ und verändern sich beim Kochen nicht.

Silber-I fällt ebenfalls bei sämtlichen p_H -Werten quantitativ als gelbbrauner, rasch dunkel werdender Niederschlag aus. Die Fällungen sind gut filtrierbar, in Alkohol unlöslich und in Chloroform schwer löslich. Beim Kochen werden die Niederschläge schwarz.

Gold-III wird nur in stark saurer Lösung in Form eines gelbbraunen, grobflockigen Niederschlages, der gut filtrierbar ist, ausgefällt. Die Fällung ist quantitativ, in Alkohol unlöslich, in Chloroform jedoch löslich. Beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag zusammen und wird auch durch Kochen nicht weiter verändert.

Zink-II bildet in essigsaurer und in neutraler Lösung weiße, gelartige Niederschläge, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform aber löslich sind. Die Fällungen sind quantitativ, werden beim Erwärmen grobflockig und verändern sich beim Kochen nicht.

Cadmium-II erzeugt bei sämtlichen pH-Werten weiße bis gelblichweiße, feinflockige Niederschläge, die sich beim Erhitzen zusammenballen und mehr oder weniger stark gelb gefärbt erscheinen. In heißer verd. Salzsäure ist der Niederschlag fast vollständig löslich. Die Fällungen sind quantitativ, gut filtrierbar, in Alkohol unlöslich und in Chloroform leicht löslich.

Quecksilber-I liefert in sauren Lösungen schwarze, pulvrige Fällungen, die quantitativ und gut filtrierbar sind. Die aus essigsaurer Lösung erhaltene Fällung ist in Chloroform schwer löslich, während der in stark saurer Lösung erhaltene Niederschlag in Chloroform leicht löslich ist. Beim Erwärmen verändern sich die Fällungen nicht, beim Kochen werden sie jedoch zum größten Teil aufgelöst.

Quecksilber-II erzeugt bei sämtlichen pH-Werten gelbe, flockige Niederschläge, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform aber löslich sind. Beim Erhitzen verfärben sich die sonst gut filtrierbaren und quantitativen Fällungen unter Bildung von Sulfid.

Gallium wurde nicht untersucht.

Indium-III reagiert in salzsaurer, essigsaurer und in neutraler Lösung unter Bildung von weißen, grobflockigen, in Alkohol unlöslichen Niederschlägen, die aber von Chloroform gelöst werden. Auch beim Kochen der Niederschläge mit verd. Mineralsäuren tritt Lösung ein.

Thallium-I bildet in schwach saurer bis ammoniakalischer Lösung gelbe, grobflockige und gut filtrierbare Niederschläge. Diese sind quantitativ, in Alkohol unlöslich, werden aber von Chloroform leicht aufgenommen. Beim Kochen werden die Fällungen nicht verändert.

Germanium reagiert nicht.

Zinn-II bildet bei sämtlichen pH-Werten gelbe Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. Sie sind nicht löslich in Alkohol, wohl aber in Chloroform und werden durch Kochen nicht verändert.

Zinn-IV reagiert wie Zinn-II, jedoch nur in saurem Gebiet.

Blei-II reagiert bei allen pH-Werten und bildet gelbe, feinflockige und gut filtrierbare, quantitative Fällungen. Diese sind in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich und werden beim Erhitzen schwarz. In heißer verd. Mineralsäure ist die Blei-Fällung löslich.

Arsen-III und *Arsen-V* reagieren nicht.

Antimon-III bildet in saurer und neutraler Lösung gelbe Fällungen, in ammoniakalischer Lösung erst beim Kochen einen orangefarbenen Niederschlag. Die Fällungen sind gut filtrierbar und quantitativ, in Alkohol nicht, in Chloroform nur zum Teil löslich. Die Fällung, die in essigsaurer Lösung erhalten wird, färbt sich beim Kochen ebenfalls orangerot.

Antimon-V reagiert nur in stark saurer Lösung unter Bildung eines gelblichweißen, beim Kochen rein gelb werdenden Niederschlages. Dieser ist in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich.

Wismut-III bildet dottergelbe, in ammoniakalischer Lösung bald braun werdende Niederschläge mit guter Filtrierbarkeit. Die Fällungen sind quantitativ, in Chloroform löslich und verwandeln sich beim Kochen in braunes bis schwarzes Wismutsulfid.

Selen-IV erzeugt gelbe Fällungen, in ammoniakalischer Lösung erst beim Kochen einen orangefarbenen Niederschlag. Auch alle anderen Fällungen werden beim Erhitzen orangefarben und beim Kochen wird rotes Selenmetall abgeschieden. Alle Fällungen sind quantitativ und die aus essigsaurer und aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Niederschläge sind auch in Chloroform löslich.

Tellur-IV bildet in saurer bis neutraler Lösung rotbraune bis schwarze, quantitative und gut filtrierbare Niederschläge. In Chloroform sind die aus sauren Lösungen erhaltenen Fällungen löslich; beim Kochen lösen sie sich unter Abscheidung von metallischem Tellur auf.

c) Reaktionen des p-aminophenyl-dithiocarbaminsauren Ammoniums.

Auch mit diesem Reagens werden zahlreiche quantitative Fällungen erhalten und es gilt hier im großen und ganzen dasselbe, was bereits vom allgemeinen Verhalten der entsprechenden Meta-Verbindung gesagt wurde.

Im folgenden sei auch hier zur Orientierung die Tabelle 3 angeführt und die Reaktionen mit den einzelnen Kationen beschrieben:

Vanadin-V reagiert in essigsaurer Lösung unter Bildung einer nur schwachen Trübung, während aus salzsaurer Lösung eine quantitative und gut filtrierbare Fällung erhalten werden kann. Diese ist grüngelb gefärbt, in Chloroform löslich und verändert sich beim Kochen nicht.

Chrom-VI zeigt im Gegensatz zu den entsprechenden Ortho- und Meta-Verbindungen mit diesem Reagens weder eine Farb- noch eine Fällungsreaktion.

Molybdän-VI wird aus essigsaurer und aus salzsaurer Lösung in Form eines braunen bzw. dunkelweinroten, pulvrigen Niederschlages quantitativ und gut filtrierbar ausgefällt. Die Fällungen sind in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich und verändern sich beim Erwärmen nicht. In kochender verd. Mineralsäure sind die Niederschläge jedoch löslich.

Uran-VI reagiert in neutralem und essigsauerm Milieu und bildet rotbraune, flockige Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. In Alkohol wie auch in Chloroform sind die Niederschläge löslich und auch beim Kochen tritt vollständige Lösung ein.

Mangan-II bildet in essigsaurer Lösung einen gelbgrünen, pulvrigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen rein gelb färbt und beim Kochen allmählich gelöst wird. In Alkohol ist der Niederschlag unlöslich, in Chloroform hingegen löslich.

Mangan-VII wird bei allen p_H -Werten entfärbt.

Rhenium wurde nicht untersucht.

Eisen-II erzeugt in essigsaurer oder neutraler Lösung braunschwarze Fällungen, die gut filtrierbar, quantitativ und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen werden die Fällungen orangebraun, beim Abkühlen entsteht wieder die ursprüngliche Färbung, während bei anhaltendem Kochen langsam Eisensulfid entsteht.

Eisen-III reagiert nur in sauren Lösungen und bildet schwarze, grobflockige Niederschläge, die in Alkohol und auch in Chloroform unlöslich sind. Die gut filtrierbaren und quantitativen Fällungen werden beim Kochen in das Sulfid umgewandelt. Aus ammoniakalischer Tartratlösung entsteht stark verzögert ein gelblicher, feinflockiger Niederschlag.

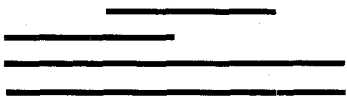
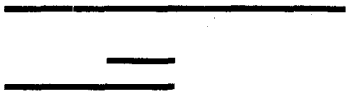
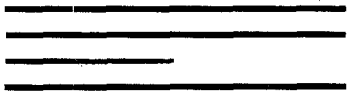
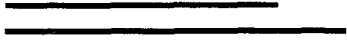
Cobalt-II liefert bei sämtlichen p_H -Werten grünbraune bis braunschwarze, flockige Fällungen, die gut filtrierbar, quantitativ und in Chloroform löslich sind. Beim Kochen werden die Fällungen nicht verändert.

Nickel-II reagiert wie Cobalt-II.

Ruthenium und *Osmium* wurden nicht untersucht.

Rhodium-III reagiert nicht.

Tabelle 3.

Periodische Gruppe	Ion	pH-Fällungsbereich			
		1	5	7	11
Ia bis IVa		keine Reaktion			
Va	V ⁵⁺				
VIa	Cr ³⁺				
	Cr ⁶⁺				
	Mo ⁶⁺				
	W ⁶⁺				
	U ⁶⁺				
VIIa	Mn ²⁺	 Entfärbung			
	Mn ⁷⁺				
	Re				
Eisenmetalle	Fe ²⁺				
	Fe ³⁺				
	Co ²⁺				
	Ni ²⁺				
VIIIa	Ru				
Platinmetalle	Rh ³⁺				
	Pd ²⁺				
	Os				
	Ir ⁴⁺				
	Pt ²⁺				
Ib	Cu ²⁺				
	Ag ⁺				
	Au ³⁺				
IIb	Zn ²⁺				
	Cd ²⁺				
	Hg ⁺				
	Hg ²⁺				
IIIb	Ga				
	In ³⁺				
	Tl ⁺				
IVb	Ge				
	Sn ²⁺				
	Sn ⁴⁺				
	Pb ²⁺				
Vb	As ³⁺				
	As ⁵⁺				
	Sb ³⁺				
	Sb ⁵⁺				
	Bi ³⁺				
VIb	Se ⁴⁺				
	Te ⁴⁺				
VIIb und VIIIb		keine Reaktion			

Palladium-II wird bei allen p_H -Werten in Form einer gelben, flockigen Verbindung, die beim Kochen beständig ist, ausgefällt. In Alkohol sind die Fällungen unlöslich, in Chloroform löslich. Alle Fällungen sind gut filtrierbar und quantitativ.

Iridium-IV wird nur aus essigsaurer Lösung unter Bildung eines eigelben Niederschlages ausgefällt, der gut filtrierbar und in Chloroform löslich ist.

Platin-II wird in salzsaurer Lösung als hellbrauner, in Chloroform schwer löslicher Niederschlag ausgefällt. In essigsaurer Lösung entsteht eine eigelbe, in Chloroform gut lösliche Fällung. In Alkohol sind beide Niederschläge unlöslich.

Kupfer-II liefert bei allen p_H -Werten braunschwarze, grobflockige Fällungen, die quantitativ, gut filtrierbar und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen werden die in saurer Lösung erhaltenen Niederschläge ocker- bis orangefarbig.

Silber-I reagiert ebenfalls bei sämtlichen p_H -Werten und bildet gelbe bis orangefarbene, rasch schwarz werdende, grobflockige Niederschläge, die in Chloroform löslich sind. Beim Erwärmen verändern sich die Fällungen nicht, beim Kochen aber werden sie unter Abscheidung von metallischem Silber aufgelöst.

Gold-III bildet in sauren Lösungen graubraune bis rostbraune, gut filtrierbare und quantitative Fällungen, die in Alkohol und in Chloroform leicht löslich sind. Beim Erhitzen gehen die Niederschläge teilweise in Lösung.

Zink-II bildet bei allen p_H -Werten weiße, in sauren Lösungen etwas gelbliche, grobflockige, zum Teil gallertige Niederschläge. Die Fällungen verändern sich beim Erwärmen nicht und sind in Chloroform und auch in heißer verd. Mineralsäure löslich.

Cadmium-II bildet ebenfalls weiße bis gelbliche, in Chloroform lösliche Niederschläge. Beim Erhitzen erleiden die Fällungen keine Veränderung. In Alkohol sind sie nicht löslich.

Quecksilber-I reagiert in stark saurer Lösung unter Bildung eines gelben, rasch braun werdenden Niederschlages. Aus essigsaurer Lösung fällt es schwarz aus. Beide Niederschläge sind gut filtrierbar und in Chloroform löslich. Die in schwach saurer Lösung erhaltene Fällung ist auch in Alkohol löslich. Beim Erwärmen erfolgt grobe Ausflockung und die Lösung wird klar, während sich die Niederschläge beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auflösen.

Quecksilber-II wird bei allen p_H -Werten gefällt. Die Niederschläge sind gelb, gut filtrierbar und in Chloroform löslich. Der im alkalischen Gebiet erhaltene Niederschlag wird rasch braunschwarz, während alle anderen Fällungen sich erst beim Kochen verfärben.

Gallium wurde nicht untersucht.

Indium-III reagiert in schwach saurer und in neutraler Lösung und bildet weiße, in Chloroform lösliche Niederschläge. Sie sind in Alkohol unlöslich und verändern sich beim Kochen nicht. Von heißer verd. Mineralsäure werden die Fällungen gelöst.

Thallium-I bildet bei sämtlichen p_H -Werten grüngelbe bis reingelbe, grobflockige Fällungen, die quantitativ und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen tritt keine Veränderung ein.

Germanium reagiert nicht.

Zinn-II bildet in sauren bis neutralen Lösungen gelbe, grobflockige Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. In Alkohol sind die Fällungen unlöslich, in Chloroform jedoch löslich. Beim Kochen erfolgt

Verfärbung der Niederschläge nach braun, wahrscheinlich unter Bildung des Sulfides.

Zinn-IV fällt nur in stark saurem Gebiet in Form eines grünlichgelben, gut filtrierbaren Niederschlages aus. Dieser ist in Chloroform löslich und wird durch Kochen nicht verändert.

Blei-II bildet bei allen p_H -Werten gelbe, grobflockige, gut filtrierbare und quantitative Fällungen, die nicht in Alkohol, wohl aber in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen verändern sich die Niederschläge nicht, außer jenem, der im alkalischen Gebiet erhalten wird. Dieser formt sich beim Kochen in das Sulfid um.

Arsen-III reagiert in stark und schwach saurer Lösung.

Arsen-V reagiert nur in stark saurem Gebiet unter Bildung von gelben, gut filtrierbaren Niederschlägen, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform jedoch löslich sind. Durch Kochen werden die Niederschläge nicht verändert.

Antimon-III und *Antimon-V* reagieren in der Kälte nicht, wohl aber wird beim Kochen Antimon als Sulfid ausgefällt.

Wismut-III bildet bei sämtlichen p_H -Werten orangegelbe, grobflockige und gut filtrierbare Fällungen, die quantitativ und in Chloroform löslich sind. In Alkohol sind die Niederschläge nicht löslich und beim Kochen verfärben sie sich nach braun bis braunschwarz.

Selen-IV erzeugt in sauren bis neutralen Lösungen gelbe, grobflockige und gut filtrierbare Fällungen, die auch quantitativ sind. In Chloroform sind die Niederschläge löslich; beim Kochen wird metallisches Selen abgeschieden.

Tellur-IV bildet in stark saurer Lösung einen gelbroten, in schwach saurer Lösung einen eigelben, bald orange werdenden Niederschlag; in neutraler Lösung entsteht ein gelbbrauner, rasch braun werdender und in alkalischer Lösung erst nach einigen Minuten ein grünlichweißer Niederschlag. Alle Fällungen sind gut filtrierbar und quantitativ, in Chloroform jedoch nur schwer löslich. Auch von Alkohol werden die Niederschläge nicht gelöst. Die in alkalischer Lösung erhaltene Fällung bildet seidige Schlieren, die beim Erhitzen flockig und beim Kochen nahezu vollständig aufgelöst werden. Alle übrigen Fällungen scheiden beim Kochen Tellur ab.

Zusammenfassung.

Es werden Metallfällungen mit o-, m- und p-Aminophenyl-dithiocarbaminat beschrieben. Die Fällungen sind zum Großteil schwer löslich und gut filtrierbar. Die Extraktionsmöglichkeiten mit organischen Solvenzien wurden studiert, ebenso die p_H -Abhängigkeit bei der Bildung der einzelnen Niederschläge festgestellt. Trennmöglichkeiten, speziell in saurem Gebiet, sind gegeben. Der Unterschied im Einfluß der Stellung der Aminogruppe am Kern tritt deutlich hervor. Eine sehr empfindliche Reaktion zeigt das Ortho-Reagens mit Chromation (ähnlich dem Di-phenylcarbaid).

Summary.

A description is given of the precipitation of metal ions with o-, m-, and p-aminophenyl dithiocarbamate. For the most part, the precipitates have low solubility and filter well. A study was made of the extraction possibilities

with organic liquids, and likewise of the p_H relationship of the formation of the various precipitates. Separation possibilities are stated, particularly in the acid region. The difference in the effect of the position of the amino group is very apparent. The ortho reagent gives a very sensitive reaction with chromate ion (quite similar to diphenyl-carbazide).

Résumé.

Description de précipitation de métaux par les dithiocarbaminates d'o-, m- et p-aminophényle. Les précipités sont peu solubles et bien filtrables. On étudie les possibilités d'extraction par solvants organiques et on établit l'influence du p_H dans la formation de précipités uniques. Les possibilités de séparation, particulièrement en milieu acide, sont indiquées. La place du groupement amine sur le noyau joue un rôle important. Le réactif ortho fournit une réaction très précise avec l'ion $CrO_4^{=}$ (cf le diphenylcarbazide).

Literatur.

- ¹ M. Delépine, Bull. soc. chim. France [4] **3**, 643, 652 (1908).
- ² P. Callan und J. Henderson, Analyst **54**, 650 (1928).
- ³ K. Gleu und R. Schwab, Angew. Chem. **62**, 320 (1950).
- ⁴ H. Malissa und F. Miller, Mikrochem. **40**, 63 (1953).
- ⁵ H. Bode, Z. analyt. Chem. **142**, 414 (1954); **143**, 182 (1954); **144**, 90, 165 (1955).
- ⁶ K. L. Cheng, R. H. Bray und S. W. Melsted, Analyt. Chemistry **27**, 24 (1955).
- ⁷ E. Bremanis, L. Schaible und K. G. Bergner, Z. analyt. Chem. **145**, 18 (1955).
- ⁸ S. M. Losanitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2978 (1907).