Für die Bestimmung der Drehwerte stärker ins Gewicht fallende Abweichungen von der Norm, die durch den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel bedingt sind, wurden auch bei anderen Aminosäuren, z. B. bei Tyrosin und Leucin, gefunden.

Dr. R. MAURENBRECHER, München, Friedrichstr. 18.

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

Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse.

II. Mitteilung*.

Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung.

1. Teil.

Von
HELMUT BODE.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. Mai 1954.)

Seit den ersten Veröffentlichungen von DELÉPINE[10, 11] über die Brauchbarkeit des Diäthyldithiocarbaminates** für analytische Zwecke haben eine größere Anzahl von Autoren dieses Reagens sowie auch andere disubstituierte Dithiocarbaminate bei quantitativen und auch qualitativen Arbeiten benutzt. Eine Übersicht hierüber gibt WELCHER[37]. Weitere Veröffentlichungen, die sich mit diesem Gegenstand befassen, sind in neuester Zeit erschienen[6, 7, 12, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 36]. Der überwiegende Teil dieser Arbeiten ist in der Anlage auf einen speziellen Analysenzweck zugeschnitten. Das Verhalten von Elementen, die nicht bestimmt werden sollen, ist deshalb gewöhnlich nur dann angegeben, wenn sie unter den Bedingungen der jeweils mitgeteilten Arbeitsvorschrift stören und in den Materialien, auf deren Untersuchung die Verfahren abgestimmt sind, in merklichen Mengen vorkommen. Soweit Arbeiten umfassenderen Charakters veröffentlicht wurden[5, 18, 23], enthalten sie nur qualitative oder höchstens halbquantitative Angaben, die im übrigen nicht ohne Widersprüche sind.

Die verbreitete Anwendung, welche die disubstituierten Dithiocarbaminate in der praktischen Analyse gefunden haben, ließ es zweckmäßig erscheinen, systematische quantitative Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Elemente zu diesen Reagenzien durchzuführen,

* I. Mitt. vgl. BODE, H.[2].

** Im folgenden als DDTC bezeichnet.

da erst dann die zahlreichen analytischen Möglichkeiten, die DDTC bietet, voll ausgeschöpft werden können, wenn für alle Elemente vergleichbare und exakte Unterlagen vorhanden sind.

Die vorliegenden Versuche wurden unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt: 1. im Hinblick auf eine mögliche quantitative Bestimmung des betreffenden Elementes; 2. im Hinblick auf die Verwendbarkeit des Reagenses zu quantitativen Trennungen. Für den ersten Zweck kamen vorzugsweise photometrische Methoden in Betracht, da sich die Untersuchungen auf Arbeiten mit kleinen Mengen von Elementen beschränken sollten. Es wurden die Absorptionsspektren der Lösungen von Metall-DDTC-Verbindungen in CCl_4 aufgenommen und auf ihre Eignung zu quantitativen Messungen untersucht. Ferner wurde die Möglichkeit geprüft, ob sich die Messung der bei Reagenszusatz zu einer Lösung der verschiedenen Elemente auftretenden Trübung zu quantitativen Bestimmungen eignet. Im Hinblick auf die Verwendbarkeit des Reagenses zu quantitativen Trennungen wurde besonders der Einfluß des p_H-Wertes und der Anwesenheit von Komplexbildnern wie KCN oder Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) auf die Extrahierbarkeit und die Fällbarkeit der verschiedenen Elemente studiert.

Reagenzien und Apparaturen. Es wurden die gleichen Reagenzien und Apparaturen benutzt, wie sie in der 1. Mitteilung über die Anwendbarkeit von DDTC in der Analyse beschrieben wurden[2].

Metallsalzlösungen. Sie wurden durch Auflösen reiner Metalle oder als Wägeform geeigneter Verbindungen hergestellt. Durchweg wurden p. a.-Präparate des Handels ohne weitere Reinigung verwendet. Substanzen, die nicht in ausreichender Reinheit zur Verfügung standen, wurden vorher besonders gereinigt. Je 100 ml dieser Lösungen wurden 2,0 g Weinsäure bzw. NH_4Cl zugesetzt, um die Bildung schwerlöslicher Niederschläge zu vermeiden, wenn bei den Versuchen die metallsalzhaltigen Lösungen nach Zusatz von Puffersubstanzen auf p_H-Werte zwischen 4 und 11 eingestellt werden sollten. Die Stammlösungen enthielten 500 μg des zu untersuchenden Elementes je Milliliter und wurden bei Bedarf entsprechend verdünnt.

Pufferlösungen. Es wurden die von SÖRENSEN und CLARK angegebenen Puffergemische verwendet, und zwar für p_H 4—6 Citratpuffer, für p_H 6—8 Phosphatpuffer, für p_H 8—10 Boratpuffer und für p_H 10—11 Glykokollpuffer. Wenn sich bei den Untersuchungen zeigte, daß die genannten Puffersubstanzen irgend einen Einfluß auf die Bildung der gerade untersuchten Metall-DDTC-Verbindung ausübten, wurden Natriumacetat-Essigsäurepuffer oder Gemische von $NaHCO_3$, Na_2CO_3 und NaOH angewandt.

A. Das Aufnehmen der Absorptionsspektren.

1. Elemente, die sich mit DDTC und CCl_4 bei p_H-Werten oberhalb 8 extrahieren lassen.

Wie an anderer Stelle mitgeteilt[2], zeigen Lösungen von DDTC unterhalb etwa 390 mμ eine merkliche Lichtabsorption, so daß man bei Messungen in diesem Wellenlängenbereich zweckmäßig unter Bedingungen arbeitet, bei denen das Reagens durch CCl_4 nicht merklich extrahiert wird, was bei p_H-Werten oberhalb 8 der

Fall ist. Da sich gezeigt hatte, daß die mit den verschiedenen Elementen bei DDTC-Zusatz erhaltenen Fällungen sich durchweg glatt in CCl_4 lösen, wurde zunächst bei jedem Element festgestellt, ob es sich bei p_H 9 mit DDTC fällen läßt. Bei denjenigen Elementen, bei denen dies der Fall ist, wurde beim Aufnehmen der Absorptionsspektren folgendermaßen verfahren:

Die mit Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ auf p_H 8,5 eingestellte Lösung, die Weinsäure oder NH_4Cl enthielt, um ein Ausfallen des jeweils untersuchten Elementes als Hydroxyd oder Carbonat zu vermeiden, wurde mit 1 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg DDTC, versetzt und dann mit 10 + 10 + 5 ml CCl_4 in 3 Anteilen extrahiert, wobei jedesmal 2 min geschüttelt wurde. Die aufgetretenen Trübungen lösten sich in allen Fällen glatt in CCl_4. Nach Vereinigen der Extrakte und Auffüllen im 25 ml-Meßkolben wurde zur Beseitigung suspendierter Wassertröpfchen durch ein kleines Papierfilter filtriert und der Extrakt in einer Küvette (d = 5,00 cm) gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung gemessen. Es wurden stets Mengen von 10, 25, 50 und 100 μg des untersuchten Elementes angewandt. Bei solchen Elementen, deren DDTC-Verbindung nur unterhalb 390 mμ merkliche Lichtabsorption zeigt, wurden auch noch Messungen mit 250 und 500 μg durchgeführt. Das Aufnehmen der Absorptionsspektren der Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Te, Tl^{I}, Tl^{III} und Zn bot keine Schwierigkeiten. Die aus den gemessenen Absorptionswerten für jeweils verschiedene Wellenlängen gezeichneten Eichkurven entsprachen bei allen genannten Elementen dem Beer-Lambertschen Gesetz. Bei den DDTC-Verbindungen von Au, Ir, Os, Rh, Ru und Pt, die sich bei dem angegebenen p_H-Wert ebenfalls extrahieren lassen, wurden auf diese Weise stark streuende Ergebnisse erhalten. Hierüber wird im einzelnen später berichtet werden[3].

2. Elemente, die sich mit DDTC und CCl_4 aus schwach sauren Lösungen extrahieren lassen.

Es sind dies die Elemente As, Ga, Nb, Se, Sn und V. Durch die Absorption des unterhalb p_H 8 in mehr oder weniger starkem Maße durch CCl_4 extrahierten DDTC ist die genaue Ermittlung der Absorptionsspektren der DDTC-Verbindungen dieser Elemente erheblich erschwert. Um zu erreichen, daß die Unterschiede in den Mengen des aus Probe- und Blindlösung extrahierten DDTC möglichst gering waren, wurden starke Puffer verwendet und alle Versuchsbedingungen, wie p_H-Wert, Temperatur, Volumina, Schütteldauer- und -intensität, bei den gleichzeitig hergestellten Lösungen soweit als nur irgend erreichbar gleichartig gestaltet. Das zur Bildung der Metall-DDTC-Verbindung verbrauchte Reagens wurde unter der Annahme des Vorliegens einer Verbindung der Zusammensetzung $Me(DDTC)_n$ (n = Wertigkeit des betreffenden Elementes) berechnet und von dem der Blindlösung zugesetzten Reagens abgezogen. Da die Meßwerte bei Wellenlängen unterhalb von 390 mμ um so unsicherer werden müssen, je kleiner der p_H-Wert ist, bei dem die Extraktion durchgeführt wird[2], wurde diese zunächst mit 500 μg des betreffenden Elementes in der oben beschriebenen Weise bei p_H 7,0 durchgeführt und das Absorptionsspektrum des Extraktes gegen eine in analoger Weise gleichzeitig erhaltene Blindlösung gemessen. Dann wurde der p_H-Wert um jeweils 0,2 p_H-Einheiten gesenkt, so lange, bis das gemessene Absorptionsspektrum sich nicht mehr von dem im vorigen Versuch erhaltenen unterschied. Bei dem so ermittelten p_H-Wert wurden dann Messungen mit 10, 25, 50 und 100 μg teils auch mit 250 und 500 μg durchgeführt. Diesen Meßreihen wurden die zur Herstellung einer Eichkurve erforderlichen Werte entnommen. Auch hier erwies sich in allen Fällen das Beer-Lambertsche Gesetz als gültig.

Bei Se, Sn und V lagen die Verhältnisse insofern noch günstig, als deren DDTC-Verbindungen schon bei Wellenlängen von 390 mμ und darüber eine ausreichend

starke Absorption zeigen. Dadurch steht wenigstens ein Teil des Absorptionsspektrums zur Verfügung, der durch mitextrahiertes DDTC nicht verfälscht werden kann. Die Ermittlung des für die quantitative Extraktion noch tragbaren höchsten p_H-Wertes war daher ohne weiteres möglich. Schwieriger lagen die Verhältnisse bei As, dessen DDTC-Verbindung nur unterhalb von 390 mμ merklich absorbiert. Doch wurden auch hier noch brauchbare Ergebnisse erhalten, da es möglich war, bei p_H 6,0 zu arbeiten, wo die Zersetzungsgeschwindigkeit von DDTC noch so gering ist, daß sie bei schnellem Arbeiten kaum ins Gewicht fällt[2]. Für die Absorptionsspektren von Ga-DDTC und Nb-DDTC, deren Absorptionsbanden im wesentlichen im Wellenbereich unterhalb von 350 mμ liegen, ließen sich nur ungefähre Werte erhalten. Hier ist ein Arbeiten bei p_H 5 oder darunter erforderlich. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Reagenses ist hier so groß, daß schon geringe Unterschiede im p_H-Wert von Probe- und Blindlösung und in der Zeitdauer der einzelnen Manipulationen beträchtliche Unterschiede im DDTC-Gehalt der beiden CCl_4-Extrakte ergeben können. Brauchbare Messungen in dem interessierenden Wellenlängengebiet sind dann nicht mehr möglich.

Eine Übersicht über die bei den einzelnen Elementen bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Absorptionswerte gibt Tab. 1 (S. 186). Die Zahlen dieser Tabelle geben an, wieviel Prozent des eingestrahlten Lichtes von der gemessenen Lösung absorbiert werden. In der obersten Zeile der Tabelle ist die jeweils zugehörige Wellenlänge in mμ angegeben. In allen Fällen wurden Lösungen gemessen, die in 25 ml CCl_4 eine Menge an Me-DDTC enthielten, die 100 μg des betreffenden Elementes entsprach. Bei denjenigen Verbindungen, die eine besonders kräftige Absorption zeigen, sind in einer zweiten Zeile die mit 10 μg Metall/25 ml erhaltenen Werte wiedergegeben. Die zu den Messungen benutzten Küvetten hatten eine Schichtdicke von 5,00 cm. Die Eigenabsorption des bei p_H-Werten unterhalb 8 mehr oder weniger stark extrahierten DDTC wurde durch Messen gegen eine Blindlösung weitgehend ausgeschaltet.

B. Ermittlung der p_H-Abhängigkeit der Verteilung der Metall-DDTC-Verbindungen zwischen wäßriger Phase und CCl_4.

Von einer großen Anzahl innerkomplexer Verbindungen organischer Stoffe mit Metall-Ionen ist bekannt, daß ihre Extrahierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln vom p_H-Wert der wäßrigen Lösung in erheblichem Maße beeinflußt wird. Dies gilt z. B. für die Oxychinolate[27], Dithizonate[8, 15, 20] oder Kupferronate[4, 16]. Neben zahlreichen in der Literatur verstreuten Einzelangaben finden sich zusammenfassende Darstellungen und auch Arbeiten, die die Vorgänge bei der Verteilung dieser Verbindungen zwischen wäßriger Phase und organischem Lösungsmittel theoretisch betrachten[16, 20, 33]. Aus diesen Arbeiten und aus Versuchen ist bekannt, daß durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Volumina, Reagenskonzentration) eine Verschiebung des Punktes z. B. 50%iger Extraktion nach höheren oder niederen p_H-Werten hin möglich ist. Nach[20] kann z. B. eine Vergrößerung der Reagenskonzentration auf das 10fache unter Umständen eine Verschiebung des Punktes 50%iger

Tabelle 1. *Lichtabsorption (%) von Metall-DDTC-Verbindungen in CCl_4 gelöst.*

	Wellenlänge in mμ																	
	300	305	310	325	330	348	365	370	380	395	410	428	435	450	460	480	510	540	650
Ag(I)	98	96	94	83	78	54	27	21	14	6	3	2	1	1	—	—	—	—	—
As(III)	100	100	100	98	91	74	59	50	29	8	3	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	95	97	99	82	74	55	43	40	36	36	37	36	36	34	34	34	31	25	16
Bi(III)	98	95	91	85	84	81	85	84	81	73	62	45	38	21	12	3	—	—	—
Cd(II)	96	85	65	28	25	11	4	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co(III)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	96	91	68	56	49	39	20	35
	67	65	72	84	83	71	71	70	65	51	47	27	21						
Cu(II)	100	100	98	81	75	63	59	59	65	88	100	100	100	100	100	98	89	72	45
	64	50	35	16	14	10	9	9	10	23	41	59	61	58	50	35	20		
Fe(III)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	96	93	87	90	87	64
	83	78	75	69	66	65	59	58	56	52	45	37	34	28	24	20			
Hg(II)	63	44	34	21	19	14	9	8	5	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
In(III)	91	90	87	47	31	6	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn(III)	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	96	93	92	89	90	92	95	92	62
	85	76	66	50	47	52	53	50	42	34	28	23	22	20	21	24	26	22	
Ni(II)	100	100	100	100	100	100	96	95	97	99	97	76	75	55	30	18	13	8	6
	76	78	82	93	92	66	27	25	29	38	32	14	13						
Os	100	100	100	98	96	89	84	83	81	77	69	58	57	50	40	25	19	12	2
Pb(II)	96	94	91	71	60	38	24	18	9	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd(II)	100	100	100	100	98	95	81	65	28	13	10	8	8	8	9	6	1	—	—
	90	92	89	44	36	27	16												
Pt	90	79	65	33	35	86	74	56	39	34	32	20	14	5	3	2	1	—	—
Sb(III)	100	100	99	95	89	73	65	62	50	25	9	3	2	1	—	—	—	—	—
Se(IV)	100	100	100	99	98	86	54	45	31	20	16	11	10	7	5	3	—	—	—
Sn(IV)	100	100	99	92	90	76	62	58	50	44	41	37	35	30	26	18	9	4	—
Te(IV)	100	100	100	100	100	100	98	97	90	72	66	68	67	55	44	21	3	—	—
	83	79	74	58	52	41	33	31	20	12	10	11							
Tl(I)	87	82	73	46	38	17	8	6	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tl(III)	79	77	77	82	81	67	44	38	30	22	22	24	23	18	14	6	—	—	—
V(V)	100	100	100	100	100	100	100	99	98	97	95	90	86	75	64	39	14	4	2
Zn(II)	94	72	59	36	27	6	2	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Anmerkung: Die für die Elemente As, Se, Sn und V angegebenen Werte sind im Wellenlängenbereich 300—370 mμ möglicherweise nicht ganz exakt, doch dürften die Fehler kaum mehr als 5% betragen.

Da sich die Elemente Au, Pt und Os als DDTC-Verbindungen nicht quantitativ extrahieren lassen, dürften sämtliche angegebenen Werte etwas zu niedrig liegen.

Eine ausführliche Wiedergabe der Absorptionsspektren erfolgt in der als [3] zitierten Arbeit.

Extraktion um eine Einheit nach höheren p_H-Werten zu bewirken. Aus diesem Grunde wurde darauf geachtet, daß die Versuche mit allen Elementen unter exakt definierten und vergleichbaren Bedingungen durch geführt wurden, die so gewählt waren, daß sie analytisch sinnvoll schienen.

Über den Einfluß des p_H-Wertes auf die Verbindungsbildung des DDTC mit Metallen liegen eine Reihe von Arbeiten vor[18, 23, 30]. Die hier gemachten Angaben beziehen sich jedoch vornehmlich auf die bei DDTC-Zusatz auftretenden Fällungen und reichen keineswegs aus, um sich über die Leistungsfähigkeit von DDTC bei quantitativen Arbeiten ein vollständiges Bild zu machen. Verstreute Einzelangaben über den Einfluß des p_H-Wertes auf die Extrahierbarkeit der Metall-DDTC-Verbindungen sind wegen der unterschiedlichen Arbeitsweise der einzelnen Autoren nur bedingt miteinander vergleichbar.

In einen 100 ml-Scheidetrichter wurden 25,0 ml CCl_4 und 20,0 ml einer gepufferten wäßrigen Lösung definierten p_H-Wertes gegeben, die 20 mg Weinsäure bzw. NH_4Cl sowie 100 μg des zu untersuchenden Elementes enthielt. Dann wurden 5,0 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg DDTC, zugesetzt und sofort 3 min lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Filtration durch Papierfilter, zur Beseitigung suspendierter Wassertröpfchen, wurde das Absorptionsspektrum dieses Extraktes gegen eine gleichzeitig in analoger Weise erhaltene CCl_4-Blindlösung aufgenommen.

Die bei den einzelnen Versuchen angewandten Lösungen waren jeweils auf die vollen p_H-Werte im p_H-Bereich 4,0—11,0 eingestellt. Unter Verwendung von Eichkurven, die bei den unter A. beschriebenen Versuchen erhalten waren, wurde aus den gemessenen Absorptionswerten ermittelt, wieviel Prozent des betreffenden Elementes bei einmaliger Extraktion unter diesen Versuchsbedingungen vom CCl_4 aufgenommen wird. Bei p_H 4,0 wurden in allen Fällen nur 90—95% der eingesetzten Menge des zu untersuchenden Elementes wiedergefunden, was zweifelsohne in der schnell vor sich gehenden Zersetzung des Reagenses bei diesem p_H-Wert seinen Grund hat. Eine Reihe von Elementen wird aus Lösungen von p_H 5,0—11,0 bei den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen schon bei einmaliger Extraktion praktisch quantitativ extrahiert, bei anderen Elementen existiert ein Übergangsgebiet zwischen dem Bereich praktisch quantitativer Extrahierbarkeit und dem Bereich, in dem sie so gut wie überhaupt nicht vom CCl_4 aufgenommen werden. Tab. 2 (S. 190) gibt eine schematische Übersicht über diese Verhältnisse. Um den Verlauf der Verteilung der Metall-DDTC-Verbindung zwischen den beiden Phasen als Funktion der H-Ionenkonzentration in den Übergangsgebieten zu charakterisieren, wurde hier der p_H-Wert der Lösungen von Versuch zu Versuch nur um Bruchteile einer p_H-Einheit vergrößert. Die bei den verschiedenen Elementen dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 (S. 188) graphisch dargestellt.

Im allgemeinen ist das Gebiet praktisch vollständiger Extraktion der DDTC-Verbindungen nach kleinen p_H-Werten zu nur durch die hier merklich werdende Zersetzung des Reagens begrenzt, einzig Mn zeigt ein

abweichendes Verhalten insofern, als bei p_H-Werten unterhalb 6 der Anteil des vom CCl_4 aufgenommenen Mn absinkt.

Es zeigte sich, daß die p_H-Werte, bei denen noch eine quantitative Extraktion eben möglich ist, um einige Zehntel p_H-Einheiten höher liegen, als die p_H-Werte, bei denen eine Fällung der Metall-DDTC-Verbindung nicht mehr beobachtet wird.

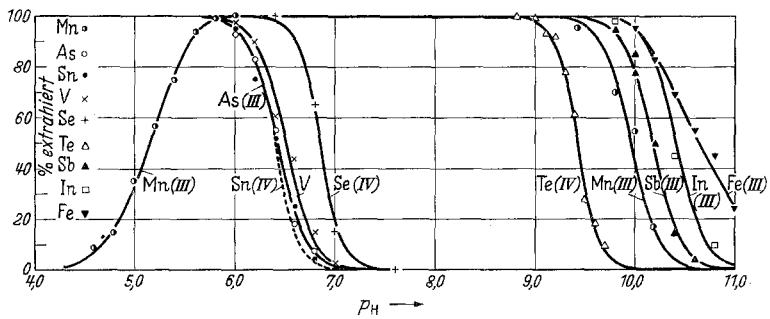


Abb. 1. Verteilung von Metall-diäthyldithiocarbaminaten zwischen wäßriger Phase und CCl_4.

C. Der Einfluß von Komplexbildnern auf die Fällung und die Extrahierbarkeit der Metall-DDTC-Verbindungen.

Um zu erfahren, inwieweit durch geeignete Maskierung störender Elemente eine größere Selektivität in der Anwendung von DDTC zu erreichen ist, wurde der Einfluß von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) und von KCN auf die Fällung und die Extraktion der verschiedenen Metall-DDTC-Verbindungen untersucht.

Pufferlösungen, die je 500 μg des zu prüfenden Elementes und 20 mg Äthylendiamintetraessigsäure enthielten, wurden mit Essigsäure bzw. Natronlauge auf die p_H-Werte 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 eingestellt. Zu diesen Lösungen, die auf ein Volumen von 5 ml gebracht waren, wurden je 5,0 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg DDTC, gegeben und beobachtet, ob eine Fällung eintrat. In analoger Weise wurde der Einfluß von KCN untersucht. An Stelle von 20 mg Komplexon wurde hier 20 mg KCN in die Lösungen gegeben, die dann auf die p_H-Werte 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 eingestellt wurden.

Die Lösung mit dem niedrigsten p_H-Wert, bei der der Komplexon- bzw. KCN-Zusatz die Fällung der Metall-DDTC-Verbindung verhinderte, wurde dann mit 10 ml CCl_4 extrahiert und das Absorptionsspektrum dieses Extraktes unter Verwendung von Quarzküvetten (d = 2,00 cm) aufgenommen. Nur bei den sehr intensiv färbenden Elementen wie Cu, Co, Ni, Fe wurden Mengen bis zu höchstens 1—2 μg dieser Metalle als DDTC-Verbindungen im Extrakt gefunden. Der Extrakt der Lösung mit dem nächsthöheren p_H-Wert erwies sich stets als frei von erkennbaren Mengen Metall-DDTC-Verbindung. Hatte die Anwesenheit von Komplexon bzw. KCN im gesamten untersuchten p_H-Bereich keinen erkenn-

baren Einfluß auf die Fällbarkeit des betreffenden Elementes, so wurde eine bekannte Menge davon bei Anwesenheit von 20 mg Komplexon bzw. KCN in der gleichen Weise, wie bei der Aufnahme der Absorptionsspektren (Abschnitt A) beschrieben, nach DDTC-Zusatz extrahiert. Der p_H-Wert war dabei so gewählt, daß auf Grund der in Abb. 1 dargestellten Versuchsergebnisse eben noch eine vollständige Extraktion erwartet werden konnte. In allen diesen Fällen war eine Beeinflussung der an diesen Extrakten gemessenen Absorptionsspektren durch die Anwesenheit der Komplexbildner nicht zu erkennen. In der rechten Spalte der Tab. 2 (S. 190) sind die Ergebnisse dieser Versuche schematisch zusammengefaßt. Der Vergleich der rechten Spalte der Tabelle mit der linken Spalte läßt erkennen, inwieweit die Anwesenheit der Komplexbildner einen Einfluß auf die Extrahierbarkeit der verschiedenen Elemente mit DDTC und CCl_4 ausübt.

D. Die Ermittlung des Molverhältnisses Metall : DDTC.

Um angeben zu können, wieviel Reagens von einer bestimmten Menge eines Elementes bei der Bildung seiner DDTC-Verbindung verbraucht wird, und auch aus theoretischem Interesse, wurde bei einem Teil der Metall-DDTC-Verbindungen das Molverhältnis Me:DDTC bestimmt.

Dies geschah auf die Weise, daß man Lösungen, die eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Elementes enthielten und deren p_H-Wert so gewählt war, daß eine quantitative Extraktion der gebildeten innerkomplexen Verbindungen zu erwarten war, wechselnde, genau bekannte Mengen DDTC zusetzte und feststellte, wieviel des betreffenden Elementes mit der zugesetzten Reagensmenge reagiert hatte. Die angewandte Metallmenge war von Element zu Element verschieden und in der ersten Versuchsreihe so ausgewählt, daß, vollständige Bildung der Metall-DDTC-Verbindung vorausgesetzt, der Extrakt bei einer zur quantitativen Bestimmung geeigneten Wellenlänge eine Absorption von 70—80% zeigte (diese Menge an Metall soll als M_a bezeichnet werden). Zunächst wurde mit einem Überschuß an DDTC gearbeitet und dann die DDTC-Menge solange verringert, bis sie nicht mehr ausreichte, um eine quantitative Extraktion der angewandten Metallmenge M_a zu ermöglichen. In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine Lösung vom gleichen p_H-Wert, die jedoch einige Milligramme (das 20fache von M_a) des zu untersuchenden Elementes enthielt, mit kleinen, genau bekannten Mengen DDTC versetzt. Diese wurden solange vergrößert, bis die CCl_4-Extrakte diejenigen Absorptionswerte aufwiesen, die der Menge M_a entsprachen. Unter Verwendung von Eichkurven (siehe Abschnitt A) wurden für beide Versuchsreihen die jeweils extrahierte Menge M_e des betreffenden Elementes ermittelt*.

* Zur Extraktion wurden 10 + 10 + 5 ml CCl_4 in 3 Anteilen verwendet, wobei jedesmal 2 min geschüttelt wurde. Anschließend wurde in allen Fällen das Absorptionsspektrum des Extraktes aufgenommen. Hierbei zeigte sich, daß es für die Form des Absorptionsspektrums gleichgültig ist, ob mit einem Reagensüberschuß oder -unterschuß gearbeitet wurde. Danach existiert von einer Wertigkeitsstufe eines Elementes auch nur eine mit CCl_4 extrahierbare DDTC-Verbindung. Dieser Befund gilt für alle Elemente, die sich bei p_H-Werten von 8 oder höher quantitativ extrahieren lassen (siehe Tab. 2, S. 190) und wurde durch besondere Versuche auch für die Elemente As, Se, Sn und V bestätigt.

Tabelle 2. *Der Einfluß von* p_H*-Wert und Komplexbildnern auf die Verteilung der Metall-DDTC-Verbindungen zwischen wäßriger Phase und* CCl_4.

p_H	5	6	7	8	9	10	11	p_H	5	6	7	8	9	10	11
Ag(I)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	—	—	—
								KCN			.	.	.	o	
As(III)	—	×	—	—	—	o		Komplexon	—	×	.	.	.	.	o
Au	.	.	.	.	.	.	.	Komplexon	.	.	.	.	.	.	.
								KCN					o		
Bi(III)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	—	—	—
								KCN			—	—	—	—	—
Cd(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	×	.	.	.	o	
								KCN			—	—	—	—	—
Co(III)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	.	.	.	o			
								KCN				o			
Cu(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	—	—	—
								KCN				.	.	.	.	.	o
Fe(III)	—	—	—	—	—	—	×	.	.	Komplexon	.	.	.	o			
								KCN				.	.	.	.	.	.
Ga(III)	.	.	.	.				Komplexon	o						
Hg(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	—	—	—
								KCN				—	—	.	.	.	o
In(III)	—	—	—	—	—	—	×	.	.	Komplexon	.	.	.	.	.	.	o
								KCN	—	—	—	—	—	—	×	.	.
Mn(III)	.	.	.	×	—	—	—	×	.	.	.	.	.	o	Komplexon	o	
								KCN					—	—	×	.	o
Nb(V)	.	.	.	o				Komplexon	o						
Ni(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	.	.	.	o			
								KCN				o			
Os	.	.	.	.	.	.	.	Komplexon	.	.	.	.	.	.	.
								KCN				o			
Pb(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	.	.	.	.	o	
								KCN					—	—	—	—	—
Pd(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	—	—	—
								KCN				o			
Pt	.	.	.	.	.	.	.	Komplexon	.	.	.	.	.	.	.
								KCN				o			
Sb(III)	—	—	—	—	—	—	×	.	.	.	o	Komplexon	—	—	—	—	—	×	.	.	.	o
								KCN					—	—	—	—	×	.	.	.	o
Sn(IV)	—	×	.	.	.	o		Komplexon	.	.	.	o			
Se(IV)	—	—	—	—	×	.	.	o	Komplexon	—	—	×	.	.	.	.	o
Te(IV)	—	—	—	—	—	—	—	×	.	.	o	Komplexon	—	—	—	—	—	×	.	.	o
								KCN					—	—	—	—	×	.	.	o
Tl(I)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	.	.	.	.	o
								KCN					—	—	—	—	—	—	—
Tl(III)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	—	—	—	—	—	—	—	—	—
								KCN					—	—	—	—	—	—	—
V(V)	—	×	.	.	o			Komplexon	.	.	.	.	.	o	
U(VI)	.	.	.	.	.	.	o	Komplexon	o						
Zn(II)	—	—	—	—	—	—	—	Komplexon	.	.	.	o			
								KCN					.	.	.	o	

— Vollständig extrahierbar; o Oberhalb dieses p_H-Wertes nicht extrahierbar;
... Unvollständig extrahierbar.

Zur Auswertung wurden die angewandten und gefundenen Mengen auf molare Verhältnisse umgerechnet. Die angewandte Menge an DDTC ($DDTC_a$) wurde zu M_a durch die Gleichung

$$\frac{DDTC_a \cdot AG}{M_a \cdot 225{,}2} = Q$$

in Beziehung gesetzt. Q ist das Verhältnis der angewandten Mole DDTC zu 1 Mol des untersuchten Elementes, dessen Atomgewicht mit AG bezeichnet ist. Das Molgewicht des Na-DDTC beträgt 225,2. Dieser Wert Q ist in Abb. 2 an der Ab-

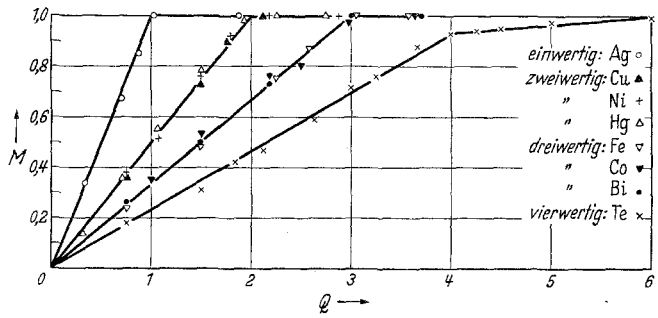


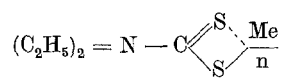
Abb. 2. Molverhältnisse DDTC : Me einiger Metall-Diäthyldithiocarbaminate.

szisse aufgetragen. Der den verschiedenen Werten für Q zugeordnete Wert M ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{M_e \cdot AG}{M_a} = M$$

und stellt den Teil eines Moles des untersuchten Elementes dar, der bei einem Verhältnis Mole DDTC:1 Mol Element als DDTC-Verbindung extrahiert wird.

Die auf diese Weise für eine Reihe von Elementen erhaltenen Werte sind in Abb. 2 graphisch aufgetragen. Man erkennt, daß sich jeweils so viele Mole DDTC mit einem Metallatom verbinden, wie dessen Wertigkeit in diesem Komplex beträgt. Als allgemeine Formel der Metall-DDTC-Verbindungen kann man demnach



annehmen, in der n die Wertigkeit des jeweils mit dem DDTC in Reaktion getretenen Elementes bedeutet.

Während bei den Elementen Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd die gemessenen Absorptionswerte bei einer Vergrößerung der DDTC-Menge über das der Wertigkeit der Elemente in ihren DDTC-Verbindungen entsprechende Molverhältnis hinaus konstant bleiben, zeigt sich beim Tellur eine schwache Zunahme der Lichtabsorption. Die gleiche Erscheinung wurde, wenn auch weniger stark, bei Sb beobachtet. Dies dürfte dadurch bedingt sein, daß die zuerst genannten Elemente noch bei wesentlich höheren p_H-Werten extrahiert werden können als Te oder Sb, so daß bei ihnen der Einfluß der hier relativ niedrigen Reagenskonzentration auf die

Vollständigkeit der Extraktion bei dem für die Versuche verwendeten p_H 8 nicht in Erscheinung tritt, während sich dieser beim Sb und noch stärker beim Te erkennbar auswirkt.

Das Verfahren ist in seiner Anwendbarkeit begrenzt auf diejenigen Elemente, deren DDTC-Verbindungen sich bei p_H-Werten oberhalb etwa 6 quantitativ extrahieren lassen. Bei kleineren p_H-Werten bedingt die nicht zu vermeidende Zersetzung des Reagenses eine zu große Unsicherheit.

E. Folgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Wenn man unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse das Verhalten der Elemente des periodischen Systems bei der Extraktion mit CCl_4 und DDTC betrachtet, so ergibt sich ohne weiteres eine Aufteilung in verschiedene Gruppen.

1. Elemente, die oberhalb p_H 11 extrahiert werden können: Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Tl, Zn. Von diesen Elementen werden durch Komplexon nicht maskiert: Ag, Bi, Cu, Hg, Pd, Tl^{III}. Durch KCN werden nicht maskiert die Elemente: Bi, Cd, Pb, Tl.

2. Elemente, die bei p_H 9 extrahiert werden können: Fe, In, Mn, Sb, Te. Von diesen Elementen werden durch Komplexon nicht maskiert: Sb, Te. Durch KCN werden nicht maskiert: (Fe), In, Mn, Sb, Te.

3. Elemente, die bei p_H 6 extrahiert werden können: As, Se, Sn, V.

4. Elemente, die mit CCl_4 und DDTC nur unvollständig extrahiert werden können: Au, Ga, Ir, Nb, Os, Rh, Ru, Pt, U.

5. Alle übrigen Elemente werden bei p_H 4—11 mit CCl_4 und DDTC nicht extrahiert.

Durch geeignete Auswahl der Reaktionsbedingungen sind neue Trennungs- und Bestimmungsverfahren unter Verwendung von DDTC möglich.

Soweit bekannt, ist die Verwendung von DDTC zur *Abtrennung und Bestimmung von Wismut* noch nicht vorgeschlagen worden. Gerade für diesen Zweck aber ist das Reagens ausgezeichnet geeignet. Arbeitet man bei p_H 11—12 in tartrat-, komplexon- und KCN-haltiger Lösung, so reagiert außer Bi nur Tl^{III}, das sich aber vorher leicht in die einwertige Oxydationsstufe überführen läßt und dann nicht mehr stört. Man kann die Bi-Bestimmung nach Extraktion der Lösung mit CCl_4 (oder auch mit einem anderen Lösungsmittel) unmittelbar durch Messen der Absorption bei 365 mμ durchführen. Auf ein Spektralphotometer kann man verzichten, wenn man zur Photometrierung ein starkes Blaufilter verwendet und einen gewissen Verlust an Empfindlichkeit in Kauf nimmt. Die bei der verbreitet angewendeten Jodowismutatmethode vor der Bi-Bestimmung erforderliche Abtrennung kleiner Mengen Cu, Fe, Sb, Ag^{34} ist hier nicht erforderlich.

Die Bestimmung und Abtrennung von Antimon läßt sich in analoger Weise durchführen. Man arbeitet hier bei p_H 9,0—9,5 und mißt bei 350 mμ. Auf ein Spektralphotometer wird man in diesem Falle allerdings kaum verzichten können. An störenden Elementen kommen hier nur Bi, Tl^{III} und Te in Betracht. Bi und Tl^{III} lassen sich durch vorherige Extraktion mit DDTC und CCl_4 bei p_H 11—12 entfernen, so daß Te als einziges störendes Element verbleibt. Da die bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Sb durchweg wenig spezifisch sind, kann diese Möglichkeit durchaus interessant sein, zumal die Elemente, die Sb bei den üblichen Trennungsverfahren begleiten, wie As, Sn, Ge und Se, nicht stören, auch wenn sie in erheblichem Überschuß vorhanden sind.

Die Zahl der bekannten Verfahren zur photometrischen *Bestimmung kleiner Mengen Tellur* ist gering. Die Überführung des Tellurs durch Reduktion in ein Te-Sol [13, 14, 32] setzt ebenso wie die Absorptionsmessung seiner Lösung in konzentrierter H_2SO_4 [38] oder seine Überführung in einen Jodokomplex [17, 21] die völlige Abwesenheit von Se voraus. Hingegen stören bei der Verwendung von DDTC zur Bestimmung von Te mäßige Mengen an Se und den meisten anderen Elementen nicht, wenn man bei p_H 8,5—8,7 in einer tartrat-, komplexon- und KCN-haltigen Lösung arbeitet und bei 428 mμ mißt. Von den Elementen, die bei diesen Bedingungen mit DDTC reagieren, darf Sb wegen der Lage seines Absorptionsspektrums in kleineren Mengen vorhanden sein, während Bi und Tl entfernt werden müßten. Über ein auf diesem Prinzip beruhendes Verfahren zur spezifischen Bestimmung von Tellurspuren in Selen wird demnächst berichtet werden.

Das Absorptionsspektrum des *Nickel*-DDTC zeigt bei 326 mμ ein ausnehmend kräftiges Maximum (siehe Tab. 1, S. 186). Unter Verwendung dieses Maximums sind Bestimmungen von weniger als 1 μg Ni möglich, ohne daß Küvetten, die bei geringem Volumen eine besonders große Schichtdicke haben, erforderlich sind. Beim *Kobalt* liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Ni. Hier steht ein sehr kräftiges Maximum bei 323 mμ und ein nur wenig schwächeres bei 367 mμ zu Messungen zur Verfügung. In beiden Fällen wäre allerdings die Abtrennung aller anderen bei p_H 11 mit DDTC reagierenden Elemente Voraussetzung.

Die Beseitigung der Störungen bei der Cu-Bestimmung durch Ni, Co, Fe, Mn durch Zugabe von Komplexon wurde inzwischen schon von anderer Seite beschrieben [19, 35]. Wenn man bei p_H-Werten über 10 arbeitet, stören nur Bi und Au und in geringfügigem Maße Os und Pd, sofern die Messungen bei 436 mμ durchgeführt werden.

Wenn man die Elemente der Gruppen 1 und 2 durch Extraktion bei p_H 9 gemeinsam von den Elementen der folgenden Gruppen abtrennt, so werden *Trennungen und Bestimmungen der Elemente As, Se, Sn und V* möglich. Man arbeitet hier in tartrathaltigen Lösungen, die kein

Komplexon oder KCN enthalten, und extrahiert die genannten Elemente bei p_H 5,5—6,0. Im Falle von Sn oder V kann man den erhaltenen Extrakt direkt zur photometrischen Bestimmung dieser Elemente benutzen, wobei man in beiden Fällen unter Verwendung eines Spektralphotometers bei 390—400 mμ mißt. Eine solche Arbeitsweise hat sich bei der Bestimmung des V in Alkaliphosphaten, die neben V noch Fe, Mn und Cu enthielten, bewährt. Sie sollte sich auch zur Ermittlung des V-Gehaltes von Titanmetall oder Titanoxyd eignen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei fast allen Elementen, die mit DDTC reagieren, eine quantitative Bestimmung durch Messung der bei Reagenszusatz auftretenden Trübung möglich ist, wie es bislang nur für Zn[1, 9, 28] und Pb[28] beschrieben wurde. Von besonderer Bedeutung ist diese Möglichkeit bei denjenigen DDTC-Verbindungen, die für das Auge ungefärbt sind, da man auf diese Weise ein Arbeiten im UV-Licht vermeiden kann. Für As, Nb und Ga, bei denen die CCl_4-Lösungen der DDTC-Verbindungen zu quantitativen Messungen nicht geeignet sind, ergibt sich hier eine neue Möglichkeit zu ihrer Bestimmung. Wegen der größeren Beständigkeit in dem p_H-Bereich, in dem hier gearbeitet werden muß, wird man aber dem DDTC das Pyrrolidindithiocarbaminat vorziehen. Dieses Reagens ist zur Bestimmung des Ga neben Al und zur Abtrennung des ersteren geeignet. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

Das Verhalten von DDTC gegenüber Metallsalzlösungen und die Extrahierbarkeit der einzelnen Metall-DDTC-Verbindungen bei verschiedenen p_H-Werten sowie bei Anwesenheit von Komplexon und von KCN wurde untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen in CCl_4 wurden aufgenommen. Außerdem wurde das Molverhältnis bestimmt, in dem Metall und DDTC zu den Verbindungen zusammentreten. Die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse lassen eine Reihe neuer Möglichkeiten für die analytische Anwendung von DDTC erkennen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Geilmann für Anregungen und sein dauerndes Interesse, Herrn Prof. Dr. F. Strassmann für die Bereitstellung von Geräten und Institutsmitteln.

Literatur.

[1] Atkins, W. R. G.: Analyst (London) **60**, 400 (1935); vgl. diese Z. **105**, 154 (1936). — [2] Bode, H.: Diese Z. **142**, 414 (1954). 1. Mitt. dieser Reihe. — [3] Bode, H.: Diese Z. (demnächst) 3. Mitt. dieser Reihe. — [4] Bode, H., u. G. Henrich: Diese Z. **135**, 98 (1951). — [5] Callan, P., and J. A. R. Henderson: Analyst (London) **54**, 650 (1928); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). — [6] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **25**, 655 (1953); vgl. diese Z. **141**, 297 (1954). — [7] Chilton, J. M.: Analyt. Chemistry **25**, 1274 (1953); vgl. diese Z. **143**, 222 (1954). — [8] Clifford, P. A.,

and H. J. Wichman: J. Assoc. off. agric. Chemists **19**, 130 (1936); vgl. diese Z. **113**, 162 (1938). — [9] Cowling, H., and E. J. Miller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 145 (1941). — [10] Delépine, M.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **146**, 981 (1908). — [11] Delépine, M.: Bull. Soc. chim. France **3/4**, 652 (1908). — [12] Delépine, M.: Ann. Chimie [12] **6**, 633 (1951). — [13] Evans, B. S.: Analyst (London) **63**, 874 (1938). — [14] Evans, B. S.: Analyst (London) **67**, 387 (1942). — [15] Fischer, H., M. Passer u. G. Leopoldi: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 307 (1942), dort weitere Literaturangaben. — [16] Furman, N. H., W. B. Mason and J. S. Pekola: Analyt. Chemistry **21**, 1325 (1949); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). — [17] Geiersberger, K., u. A. Durst: Diese Z. **135**, 11 (1952). — [18] Gleu, K., u. G. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [19] Hague, J. L., E. D. Brown and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **47**, 380 (1950). — [20] Irving, H., and R. J. P. Williams: J. chem. Soc. (London) **1949**, 1841. — [21] Johnson, R. A., and F. P. Kwan: Analyt. Chemistry **23**, 651 (1951); vgl. diese Z. **135**, 433 (1952). — [22] Lockwood, H. H.: Anal. chim. Acta **10**, 97 (1954). — [23] Malissa, H., u. F. F. Miller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 63 (1952). — [24] Martens, R. J., and R. E. Githens sen.: Analyt. Chemistry **24**, 991 (1952); vgl. diese Z. **139**, 62 (1953). — [25] Martin, A. E.: Analyt. Chemistry **25**, 1260, 1853 (1953). — [26] Miller, F. F., K. Gedda u. H. Malissa: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 373 (1952); vgl. diese Z. **142**, 381 (1954). — [27] Moeller, T.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 346 (1943). — [28] Murakami, Y.: Bull. chem. Soc. Japan **23**, 150 (1950). — [29] Noll, C. A., and L. D. Betz: Analyt. Chemistry **24**, 1894 (1952). — [30] Pohl, F. A.: Diese Z. **139**, 241, 423 (1953). — [31] Přibil, R., J. Jeník u. M. Kobrová: Chem. Listy **46**, 603 (1952); vgl. diese Z. **140**, 385 (1953). — [32] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Company Inc. 1950. — [33] Sandell, E. B.: Anal. chim. Acta **4**, 504 (1950). — [34] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience Publishers, Inc. 1944. — [35] Šedivec, V., u. V. Vašák: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52). — [36] Černichov, Ju. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) [russisch] **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [37] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Bd. IV. New York: D. van Nostrand Comp., Inc. 1948. — [38] Wiberley, S. E., L. G. Bassett, A. M. Burill and H. Lyng: Analyt. Chemistry **25**, 1586 (1953).

Dr. Helmut Bode, Hannover, Wunstorfer Str. 76/II.

Quantitative Bestimmung von Nitroprussiat durch Einwirkung von Tetracyanonickelat.

Von

Paul Heinrich Rose.

(Eingegangen am 21. Juni 1954.)

Zur Bestimmung von Nitropr.* ist keine spezifische gravimetrische Methode bekannt. Im Verlauf der Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf Schwermetallcyanide wurde eine Reaktion beobachtet, die sich unter den unten angegebenen Bedingungen zu seiner Charakterisierung eignet.

* Nitroprussidnatrium, folgend Nitropr. abgekürzt.