



Die analytisch wertvollen Eigenschaften der Carbatfällungen sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Niederschläge sind in Wasser außerordentlich schwer löslich.
2. Als Innerkomplexsalze lösen sie sich dagegen gut in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise in Chloroform.
3. Einige Fällungen sind farbig und ergeben in organischen Lösungsmitteln entsprechend farbige Lösungen.

Unsere orientierenden Versuche hatten zusätzlich zu den inzwischen von anderer Seite bekannt gewordenen Tatsachen ein bemerkenswertes Ergebnis: Die Schwermetallcarbats haben sehr deutlich voneinander unterschiedene Löslichkeiten, so daß eine ausgeprägte Reaktionsreihenfolge beobachtet wird, wenn mehrere mit Carbat fällbare Metalle gleichzeitig in einer Lösung vorhanden sind. Ein Beispiel möge dies verdeutlichen: Aus einer Lösung, die Quecksilber, Kupfer und Blei enthält, fällt bei portionsweisem Zusatz von Natriumcarbatlösung zunächst nur weißes Quecksilbercarbat aus, da diese Fällung das kleinere Löslichkeitsprodukt hat. Nachdem alles Quecksilber ausgefallen ist, tritt die gelbbraune Fällung des Kupfercarbats auf, um schließlich durch die wiederum weiße Fällung des Bleicarbats abgelöst zu werden. Für die im alkalischen Gebiet mit Carbat fällbaren Metalle konnten wir diese Reaktionsreihenfolge wie folgt festlegen:

Tabelle 1. *Reaktionsreihenfolge der alkalisch mit Carbat fällbaren Metalle*

Medium		Farbe der Fällung bzw. deren Lösung in $\text{CHCl}_3$
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{Tartrat } \text{pH} \sim 9$	$\text{NaOH}/\text{Tartrat } \text{pH} \sim 12$	
Hg	Hg	farblos*
Ag	Ag	gelblich
Cu	Cu	intensiv gelbbraun
Ni	Ni	grünstichig gelb
Co	Co	grün
Pb	Pb	farblos
Bi	Bi	gelb
Cd	Cd	farblos
TlIII	TlIII	farblos
SbIII	—	hellgelb
Zn	—	farblos
MnII	—	rotbraun, unbeständig
FeIII	—	rotbraun bis schwarz

\* Erst in höherer Konzentration ( $> 50 \text{ mg Hg}/50 \text{ ml CHCl}_3$ ) leicht gelbstichig.

Ein in der Reihe höherstehendes Metall reagiert bevorzugt vor den tieferstehenden Fällungsgenossen. Man kann sogar bereits gebildete Carbatniederschläge durch Zufügen von Metallsalzlösung eines höherstehenden Metalls umsetzen, derart, daß das tieferstehende Metall aus seiner Bindung an Carbat verdrängt wird. Zweckmäßig führt man solche Verdrängungsreaktionen durch, indem man das zunächst gefällte Carbat

in Chloroform einschüttelt und dann die organische Phase mit der wäßrigen Salzlösung des höherstehenden Metalls unter Schütteln umsetzt. Die Verdrängung läuft besonders schnell ab, wenn die wäßrige Phase hierbei auf etwa  $p_H$  5 gestellt wird.

Bei diesen für die später zu beschreibenden Titrationsverfahren wichtigen Reaktionen beobachteten wir zwei Ausnahmen: In den Reihen stehen Nickel und Kobalt unter dem Kupfer. Tatsächlich wird diese Reihenfolge auch eingehalten, wenn die genannten Metalle in Lösung gemeinsam gefällt werden.

Dagegen gelingt es nur unvollständig, das Nickelcarbat mit Kupfer- oder Quecksilbersalzlösung umzusetzen. Mit Kobaltcarbat gelingt ein derartiger Umsatz überhaupt nicht mehr. Man erinnert sich bei diesen Anomalien an die bekannte Erscheinung, daß auch die Sulfide des Kobalts und Nickels in saurer Lösung nicht ausfallen, daß sie aber, nachdem man sie alkalisch gefällt hat, durch mäßige Säurekonzentrationen nicht wieder gelöst werden können.

In Tab. 2 wird gezeigt, welche Möglichkeiten der Maskierung von Carbatreaktionen bisher bekannt sind. Im Hinblick auf die äußerst kleinen Löslichkeitsprodukte der Carbate ist nicht verwunderlich, daß im wesentlichen nur zwei Maskierungsmittel in Frage kommen.

Tabelle 2. Die Tarnung von Carbatfällungen durch Komplexon und Cyanid

$p_H \sim 9$ , $NH_4OH/Tartrat$			$p_H \sim 12$ , $NaOH/Tartrat$	
ohne Tarnmittel (z. Vgl.)	+ Komplexon III	+ KCN	+ KCN	+ Komplexon III + KCN
Hg	Hg	—	—	—
Ag	Ag	—	—	—
Cu	Cu	—	—	—
Ni	—	—	—	—
Co	—	—	—	—
Pb	(Pb)*	Pb	Pb	(Pb)*
Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
Cd	—	Cd	Cd	—
TlIII	TlIII	TlIII	TlIII	TlIII
SbIII	SbIII	SbIII	—	—
Zn	—	—	—	—
MnII	—	—	—	—
FeIII	—	—	—	—

\* Pb wird durch Komplexon überwiegend, jedoch nicht vollständig getarnt.

### Zusammenfassung

Als Einleitung zu einer Reihe von Berichten über visuelle Titrationsen unter Verwendung von Diäthylthiocarbaminat werden in der vorliegenden Mitteilung die analytisch wichtigen Eigenschaften der Schwer-

metallcarbate besprochen. Es wird eine Reaktionsreihenfolge der Metalle gegenüber dem Fällungsreagens mitgeteilt, die den noch folgenden maßanalytischen Verfahren zugrunde liegt.

### Literatur

- <sup>1</sup> BODE, H.: diese Z. **142**, 414 (1954); **143**, 182 (1954); **144**, 90, 165 (1955). —  
<sup>2</sup> DELÉPINE, M.: Bull. Soc. chim. France. (4) **3**, 643, 652 (1908). — <sup>3</sup> GLEU, K., u.  
R. SCHWAB: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52).

Dr. R. WICKBOLD, Chemische Werke Hüls A.G., Marl (Krs. Recklinghausen)

---

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G.,  
Marl (Kreis Recklinghausen)

## Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthylthiocarbaminat

II. Mitteilung

### Die Bestimmung des Quecksilbers\*

Von

REINHOLD WICKBOLD

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Von allen Schwermetallfällungen des Diäthylthiocarbamins (,Carbat“) hat das Quecksilbercarbat das kleinste Löslichkeitsprodukt. Demgemäß steht dieses Metall auch an der Spitze der von uns in der I. Mitteilung\* wiedergegebenen Reaktionsreihe. Ihm folgen das Silber und das Kupfer. In einer Lösung, die gleichzeitig Quecksilber- und Kupfer-Ionen enthält, fällt daher bei portionsweisem Zusatz von Natriumcarbatlösung zunächst weißes Quecksilbercarbat aus, und erst nachdem dieses restlos niedergeschlagen ist, wird gelbes Kupfercarbat gebildet. Sorgt man dafür, daß Silber abwesend ist — man kann es gegebenenfalls als Chlorid fällen und abfiltrieren — so kann man hierauf eine einfache Titration des Quecksilbers gründen. Zur Indikation dienen anwesende oder zugesetzte Kupfer-Ionen. Man titriert mit einer Natriumcarbat-Maßlösung. Der Niederschlag ist zunächst rein weiß. Mit Annäherung an den Äquivalenzpunkt wird die Umfärbung nach gelb an der Einfallstelle immer deutlicher, verschwindet aber beim Umschwenken. Beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes teilt sich die gelbe Färbung dem ganzen Kolbeninhalt mit. Dieser Endpunkt wird noch besser sichtbar, wenn man die zu titrierende Lösung mit einigen Millilitern Chloroform unterschichtet. Dadurch wird die Hauptmenge des Niederschlages

\* I. Mitteilung: diese Z. **152**, 259 (1956).