

Zusammenfassung

Die Methode von WICKBOLD zur Bestimmung von Alkylarylsulfonaten wurde vereinfacht. Systematische Fehler und die Streuungen der alten und der neuen Methode wurden ermittelt.

Wir danken der Fa. Henkel u. Cie., Düsseldorf, für Überlassung des Natriumtetrapropylenbenzolsulfonats.

Literatur

1. FAIRING, J. D., and F. R. SHORT: *Anal. Chem.* **28**, 1827 (1956); vgl. diese Z. **159**, 363 (1957/58).
2. JONES, J. H.: *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.* **28**, 398 (1945); vgl. diese Z. **133**, 313 (1951).
3. LONGWELL, J., and W. D. MANIECE: *Analyst* **80**, 167 (1955); vgl. diese Z. **150**, 454 (1956).
4. MARRON, T. U., and J. SCHIFFERLI: *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 49 (1946).
5. WICKBOLD, R.: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **57**, 164 (1955); vgl. diese Z. **150**, 124 (1956).

Prof. Dr. R. BOCK
6501 Finthen, An der Steige 18

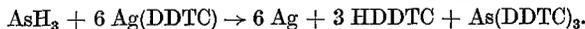
Über die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silberdiäthylthiocarbamidat *

HELMUT BODE und KLAUS HACHMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Hannover

Eingegangen am 11. März 1968

On the Reaction between Arsenic Hydride and Silver Diethylthiocarbamidate. AsH_3 and silver diethylthiocarbamidate $[\text{Ag}(\text{DDTC})]$ in pyridine were reacted with one another in different molar ratios. The absorption spectra of these solutions differed with the experimental conditions. When determining arsenic quantitatively by this method it is necessary to use a concentration of at least 20 mg $\text{Ag}(\text{DDTC})/10$ ml pyridine. Red solutions generated under standard conditions were studied by thin-layer chromatography. By this means the "red substance" could be separated from the excess of $\text{Ag}(\text{DDTC})$. It was shown, that $\text{As}(\text{DDTC})_3$ was formed in the reaction. The following equation is proposed:



The colloidal nature of the "red substance" was confirmed by its behaviour in an ultracentrifuge.

Bei Versuchen zur Ausarbeitung eines photometrischen Bestimmungsverfahrens für kleine Arsenmengen waren VAŠÁK u. ŠEDIVEC [10] von der seit GUTZEIT [5] bekannten Reaktion zwischen AsH_3 und AgNO_3 aus-

* Herrn Prof. Dr. E. ASMUS zum 60. Geburtstag gewidmet.

gegangen. Sie ließen AsH_3 auf Lösungen verschiedener Silberverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln einwirken und fanden schließlich, daß beim Einleiten von AsH_3 in Lösungen von Silberdiäthylthiocarbamidat¹ in Pyridin die Lösung rot gefärbt wird. Da diese Rotfärbung der eingeleiteten AsH_3 -Menge proportional ist, schlugen die Entdecker der Reaktion diese zur quantitativen photometrischen Bestimmung von Mikrogramm-Mengen As vor. Wegen der einfachen Durchführbarkeit, der Genauigkeit der Ergebnisse und seiner Empfindlichkeit hat das Verfahren verbreitete Anwendung gefunden.

Es scheint bislang nicht bekannt zu sein, was die „rote Substanz“ ist, die bei der Umsetzung zwischen AsH_3 und $\text{Ag}(\text{DDTC})$ entsteht. Einige Autoren sprechen von „dem roten Farbkomplex“, ohne sich aber über die Art oder Zusammensetzung des Komplexes zu äußern. Wir haben uns deshalb die Fragen: „Was ist die rotgefärbte Substanz?“ und „Welches ist die Reaktionsgleichung, die das Geschehen beschreibt?“ vorgelegt.

Nach VAŠÁK u. ŠEDIVEC werden zur Absorption des AsH_3 Lösungen verwendet, welche 50 mg $\text{Ag}(\text{DDTC})/10$ ml Pyridin enthalten. Geht man davon aus, daß die zu bestimmenden As-Mengen bei diesem Verfahren fast stets $< 50 \mu\text{g}$ sind (bei $50 \mu\text{g}$ As und 10 ml Absorptionsflüssigkeit ist die Extinktion bei 530 nm bereits $> 1,0$, wenn in 1,00 cm-Küvetten gemessen wird), so heißt dies, daß das Molverhältnis $\text{Ag}(\text{DDTC}):\text{AsH}_3$ regelmäßig größer als etwa 300:1 ist. Um eine vollständige Absorption des AsH_3 aus dem durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchperlenden Wasserstoff zu erreichen, ist ein derartiger Reagensüberschuß sicher nicht erforderlich, denn schon Pyridin allein absorbiert AsH_3 derart gut, daß bei unserer Versuchsanordnung in dem entweichenden H_2 bei reinem Pyridin als Absorptionsflüssigkeit kein AsH_3 mehr nachweisbar war.

Wir führten zunächst *Versuche mit wechselnden Molverhältnissen $\text{AsH}_3:\text{Ag}(\text{DDTC})$* durch, um festzustellen, ob zur Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses der Reaktionspartner das Verfahren von JOB oder das Mol-Ratio-Verfahren angewendet werden könnte. Wir leiteten dabei mit H_2 stark verdünntes AsH_3 durch Lösungen von $\text{Ag}(\text{DDTC})$ in Pyridin. Die Arbeitsweise und die verwendeten Geräte waren die gleichen, wie sie früher von uns benutzt wurden [3].

Versuchsreihe A. Vorgelegt jeweils 200 μg $\text{Ag}(\text{DDTC})$ in 10,0 ml Pyridin. Die AsH_3 -Mengen wurden so bemessen, daß das Molverhältnis $\text{Ag}:\text{As}$ zwischen 0,8:1 und 4:1 variierte.

In keinem Falle trat die unter Standardbedingungen (10,3) zu beobachtende Rotfärbung auf; die Lösungen waren vielmehr gelb bis gelbbraun gefärbt. Die Extinktionen der gelben bzw. gelbbraunen Lösungen waren

¹ Im folgenden wird für das Diäthylthiocarbamidat-Ion die Abkürzung DDTC- verwendet.

den eingesetzten As-Mengen nicht proportional. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen entsprachen qualitativ dem Verlauf der Kurve *a* in Abb. 1, waren also gänzlich verschieden von dem Absorptionsspektrum, wie es bei unter Standardbedingungen zu erhaltenden roten Lösungen (z.B. Kurve *f* in Abb. 1, siehe auch Abb. 2 in [3])² gemessen wird.

Um ein größeres Molverhältnis Ag:As erreichen zu können, wurde in einer nächsten Versuchsreihe der Ag(DDTC)-Gehalt der Absorptionslösung erhöht.

Versuchsreihe B. Vorgelegt jeweils 2,50 mg Ag(DDTC) in 10,0 ml Pyridin. Die AsH₃-Mengen wurden so bemessen, daß das Molverhältnis Ag:As zwischen 3:1 und 900:1 variierte.

Es wurden unterschiedlich gefärbte Lösungen erhalten. Diese waren bei einem Molverhältnis 3 Ag:1 As dunkelgelb, bei Molverhältnissen zwischen 5 Ag:1 As und 10 Ag:1 As rotbraun, bei Molverhältnissen zwischen 22 Ag:1 As und 50 Ag:1 As rein braun; erst bei Molverhältnissen von mehr als 60 Ag:1 As trat die unter Standardbedingungen (10,3) übliche Rotfärbung auf. Die im Wellenlängenbereich zwischen 600 und 320 nm aufgenommenen Absorptionsspektren zeigten alle eine Extinktionszunahme nach kürzeren Wellenlängen hin bis zum Erreichen eines Maximums, das bei Molverhältnissen, die kleiner als 25 Ag:1 As waren, zwischen 340 und 350 nm lagen, bei größeren Molverhältnissen aber nahe 360 nm gefunden wurde. Falls die Lösungen rötlich oder rot gefärbt waren, trat ein zweites Maximum oder doch ein Sattel im Bereich zwischen 500 und 540 nm auf.

Die bei den Versuchen mit großen Molverhältnissen eingesetzten As-Mengen waren bei der begrenzten Ag(DDTC)-Menge naturgemäß recht klein. Die Extinktionen der aus solchen Versuchen erhaltenen Lösungen waren denn auch zu gering, als daß sie mit befriedigender Genauigkeit hätten gemessen werden können. Deshalb wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, in welcher die eingesetzte As-Menge konstant gehalten und der Ag(DDTC)-Gehalt der Absorptionslösung variiert wurde, um unterschiedliche Molverhältnisse einzustellen.

Versuchsreihe C. Vorgelegt unterschiedliche Ag(DDTC)-Mengen zwischen 200 und 25000 µg jeweils in 10,0 ml Pyridin. Die durchgeleitete AsH₃-Menge entsprach stets 19,8 µg As. Bei den insgesamt 16 Versuchen wurde das Molverhältnis Ag:As zwischen 3:1 und 740:1 variiert.

Die Färbungen der bei unterschiedlichen Molverhältnissen erhaltenen Lösungen waren unterschiedlich. Eine Auswahl charakteristischer Absorptionsspektren zeigt Abb. 1. Lösungen mit kleinen Ag(DDTC)-Gehalten (z.B. Kurve *a*) waren gelb; bei Steigerung der Ag(DDTC)-Konzentration nahmen sie zunächst eine rote (z.B. Kurve *b*), dann eine

² In [3] sind die Abb. 1 und 2 vertauscht.

rotbraune, schließlich eine gelbbraune (z. B. Kurve *c*) Färbung an. Bei weiterer Steigerung des Ag(DDTC)-Gehaltes zeigten die Lösungen wieder einen Rotstich, um schließlich über ein reines Rot (z. B. Kurve *d, e*) in das unter Standardbedingungen erhaltene Purpurrot (z. B. Kurve *f*) überzugehen. Wie man sieht, entsprechen die Änderungen des Farbtones ganz denjenigen, welche bei den Versuchen mit konstanter Ag(DDTC)-Menge und wechselnden AsH₃-Mengen beobachtet worden waren.

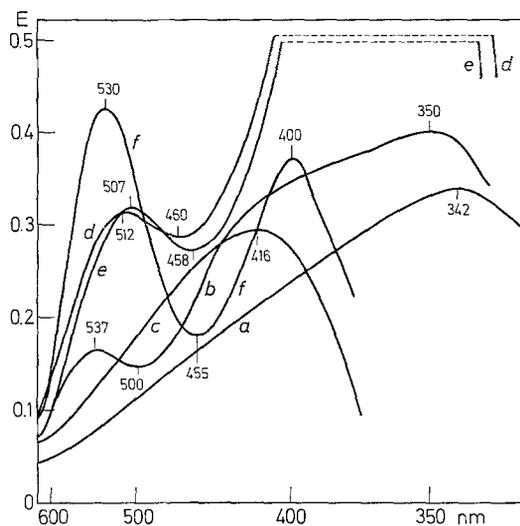


Abb. 1. Absorptionsspektren von Ag(DDTC)-Lösungen nach Durchleiten von Arsen als AsH₃. Lösungsmittel Pyridin, Volumen stets 10,0 ml, As-Menge stets 19,8 µg. Wechselnde Ag(DDTC)-Gehalte. *a* 200 µg Ag(DDTC), Molverhältnis 3 Ag:1 As; *b* 400 µg Ag(DDTC), Molverhältnis 5,9 Ag:1 As; *c* 3000 µg Ag(DDTC), Molverhältnis 44 Ag:1 As; *d* 4000 µg Ag(DDTC), Molverhältnis 60 Ag:1 As; *e* 5000 µg Ag(DDTC), Molverhältnis 73 Ag:1 As; *f* 25000 µg Ag(DDTC), Molverhältnis 370 Ag:1 As. Gemessen wurde jeweils gegen Pyridin mit gleichem Ag(DDTC)-Gehalt

Diese Versuche brachten nicht die gewünschte Aufklärung der eingangs gestellten Fragen, doch haben sie ein für das praktische Arbeiten wichtiges Ergebnis, daß nämlich ein relativ großer Überschuß an Ag(DDTC) über eine stöchiometrisch erforderliche Menge notwendig ist, wenn nicht die Charakteristik des Absorptionsspektrums sich mit der Menge des einwirkenden AsH₃ beträchtlich ändern soll. Wie besondere Versuche mit 20 µg As als AsH₃ zeigten, werden mit Lösungen von 20–50 mg Ag(DDTC) in 10 ml Pyridin qualitativ die gleichen Absorptionsspektren erhalten, die gemessenen Extinktionen nehmen allerdings mit der Zunahme an gelöstem Ag(DDTC) um ein Geringes zu. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob für die Charakteristik des Absorptionsspektrums das *Molverhältnis* zwischen reagierendem AsH₃ und ein-

gesetztem Ag(DDTC) in der gesamten Absorptionsflüssigkeit entscheidend ist oder aber die *Konzentration* an Ag(DDTC) am Orte der Absorption des AsH₃.

AsH₃ wird von der Absorptionsflüssigkeit sehr rasch aus dem Trägergas absorbiert. Man erkennt das leicht daran, daß unter Standardbedingungen die Rotfärbung in unmittelbarer Nähe der Öffnung des Gaseinleitungsrohres auftritt und auch bei größeren Volumina an Absorptionsflüssigkeit auf einen kleinen Volumenanteil beschränkt bleibt, wenn man eine Durchmischung der Lösung verhindert. Wir führten nun Versuche durch, bei denen wir zunächst AsH₃ von kleinen Volumina von Ag(DDTC)-Lösungen in Pyridin absorbieren ließen und diese Lösungen nun mit reinem Pyridin bzw. mit Ag(DDTC)-Lösungen in Pyridin versetzten.

Bei Einwirkung von 19,8 µg As als AsH₃ auf eine Lösung von 5000 µg Ag(DDTC) in 2,0 ml Pyridin wurde eine purpurrote Lösung erhalten. Bei diesem Versuch war die Konzentration an Ag(DDTC) die gleiche wie bei dem Versuch, bei dem Kurve *f* von Abb. 1 erhalten wurde. Das Molverhältnis Ag:As war jedoch 73:1 wie bei dem Versuch, bei dem Kurve *e* von Abb. 1 erhalten wurde. Nach Verdünnen dieser 2,0 ml mit reinem Pyridin auf 10,0 ml war das Absorptionsspektrum dieser Lösung mit Kurve *f* von Abb. 1 praktisch identisch. Für die Charakteristik des Absorptionsspektrums ist also die Konzentration an Ag(DDTC) am Orte der Absorption entscheidend. Ferner ist bemerkenswert, daß die am Orte der Absorption einmal gebildete „rote Substanz“ sich beim Verdünnen nicht oder nur sehr langsam verändert.

Wir prüften nun, wie sich durch Einwirkung von AsH₃ auf Ag(DDTC)-Lösungen in Pyridin entstandene gelbe Lösungen (z. B. Kurve *a* von Abb. 1) verhalten, wenn nach dem Einleiten von AsH₃ die Ag(DDTC)-Konzentration erhöht wird. Hierzu gingen wir von einer gelben Lösung aus, welche durch Einleiten einer 44 µg As entsprechenden AsH₃-Menge in 11,0 ml Pyridin erhalten worden war, in welchen 440 µg Ag(DDTC) gelöst waren (Molverh. Ag:As = 2,9:1). Jeweils 2,0 ml dieser Lösung wurden mit 8,0 ml Pyridin versetzt, in denen unterschiedliche Mengen an Ag(DDTC) gelöst waren. Es wurden so Molverhältnisse Ag:As wie 6:1, 43:1, 65:1 und 365:1 erhalten. Eine spontane Farbänderung trat in keinem Fall auf, doch änderte sich der Farbton der Lösungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dabei bildeten sich, ausgehend von einem Absorptionsspektrum, wie es qualitativ durch Kurve *a* von Abb. 1 gekennzeichnet ist, in allen Fällen jeweils ein Absorptionsmaximum nahe 540 nm und ein Minimum nahe 490 nm (entsprechend etwa Kurve *c* von Abb. 1). Dies geschah am raschesten beim Molverhältnis 6:1 (erkennbar nach etwa 30 min), am langsamsten beim höchsten Ag(DDTC)-Zusatz (erkennbar nach etwa 19 h). Dabei nahm die Größe der Extinktionen bei allen Lösungen laufend ab.

Aus allen bislang erwähnten Versuchsergebnissen lassen sich keine sicheren Aussagen über die „rote Substanz“ und die Stöchiometrie der zu diesem Produkt führenden Reaktion herleiten. Mit größtem Vorbehalt könnte man allenfalls an ein Reagieren von 1 Mol AsH_3 mit einer in der Nähe von 6 liegenden Molzahl an $\text{Ag}(\text{DDTC})$ denken; weil bei einem entsprechenden Molverhältnis — wie eben ausgeführt — die gelbe Lösung am raschesten einen Rot-Ton annimmt, und weil — wie sich aus den Versuchsreihen B und C ergeben hatte — bei Molverhältnissen $\text{Ag}:\text{As}$ zwischen 5:1 und 10:1 rötlichgefärbte Lösungen erhalten wurden, während bei kleineren und bei wenig größeren Molverhältnissen die Lösungen gelb werden.

Wenn auch hier die Mol-Ratio-Methode oder das Verfahren von JOB, das selbst bei relativ stark dissoziierten Verbindungen noch bei entsprechender mathematischer Behandlung der Meßwerte zu eindeutigen Aussagen führt [1], versagten, so kann doch das Auftreten eines qualitativ und quantitativ reproduzierbaren Absorptionsspektrums, bei dem die Extinktionen dem Beerschen Gesetz mindestens bei As-Mengen zwischen 4 und $40\ \mu\text{g}$ unter Standardbedingungen gehorchen, wohl nur durch das Entstehen einer definierten chemischen Substanz im Verlaufe einer stöchiometrisch ablaufenden Reaktion erklärt werden. Wir versuchten deshalb diese „rote Substanz“ zunächst vom überschüssigen $\text{Ag}(\text{DDTC})$ zu trennen. Dies sollte möglich sein, weil die Umlagerung „rote Substanz“ in „gelbe Substanz“, wie oben beschrieben, nur recht langsam erfolgt.

Für diese Trennung sollte die *Dünnschicht-Chromatographie* geeignet sein. Wir arbeiteten durchweg nach der „Sandwich“-Methode [9]. Zur Beschichtung der Platten verwendeten wir Kieselgur, Aluminiumoxid und Kieselgel verschiedener Qualitäten. Zusätze von UV-Indicatoren zu den Sorptionsmitteln brachten für die Lokalisierung und Identifizierung der bei der dünn-schicht-chromatographischen Auftrennung erhaltenen Flecken keinerlei Vorteile, weshalb nach Vorversuchen auf deren Verwendung verzichtet wurde. Eine gute Trennung zwischen „roter Substanz“ und überschüssigem $\text{Ag}(\text{DDTC})$ erzielten wir an mit Kieselgel beschichteten Platten.

Bei Auftrennungsversuchen an Kieselgel H nach STAHL (Fa. Merck) bildete sich zusätzlich zu einem roten Fleck, von welchem anzunehmen war, daß es sich um die gesuchte Substanz handelte, und einem gelben Fleck, bei welchem es sich um das überschüssige $\text{Ag}(\text{DDTC})$ handeln mußte, noch ein schwarzbrauner Fleck, dessen Herkunft zunächst unklar war. Eine nähere Prüfung zeigte, daß es sich um $\text{Fe}(\text{DDTC})_3$ handelte. Diese Verbindung mußte sich aus dem als Verunreinigung im Kieselgel enthaltenden Eisen gebildet haben, wofür der Gehalt von der Lieferfirma mit $\leq 0,03\%$ angegeben wird. Wir reinigten deshalb das Handelsprodukt wiederholt in der von SEILER [8] angegebenen Weise,

wodurch der noch verbleibende Eisengehalt auf einen nicht mehr störenden Betrag gesenkt wurde. Dabei hatte das Produkt allerdings seine Haftfestigkeit verloren, weswegen ein Zusatz von Stärke zum gereinigten Kieselgel notwendig wurde. Dieses Gemisch wurde mit Wasser aufgeschlämmt. Nach der Beschichtung und dem Antrocknen wurden die Platten bei 120°C aktiviert. Als Fließmittel erwiesen sich Methanol, Pyridin sowie Gemische aus Methanol und Chloroform und Gemische aus Pyridin und Chloroform als geeignet.

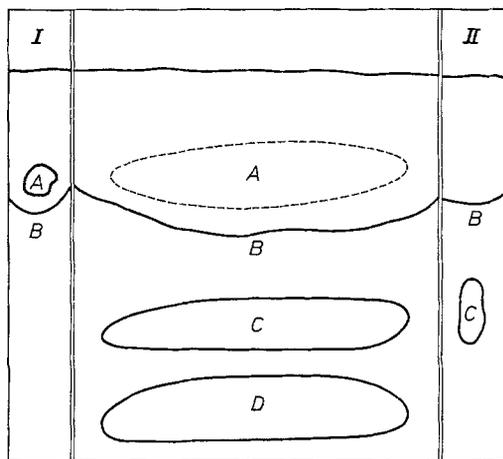


Abb. 2. Dünnschicht-chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte aus der Einwirkung von AsH_3 auf $\text{Ag}(\text{DDTC})$ -Lösung. Zone I. $\text{As}(\text{DDTC})_3$ Bezeichnung A. Zone II. $\text{Ag}(\text{DDTC})$, Bezeichnung C. Mittelzone: Rote Lösung, erhalten durch Einleiten von 80 μg As als AsH_3 in 10,0 ml CHCl_3 , enthaltend 25,0 mg $\text{Ag}(\text{DDTC})$ + 16,5 mg l-Ephedrin. Aufgetragen wurden 2,5 ml „Rote Substanz“, Bezeichnung D; $\text{Ag}(\text{DDTC})$, Bezeichnung C; $\text{As}(\text{DDTC})_3$, Bezeichnung A; in allen Zonen $\text{Fe}(\text{DDTC})_3$, Bezeichnung B

Wir chromatographierten sowohl Lösungen der „roten Substanz“, welche durch Einleiten von bis zu 50 μg As als AsH_3 in 10 ml einer 25,0 mg $\text{Ag}(\text{DDTC})$ enthaltenden Pyridinlösung erhalten wurden, als auch solche Lösungen, bei denen das $\text{Ag}(\text{DDTC})$ in CHCl_3 unter Zusatz von l-Ephedrin gelöst worden war [3]. Qualitativ ergaben sich dabei völlig gleichartige Ergebnisse. Aus diesem Grunde genügt es, wenn schematisch das Aussehen nur einer dünn-schicht-chromatographischen Platte nach dem Entwickeln in Abb. 2 wiedergegeben wird. Die Bedingungen, unter welchen hierfür gearbeitet worden war, waren die folgenden:

20 × 20 cm-Platte, Sandwichtechnik, Beschichtung 1 mm.

Beschichtungsvorschrift. 100 g Kieselgel H nach STAHL (Fa. Merck), gereinigt nach SEILER [8], eisenarm + 13 g lösliche Stärke + 210 ml Wasser; nach dem Be-

schichten 1 h an der Luft antrocknen lassen, über Nacht bei 120°C im Trockenschrank aktivieren.

Fließmittel. Methanol/Chloroform = 1:8.

Laufstrecke 15 cm, *Laufzeit* ca. 30 min.

Von der Sorptionsschicht wurden links und rechts je eine Zone von ca. 2,5 cm Breite durch Abschaben eines schmalen Streifens des Sorptionsmittels abgetrennt. In der linken Zone I wurde punktförmig eine Lösung von $\text{As}(\text{DDTC})_3$ in Chloroform aufgetragen. In der rechten Zone II wurde punktförmig etwas Absorptionslösung [25,0 mg $\text{Ag}(\text{DDTC}) + 16,5$ mg l-Ephedrin in 10,0 ml CHCl_3] aufgetragen. In der mittleren Hauptzone wurden 2,5 ml der zu trennenden roten Reaktionslösung, die durch Einwirkung von 80 μg As als AsH_3 auf 10,0 ml der oben gekennzeichneten Absorptionslösung erhalten worden war, strichförmig mit einer Haarpipette aufgetragen.

Nach dem Entwickeln und anschließendem Trocknen der Platte an der Luft wurde die mittlere Hauptzone abgedeckt. Die Randzonen I und II wurden dann mit einer Lösung von 5 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser, welche durch Zusatz von etwas Soda alkalisch gemacht und dann mit so viel NH_4Cl versetzt worden war, daß sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder vollständig löste, besprüht. Dabei bildete sich aus $\text{As}(\text{DDTC})_3$ und $\text{Ag}(\text{DDTC})$ unter Austausch des As bzw. Ag gegen Cu das braun gefärbte $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$, das wegen seiner großen Farbintensität (der mol. dek. Extinktionskoeffizient beim Absorptionsmaximum des $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ 436 nm beträgt $13000 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2]) auch in recht kleinen Mengen noch erkannt werden kann.

Nach dem Anfärben mit Kupferlösung erschien in Zone I der mit A bezeichnete Fleck des $\text{As}(\text{DDTC})_3$. Unter diesem Fleck und ebenso an den entsprechenden Stellen der Zone II und der mittleren Hauptzone trat eine schwache dunkle Linie auf. Aufgrund der nicht zu beschreibenden Versuche zur dünnschicht-chromatographischen Trennung an ungereinigtem Kieselgel H nach STAHL, bei welchen eine entsprechende kräftigere schwarze Linie aufgetreten war, welche von dem bereits erwähnten $\text{Fe}(\text{DDTC})_3$ herrührte, das sich aus dem im Sorptionsmittel enthaltenen Eisen gebildet hatte, kann als sicher angenommen werden, daß es sich auch hier um $\text{Fe}(\text{DDTC})_3$ handelte, das bei dem gereinigten Sorptionsmaterial nur in eben noch erkennbarer Menge auftrat.

In Zone II trat vor dem Anfärben ein gelber, nach dem Besprühen schwarz-brauner, etwas langgezogener Fleck C auf, den Ort des $\text{Ag}(\text{DDTC})$ kennzeichnend.

In der mittleren Hauptzone war vor dem Besprühen mit Kupferlösung im Bereich C ein gelber Streifen zu erkennen, herrühend vom überschüssigen $\text{Ag}(\text{DDTC})$ der Absorptionslösung. Unterhalb dieses Streifens sah man einen braunen Streifen D. Hier handelte es sich um die „rote Substanz“,

welche sich während der Entwicklung des Chromatogrammes zunächst mit roter Farbe an diese Stelle bewegte. Dabei verfärbte sich der wandernde rote Fleck, von unten beginnend, allmählich nach Braun. Oberhalb der schwachen dunklen Linie B war zunächst nichts zu erkennen. Nach dem Besprühen auch der mittleren Hauptzone mit Kupferlösung trat jedoch in Höhe des Fleckens A von Zone I ein schwach braungefärbter Streifen auf, von dem wegen des gleichen R_f -Wertes angenommen werden muß, daß es sich um $\text{As}(\text{DDTC})_3$ handelt.

Das in der Absorptionslösung enthalten gewesene l-Ephedrin wandert nur wenig über die Startlinie hinaus. Es bleibt unterhalb des Streifens C. Dies wurde in anderen Versuchen nachgewiesen, wobei das l-Ephedrin nach WALDI [11] durch Besprühen der trockenen Platte mit 2,7-Dichlorfluorescein und Beleuchten mit der Fluoreszenzlampe lokalisiert wurde. Eine qualitative Prüfung des von der „roten Substanz“ herrührenden braunen Fleckens hatte die Anwesenheit von Silber ergeben. Das überschüssige $\text{Ag}(\text{DDTC})$ war hiervon einwandfrei abgetrennt worden. Da die Menge an As, welche als AsH_3 durch die zu chromatographierende Lösung hindurchgeleitet worden war, ohnehin vom Versuchsansatz her bekannt ist, sollte nach Bestimmung des Silbers in dem Flecken der „roten Substanz“ ohne weiteres das Molverhältnis angegeben werden können, in welchem $\text{Ag}(\text{DDTC})$ und AsH_3 sich miteinander umsetzen.

Um eine nicht zu kleine As-Menge einsetzen zu müssen, arbeiteten wir bei der chromatographischen Trennung mit einer 2 mm starken Schicht des Sorptionsmittels (Zusammensetzung siehe Bemerkungen zu Abb.2) und einem Plattenformat von 40×20 cm. Es wurden 10,0 ml einer rotgefärbten Absorptionslösung aufgetragen, welche durch Einleiten von $50 \mu\text{g}$ As als AsH_3 in eine Lösung von 25,0 mg $\text{Ag}(\text{DDTC})$ in 10,0 ml Pyridin erhalten worden war. Als Fließmittel diente ein Gemisch aus Pyridin und Chloroform (1:1). Nach dem Entwickeln wurde die rotbraune Zone mit einem Zonenkollektor von der Platte entfernt. Das erhaltene rotbraune Pulver wurde mit konz. Salpetersäure behandelt und der rein weiße Rückstand abfiltriert. Der Silbergehalt des Filtrates wurde photometrisch bestimmt, als Mittelwert aus 3 Bestimmungen an aliquoten Anteilen des Filtrates ergab sich eine Menge von $434 \mu\text{g}$ As in dem braunroten Fleck.

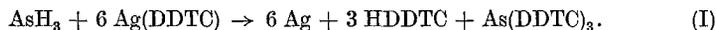
Zur Bestimmung des Ag wurde ein bisher wohl nicht beschriebenes, für das Arbeiten mit reinen Ag-Lösungen aber gut geeignetes und recht bequemes Verfahren benutzt. Es beruht darauf, daß beim Schütteln von Lösungen des $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ in einem organischen Lösungsmittel mit wäßriger Ag-Lösung geeigneten pH-Wertes ein Kationenaustausch stattfindet derart, daß ein stöchiometrischer und praktisch vollständiger Austausch zwischem dem Ni und dem Ag erfolgt [4]. Da die Extinktion des $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 700 nm größer ist als die äquivalenter $\text{Ag}(\text{DDTC})$ -Lösungen [2], ergibt sich eine der vorhandenen Ag-Menge proportionale Abnahme der Extinktion. Der Extinktionskoeffizient von $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ -Lösungen in CCl_4 hat im Wellen-

längenbereich zwischen 300 und 700 nm Werte, welche zwischen 34200 und einigen $100 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ betragen [2]. Hieraus ergibt sich, daß die zu bestimmende Ag-Menge in weiten Grenzen variiert werden kann dadurch, daß man mit $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ -Lösungen unterschiedlichen Gehaltes arbeitet und je nach deren Konzentration die zur Messung geeignete Wellenlänge auswählt. Wir arbeiteten mit jeweils $40,0 \mu\text{g Ni}$ als $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ in 10 ml CCl_4 und konnten damit Ag-Mengen bis etwa $140 \mu\text{g}$ bestimmen; gemessen wurde bei 390 nm in $1,0 \text{ cm}$ -Küvetten.

Aus dem gefundenen Mengenverhältnis $50,0 \mu\text{g As}$ (entsprechend $0,667 \mu\text{Mol}$) und $434 \mu\text{g Ag}$ (entsprechend $4,02 \mu\text{Mol}$) ergibt sich, daß das stöchiometrische Verhältnis, in welchem $\text{Ag}(\text{DDTC})$ und AsH_3 miteinander reagiert haben, $1:6$ ist.

Wie in den Bemerkungen zu Abb.2 gesagt wurde, war dort in der mittleren Hauptzone nach Besprühen mit Kupferlösung ein Streifen gefunden worden, von welchem angenommen wurde, daß es sich um $\text{As}(\text{DDTC})_3$ handelte. Hierfür sprachen a) gleicher R_f -Wert wie $\text{As}(\text{DDTC})_3$, b) Braunfärbung der Substanz bei Reaktion mit Kupferlösung, wodurch das Vorhandensein eines Dithiocarbamidats erwiesen wurde. Eine qualitative Prüfung entsprechender Bereiche dünn-schicht-chromatographischer Platten auf Arsen fiel positiv aus. Somit war auch die Entstehung von $\text{As}(\text{DDTC})_3$ (eine andere Verbindung zwischen Arsen und Diäthylthiocarbamidsäure ist nicht bekannt) im Verlaufe der Reaktion eindeutig nachgewiesen.

Nach diesen Ergebnissen hätte man für die Umsetzung zwischen $\text{Ag}(\text{DDTC})$ und AsH_3 folgende Umsetzungsgleichung zu formulieren:



Danach sollte die „rote Substanz“, welche beim Einleiten von AsH_3 in Lösungen von $\text{Ag}(\text{DDTC})$ entsteht, kolloides Silber sein.

Die wechselnden Färbungen, von welchen bei den Versuchen mit unterschiedlichen Molverhältnissen $\text{Ag}(\text{DDTC}):\text{AsH}_3$ die Rede war, und die recht unterschiedlichen Charakteristica der Absorptionsspektren (siehe Abb.1) der Absorptionlösungen nach dem Durchleiten von AsH_3 je nach den Konzentrations- und Mengenverhältnissen erklären sich dann durch unterschiedliche Teilchengröße des kolloiden Silbers. Auch die mehrfach beobachteten, nicht nur quantitativen, sondern auch qualitativen Veränderungen der Absorptionsspektren finden durch Teilchengröße-Änderungen ihre zwanglose Erklärung.

Wenn auch keine Beobachtung gemacht wurde, die mit der Aussage: die „rote Substanz ist ein Silberkolloid“, nicht in Einklang zu bringen war, so mußte doch die kolloide Natur der roten Substanz bewiesen werden. Wir glaubten dies am einfachsten durch Sedimentationsversuche mit einer Ultrazentrifuge prüfen zu können.

Jeweils 10,0 ml einer Lösung von 25,0 mg Ag(DDTC) in Pyridin, in welche a) 50 μg AsH_3 bzw. b) 100 μg AsH_3 unter Standardbedingungen eingeleitet worden waren, wurden in einer Ultrazentrifuge bei 0°C während 5 h mit 50 000 Umdrehungen/min (entsprechend 120 000 g) zentrifugiert. Nach Beendigung des Zentrifugierens wurden in Abständen von 5, 10, 15, 20, 25 mm usw. von der Oberfläche der zentrifugierten Lösung jeweils 0,3 ml entnommen (eine Eintauchtiefe der Kanülenöffnung von 5 mm entsprach ziemlich genau einem Volumen von 1,0 ml Lösung über der Kanülenöffnung). Die entnommenen Proben wurden mit Pyridin auf 3,0 ml aufgefüllt und in 1,0 cm-Küvetten bei 520 nm gegen reines Pyridin gemessen.

Die so erhaltenen Extinktionen sind in Abb.3 dargestellt. Die Kurven lassen erkennen, daß eine Sedimentation der „roten Substanz“ stattgefunden hat, daß also an ihrer kolloiden Natur kein Zweifel sein kann. Ferner zeigt ein Vergleich des Verlaufes der beiden Kurven, daß bei dem Versuch mit 100 μg AsH_3 der Anteil an kleineren Partikeln geringer ist als

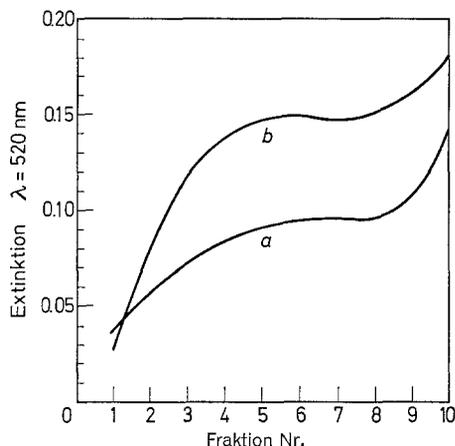
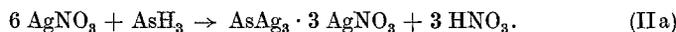


Abb. 3. Sedimentationskurven roter Lösungen, erhalten durch Einleiten von a) 50 μg AsH_3 , b) 100 μg AsH_3 in 10 ml Pyridin, enthaltend 25,0 mg Ag(DDTC). Ultrazentrifuge der Fa. Beckman. Zentrifugierdauer 5 h, 50 000 U/min = 120 000 g, 0°C

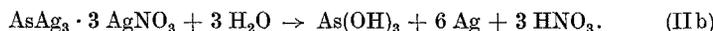
bei dem Versuch mit 50 μg AsH_3 . Dies stimmt vollkommen mit der mehrfach beobachteten Erscheinung überein, daß beim Einleiten einer zu großen Menge an AsH_3 in ein bestimmtes Volumen einer Ag(DDTC)-Lösung bestimmter Konzentration nach dem Auftreten der Rotfärbung zunächst Mißfärbungen, schließlich aber braune bis schwärzliche Niederschläge beobachtet werden, was ja schließlich auch besagt, daß die Teilchengröße des Sols bei Überschreiten einer bestimmten AsH_3 -Menge erkennbar zunimmt.

Überführungsversuche zeigten, daß die „rote Substanz“ unter Einfluß einer angelegten Spannung zur Kathode wanderte. Das Sol ist also positiv geladen.

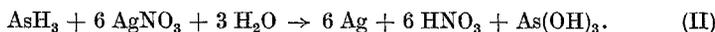
Wie eingangs gesagt, waren VAŠÁK u. ŠEDIVĚC [10] bei ihren Versuchen von der seit langem bekannten Gutzeit-Reaktion ausgegangen. Natürlich ist diese Reaktion hinsichtlich ihres Verlaufes schon vor langer Zeit untersucht worden. Bekanntlich bildet sich bei der Gutzeitschen Reaktion, der Einwirkung von AsH_3 auf angefeuchtetes festes AgNO_3 , eine gelbe Verbindung. POLECK u. THÜMMEL [6] konnten diese gelbe Substanz zwar in reiner Form nicht isolieren, doch glauben sie, der gelben Substanz die Formel $\text{AsAg}_3 \cdot 3 \text{AgNO}_3$ geben zu sollen. Die zu dieser Verbindung führende Reaktionsgleichung würde dann lauten:



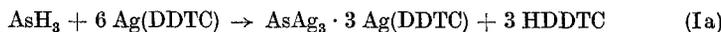
In einer wäßrigen Lösung, welche an AgNO_3 nicht gesättigt ist, zerfällt diese gelbe Verbindung rasch unter Abscheidung von elementarem Silber. POLECK u. THÜMMEL [6] sowie RECKLEBEN, LOCKEMANN u. ECKARDT [7] geben hierfür die folgende Reaktionsgleichung an:



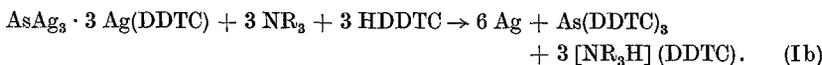
Faßt man die Gln. (IIa) und (IIb) zu einer Bruttogleichung zusammen, so erhält man einen Ausdruck, der der Gl. (I) analog ist, nämlich



Es erscheint nicht abwegig, auch für die Umsetzung zwischen AsH_3 und $\text{Ag}(\text{DDTC})$ mindestens 2 Stufen anzunehmen, zunächst



und dann:



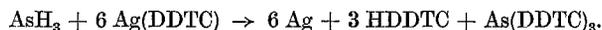
Für eine solche Annahme spricht die Tatsache, daß zur Erzielung eines roten Sols von kolloidem Silber auf alle Fälle eine Base anwesend sein muß. Fehlt diese, wie z.B. bei der Verwendung von Lösungen von $\text{Ag}(\text{DDTC})$ in reinem CHCl_3 , so tritt, wie schon VAŠÁK u. ŠEDIVĚC [10] fanden, nur eine Orange-Färbung auf, was einer Reaktion nach (Ia) entsprechen könnte. Schüttelt man eine solche Lösung mit wäßriger Lauge, so wird sie rot, was ebenfalls schon VAŠÁK u. ŠEDIVĚC bekannt war; auch durch nachträglichen Zusatz einer organischen Base zu einer Lösung von $\text{Ag}(\text{DDTC})$ in CHCl_3 , durch welche AsH_3 geleitet worden war, kann man die Rotfärbung hervorrufen. Dies würde dann einem Umsatz nach (Ib) entsprechen.

Es sei betont, daß nur die Gleichung für die Gesamtreaktion (I) als bewiesen angesehen werden kann, während die Aufteilung dieser Reaktion in die Stufen (Ia) und (Ib) rein hypothetischen Charakter hat und

nur aus der Analogie zu (IIa) und (IIb) wahrscheinlich gemacht werden kann. Für die tatsächliche Existenz einer Verbindung $\text{AsAg}_3 \cdot 3 \text{Ag(DDTC)}$ fehlen jegliche Beweise.

Zusammenfassung

AsH_3 und Ag-Diäthylthiocarbamidat [Ag(DDTC)] in Pyridin wurden in verschiedenen molaren Verhältnissen miteinander zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich, daß die Absorptionsspektren dieser Lösungen je nach den Versuchsbedingungen verschieden sind, und daß bei quantitativen Arsenbestimmungen nach diesem Verfahren wenigstens 20 mg Ag(DDTC) in 10 ml Pyridin gelöst werden müssen. Unter Standardbedingungen durch Einleiten von AsH_3 rotgefärbte Lösungen wurden dünnschicht-chromatographisch untersucht. Dabei ließ sich die „rote Substanz“ von überschüssigem Ag(DDTC) abtrennen. Es wurde ferner die Bildung von As(DDTC)_3 nachgewiesen. Als Reaktionsgleichung wird vorgeschlagen:



Die kolloide Natur der „roten Substanz“ wurde durch das Verhalten der Lösungen in der Ultrazentrifuge bestätigt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Sachbeihilfen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

1. ASMUS, E.: diese Z. **183**, 321, 401 (1961).
2. BODE, H.: diese Z. **144**, 165 (1955).
3. —, u. K. HACHMANN: diese Z. **229**, 261 (1967).
4. —, u. K.-J. TUSCHE: diese Z. **157**, 414 (1957).
5. GUTZEIT, H. W.: Pharm. Z. **24**, 236 (1879).
6. POLECK, T., u. K. THÜMMEL: Ber. Deut. Chem. Ges. **16**, 2435 (1883); vgl. diese Z. **30**, 114 (1891).
7. RECKLEBEN, H., G. LOCKEMANN u. A. ECKARDT: diese Z. **46**, 671 (1907).
8. SEILER, H.- Helv. Chim. Acta **43**, 1939 (1960).
9. Sonderdruck der Fa. CAMAC, Muttenz, Schweiz.
10. VAŠÁK, V., u. V. ŠEDIVEC: Chem. Listy **46**, 341 (1952). — Collection Czech. Chem. Commun. **18**, 64 (1953); vgl. diese Z. **139**, 218 (1953).
11. WALDI, D.: In E. STAHL: Dünnschicht-Chromatographie, S. 287 ff. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1962.

Prof. Dr. HELMUT BODE

3 Hannover-Kirchrode, St. Ingbert-Weg 5