

daher ist eine Reaktionsbeschleunigung am Anfang auch nicht denkbar.

Ohne auf den inzwischen aufgedeckten feineren Mechanismus<sup>15)</sup> der Permeabilitätserhöhung bzw. der Kinetik der Zellreaktion selbst<sup>16)</sup> hier näher einzugehen, gelangen wir daher zu dem Schluß, daß unter der Einwirkung gewisser Verbindungen sich die Reaktion dadurch beeinflussen läßt, daß die Zellpermeabilität erhöht wird und hierdurch eine erhöhte Konzentration am Enzymsubstratadsorptionskomplex entsteht. Diese Verbindungen sind befähigt, auch in das Zellinnere einzudringen und können auf der Enzymoberfläche selbst adsorbiert werden. Hierdurch entsteht ein in der Haftfestigkeit mit der spezifischen Konstitution einer Verbindung übereinstimmender Adsorptionsfilm, der die Enzymoberfläche vor schädlichen Eingriffen schützen kann (Protektor).

<sup>15)</sup> F. F. Nord u. J. Weichherz, Ztschr. physiol. Chem. 183 [1929].

<sup>16)</sup> F. F. Nord u. J. Weichherz, Ztschr. Elektrochem. 35 [1929] im Druck.

### Zusammenfassung:

Die oft beobachtete Erscheinung von Stimulation bzw. Depression, hervorgerufen durch die quantitativ ungleiche Anwendung einer Verbindung, ist einer verhältnismäßig einfachen Deutung zugänglich. Entsprechend der Haftfestigkeit geht das Beladen einer Oberfläche mit einem Adsorptiv so lange vor sich, bis der Adsorptionsfilm und die ungeladene Verbindung miteinander in Gleichgewicht gekommen sind. Bei Zellreaktionen selbst muß die gleichzeitig hervorgerufene Erhöhung der Permeabilität durch eine noch höhere Konzentration nicht beeinflußt werden, sondern entsprechend dem erreichten Gleichgewicht hört die gleichzeitige Adsorption des Substrates an der Enzymoberfläche auf, wodurch die Reaktion selbst aufhört, um erst dann wieder in Gang zu kommen, wenn das eben erwähnte Gleichgewicht gestört wurde und der Adsorptionsfilm eine Reversion erleidet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung der Arbeiten auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

[A. 108.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

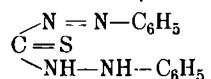
### Über den Nachweis von Schwermetallen mit Hilfe von „Dithizon“. (Diphenyl-thiocarbazon.)

Von Dr. HELLMUT FISCHER, Berlin-Siemensstadt.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie anlässlich der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Breslau 1929.

(Eingeg. 19. Juni 1929.)

Das Diphenyl-thiocarbazon, welches der Einfachheit



halber mit dem abgekürzten Namen „Dithizon“ bezeichnet werden soll, ist ein Derivat des Thioharnstoffs und des Phenylhydrazins. Es besitzt eine Konstitution, die, wie es scheint, außerordentlich zur Bildung fester innerer Komplexverbindungen, insbesondere mit Schwermetallen befähigt ist.

Die koordinationschemische Wirksamkeit des Dithizons ist theoretisch vorläufig noch ungeklärt. Zu vermuten ist, daß die Stickstoffdoppelbindung eine gewisse Bedeutung für die Komplexbildung besitzt. Möglicherweise spielt hierbei auch der Schwefel die Rolle eines Bindegliedes für den Aufbau beständiger Fünfringe<sup>1</sup>). Jedenfalls liefern eine Reihe von Schwermetallen mit dem Dithizon Verbindungen von deutlich innerkomplexer Natur.

Verbindungen, deren Eigenschaften auf den angedeuteten inneren Aufbau hinweisen, entstehen mit einer Reihe von Schwermetallen als Fällungen, wenn man eine alkalische oder ammoniakalische Lösung des Dithizons zu den wässrigen Metallsalzlösungen fügt. Die Niederschläge sind verschieden gefärbt und zeigen nicht die geringste Löslichkeit in Wasser. Typisch für die stark komplexe Natur dieser Verbindungen ist ihre zum Teil sehr leichte Löslichkeit in organischen Solventien, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw. Diese Lösungen zeigen lebhafte, oft für manche Metalle charakteristische Färbungen. Für eine Nebenvalenzabsättigung der Metalle in den entsprechenden Dithizonverbindungen spricht vor allem die große Beständigkeit der Körper gegenüber wässrigem Am-

moniak. Sie sind darin unlöslich, selbst wenn das Metall, wie z. B. Silber, Kupfer, Zink usw., normalerweise leicht Ammoniak-Additionsverbindungen bildet.

Die einzelnen Elemente lassen sich bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit mit dem Dithizon in bestimmte Gruppen einteilen. In dem oben angedeuteten Sinne reagieren mit dem Dithizon vor allem die Elemente der Nebengruppen des periodischen Systems (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Neigung der verschiedenen Elemente zur Komplexbildung mit Dithizon. (Die reaktionsfähigen Elemente fett gedruckt.)

0	I	II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
He	Li	Be		B		C		N		O		F			
Ne	Na	Mg		Al		Si		P		S		Cl			
Ar	K	Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe	Co
															Ni
Kr	Rb	Cu	Zn	Y	Ga	Ge		As		Se		Br			
		Sr	Cd	Zr	Nb			Mo						Ru	Rh
X	Cs	Ag	Cd	In	Sn	Sb		Te						Pd	
		Ba	La	Ce	Ta	W								J	
Em		Au	Hg	Tl?	Pb	Bi								Os	Ir
															Pt

Man kann z. B. in der ersten Gruppe des Systems eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen den Elementen der Hauptgruppe und den Elementen der Nebengruppe in ihrem Verhalten zum Dithizon wahrnehmen. Die Alkalimetalle liefern mit dem Dithizon durchweg leicht wasserlösliche, rotgefärbte Verbindungen. Sie sind in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich und tragen, was Dissoziation und Reaktionen der wässrigen Lösungen anbelangt, den Charakter normaler Salze. Ganz anders verhalten sich hingegen die Metalle Kupfer, Silber und Gold der Nebengruppe. Ihre Verbindungen mit Dithizon lösen sich nicht in Wasser. Die Goldverbindung besitzt eine gelbe, die

<sup>1)</sup> Den Hinweis auf diese auch auf Grund gefundener Analysenzahlen mögliche Auffassung verdanke ich Herrn Dr. F. Feigl.

Silberverbindung eine rotbraune, das Kupferdithizon eine braunschwarze Farbe. Die oben hervorgehobene Löslichkeit in organischen Solventien ist in dieser Gruppe allerdings nur bei der Kupferverbindung deutlich ausgeprägt. Die Silber- und die Goldverbindung lösen sich selbst hierin nicht. Die erwähnte Unlöslichkeit in wässrigem Ammoniak ist hingegen bei allen drei Verbindungen vorhanden, obwohl bekanntlich gerade Silber und Kupfer sonst leicht wasserlösliche Ammoniakate bilden.

Mit gleicher Deutlichkeit läßt sich das komplexchemische Verhalten gerade der Elemente der Nebengruppen auch in der zweiten Gruppe feststellen. Hier geben Zink, Cadmium und Quecksilber sehr beständige Koordinationsverbindungen mit dem Dithizon. Die Eigenschaften dieser Körper entsprechen den mit Kupfer, Silber und Gold gebildeten. Sie sind violett bis orange, praktisch unlöslich in Wasser, lösen sich dagegen sämtlich sehr leicht in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung der Zinkverbindung in Schwefelkohlenstoff ist z. B. purpurrot, die der Cadmiumverbindung himbeerrot, die des zweiseitigen Quecksilbers orangerot gefärbt. Auch in ihrem Verhalten zu wässrigem Ammoniak kommen diese Verbindungen denen der ersten Nebengruppe gleich. Die Erdalkalimetalle liefern dagegen mit dem Dithizon wiederum wasserlösliche salzartige Verbindungen, die sich ganz analog wie die der Alkalimetalle verhalten.

In der dritten Gruppe konnte bei den Elementen der Hauptgruppe, welche sämtlich dreiwertig sind, das Auftreten irgendeiner Reaktion mit dem Dithizon überhaupt nicht beobachtet werden. Ganz allgemein scheinen sich dreiwertige Elemente dem Dithizon gegenüber indifferent zu verhalten. Anscheinend beruht eine schwache Reaktion des Thalliums auf Verunreinigungen der verwendeten Präparate durch Blei. Genauere Untersuchungen hierüber sind noch im Gange. Zur Beurteilung des Verhaltens von Indium- und Galliumverbindungen standen keine reinen Präparate zur Verfügung.

Auch die Elemente der vierten Hauptgruppe zeigen gegenüber dem Dithizon völlige Indifferenz, dagegen reagieren von der Nebengruppe Blei und Zinn wieder unter Bildung von Verbindungen mit typisch komplexen Eigenschaften. In der fünften Gruppe konnte weder in der Haupt- noch in der Nebengruppe eine Reaktionsfähigkeit bemerkt werden. Einen völligen Mangel an Reaktionsvermögen findet man bei den Elementen der nächsten Gruppe. Erst in der siebenten Gruppe bildet das zweiseitige Mangan wieder eine, wenn auch nicht sehr beständige Verbindung von der erwähnten komplexen Natur. Interessant ist weiterhin das Verhalten der achten Gruppe. Hier zeigen anscheinend alle Elemente mehr oder minder große Neigung zu innerer Komplexbildung. Genauer studiert wurden die Verhältnisse beim zweiseitigen Eisen, Kobalt und Nickel, welche wasserunlösliche, dunkelgefärbte Verbindungen liefern, die sich wiederum leicht in organischen Lösungsmitteln mit verschieden violettblau eingetönten Farben lösen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das dreiwertige Eisen im Gegensatz zum zweiseitigen nicht reagiert. Bei den Platinmetallen konnten die Verhältnisse mangels genügend reiner Präparate noch nicht genauer untersucht werden, doch scheinen sie, wie gesagt, sämtlich zu reagieren.

Die bemerkenswerte Neigung des Dithizons, mit ganz bestimmten Gruppen von Elementen Komplexverbindungen einzugehen, die sich durch ihre eigenartige Reaktionsfähigkeit von den Verbindungen mit nor-

malen Ionenreaktionen unterscheiden, dürfte gewiß manche Möglichkeit zu einer Auswertung für analytische Zwecke bieten. Besondere analytische Bedeutung ist hierbei vor allem der abnormen Löslichkeit der Mehrzahl dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln beizumessen. Auch liegen die Verhältnisse für die analytische Verwendung deshalb günstig, weil die genannten Lösungen sehr intensiv gefärbt sind, und weil sie je nach Eigenart des Elementes deutliche Farbunterschiede aufweisen.

Die Farbreaktionen treten beim Schütteln einer äußerst verdünnten Lösung von Dithizon mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff mit den wässrigen, annähernd neutralisierten Salzlösungen der reaktionsfähigen Metalle auf. Schwefelkohlenstoff bzw. Tetrachlorkohlenstoff wird bereits von Spuren Dithizon lebhaft grün gefärbt. Schüttelt man nun z. B. die grüne Schwefelkohlenstofflösung mit der Lösung des nachzuweisenden Metallsalzes, so tritt selbst bei Anwesenheit von Spuren desselben sofort ein sehr deutlicher Farbumschlag von Grün in die dem Metall entsprechende Farbe, wie Braun, Orange, Rot, Violett usw., auf. Beispielsweise liefert das zweiseitige Quecksilber einen Umschlag nach Orange, das Kupfer solchen nach Olivbraun und das Zink einen Umschlag nach Purpur.

Auch die Gold- und die Silberverbindung des Dithizons gestatten trotz ihrer erwähnten Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff einen analytisch einwandfreien Nachweis. Bei Ausführung der Schüttelreaktion mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Gold verschwindet die grüne Farbe sofort. An ihrer Stelle beobachtet man in dem nunmehr gelblich gefärbten Schwefelkohlenstoff eine geringe gelbe Ausflockung der unlöslichen Gold-Dithizon-Verbindung. Bei Anwesenheit von Silber tritt an Stelle dessen ein braun-violetter Niederschlag im Schwefelkohlenstoff auf. Beide Reaktionen sind so charakteristisch, daß sie ohne weiteres von allen übrigen Farbreaktionen des Dithizons unterschieden werden können.

Da die Menge des im Schwefelkohlenstoff gelösten Dithizons äußerst gering ist, bleibt der dem nachzuweisenden Metall eigentümliche Farbton bis zu sehr geringen Metallmengen herab unverändert erhalten. Erst wenn das Dithizon seinerseits im Überschuss vorhanden ist, was also erst bei Anwesenheit von Spuren des Fremdmetalls der Fall sein wird, tritt eine weniger gut unterscheidbare Mischfarbe auf.

Die Empfindlichkeit der Farbreaktionen ist so groß, daß man bequem noch Metallmengen von  $1/1000$  mg/cm<sup>3</sup> nachweisen kann. Durch Anwendung einer besonders schwach gefärbten Dithizonlösung gelingt auch der Nachweis von noch geringeren Mengen. In solchen Fällen ist allerdings auf Reinheit des verwendeten destillierten Wassers besonderer Wert zu legen. Vielfach ist das käufliche destillierte Wasser durchaus noch schwermetallhaltig, was mit Dithizon festgestellt werden kann. In diesem Fall muß das Wasser nochmals destilliert werden.

Die Identifizierung des nachzuweisenden Metalls gelingt im Zweifelsfalle leicht durch Vergleich des Farbtons der Schwefelkohlenstofflösung mit entsprechenden Standardlösungen. Hierbei drängt sich die wichtige Frage auf, wie sich das Dithizon verhält, wenn mehrere der mit seiner Hilfe nachweisbaren Metalle gleichzeitig vorhanden sind. Hier zeigt sich nun — und das kann man als erheblichen analytischen Vorteil bezeichnen —, daß die Affinität der einzelnen Metalle zum Dithizon durchaus verschieden ist. Die

Bindungsfestigkeit ist anscheinend bei den Komplexverbindungen der Elemente der ersten beiden Gruppen merklich größer als bei allen übrigen. Daher werden diese Metalle bei der Schüttelreaktion vom Dithizon vor anderen bevorzugt, was auch trotz Anwesenheit eines Überschusses der Metalle anderer Gruppen eintritt. Die Schüttelreaktion besitzt daher für manche Metalle eine ganz spezifische Wirksamkeit. Zu ihnen gehören vor allem Gold, Silber, Quecksilber und Kupfer. Gold läßt sich z. B. neben Silber, Blei, Kupfer sowie allen anderen Metallen außer Quecksilber und den Platinmetallen nachweisen. Fast die gleiche Spezifität besitzt der Nachweis des Silbers, den außer den genannten Metallen nur Gold stört. Auch das lebhafte Orangerot der Quecksilberreaktion tritt neben allen Elementen außer den Edelmetallen und Kupfer auf. Das Kupfer ist durch seine ganz charakteristische Braunfärbung selbst in geringster Menge direkt neben allen Elementen, abgesehen von den Edelmetallen und Quecksilber, nachweisbar.

Etwas beschränkter sind die Nachweismöglichkeiten für die Elemente der anderen Gruppen, doch kann z. B. die purpurrote Färbung des Zinks für den Nachweis dieses sonst an Farbreaktionen so armen Elementes oft von Wert sein. Die sehr empfindliche Reaktion läßt sich immerhin noch direkt neben Kobalt, Nickel, Eisen, Blei sowie allen jenen Elementen nachweisen, die mit Dithizon keine Komplexe bilden.

Weitere Möglichkeiten zum direkten Nachweis einzelner Metalle neben anderen sind nun, abgesehen von der angedeuteten Ausnutzung der ganz verschiedenartigen Affinität einzelner Metalle zum Dithizon, auch durch ihr verschiedenartiges Verhalten bei Veränderung der Reaktionsbedingungen gegeben.

Führt man z. B. die Schüttelreaktion aus, wenn vorher die wässrige Metallsalzlösung mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzt wurde, so nehmen die Reaktionen größtenteils einen ganz anderen Verlauf. Die normale Färbung tritt nur beim Blei und Zinn auf, versagt dagegen bei sämtlichen anderen Metallen. Der Schwefelkohlenstoff entfärbt sich hierbei, und das Dithizon geht als Kaliumsalz mit gelber Farbe in die wässrige Lösung über. Für Blei und Zinn gewinnt man auf diese Weise eine spezifische Reaktion, welche die rasche Erkennung dieser Metalle neben anderen außerordentlich erleicht-

tern dürfte. Die Ursache für das ganz abweichende Verhalten bei Gegenwart von Kaliumcyanid liegt natürlich in der großen Neigung der meisten Schwermetalle begründet, außerordentlich stabile komplexe Cyanide zu bilden. Dieses Bestreben ist bei den meisten Metallen anscheinend stärker ausgeprägt als die Fähigkeit zur Bildung komplexer Dithizonverbindungen. Bei Blei und Zinn scheint jedoch das Bestreben, sich mit dem Dithizon zu vereinigen, zu überwiegen.

Unterscheidungsmöglichkeiten bietet auch das Arbeiten in rein wässriger Lösung bei Verwendung des Dithizons in äußerst verdünnter wässriger alkalischer oder ammoniakalischer Lösung an Stelle der Schwefelkohlenstofflösung. Die Edelmetalle sowie Quecksilber und Kupfer nehmen allerdings auch hier die gleiche bevorzugte Stellung ein. In ihrer Abwesenheit ist diese Ausführungsweise der Reaktion besonders zum Nachweis von Kobalt neben Nickel und anderen Metallen geeignet. Versetzt man eine verdünnte ammoniakalische Kobaltsalzlösung mit einigen Kubikzentimetern einer äußerst verdünnten orangegelben Lösung von Dithizon in wässrigem Ammoniak, so tritt eine intensive Violettrotfärbung auf. Diese Reaktion wird auch in Gegenwart von Nickel gegeben. Die Lösungen müssen dabei zweckmäßig so verdünnt sein, daß das Blau der ammoniakalischen Nickellösung nicht störend hervortritt. Charakteristisch ist auch die Reaktion der sehr verdünnten alkalischen Kobaltsalzlösung mit einer Dithizonlösung in verdünnter Natronlauge. Hierbei entsteht eine Blauviolettfärbung, die nach kurzer Zeit in Grau übergeht. Kobalt ist auf diese Weise selbst in Spuren in den alkalischen Lösungen aller Metallsalze außer den edleren nachweisbar.

Die Möglichkeiten der analytischen Verwendung des Dithizons sind mit dem Gebrauch in der qualitativen Analyse jedenfalls noch nicht erschöpft.

Das Dithizon wird vielleicht bald auch in der quantitativen Analyse teils gravimetrisch, teils colorimetrisch Verwendung finden. Über die Ergebnisse der teilweise zurzeit noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen<sup>2)</sup> wird später zusammenfassend berichtet werden. [A. 112.]

<sup>2)</sup> Vgl. die Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Zinks und Trennung vom Mangan mit Hilfe von D., Hellmut Fischer, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern (II) 4, 167 [1926].

sind bei Trockenguß und Kokillenguß verschieden. Für Aluminium beträgt die Schwindung im flüssigen Zustand 0,5%, bei der Erstarrung im Schmelzpunkt 6,3% und im festen Zustand 4,4%, d. h. die Schwindung setzt im Schmelzpunkt ein. Man kann die Schwindung und Erstarrung im bestimmten Sinne beeinflussen durch geeignete Wahl der Gießtemperatur, der Gießgeschwindigkeit und der Kokillenbaustoffe und kann so zu Gefügen kommen, die der idealen Walzstruktur gerecht werden. Bei reinem Kupfer beträgt die Schwindung im flüssigen Zustand 2,19%, im Schmelzpunkt 3,2%, im festen Zustand 6,4%. Das Kupfer müßte sich also der Theorie nach beim Schmelzpunkt günstiger verhalten als das Aluminium. Praktisch ist dies jedoch nicht der Fall, und es werden die Schwindungserscheinungen im flüssigen Zustand bei Kupfer und Aluminium gleich sein. Theoretisch muß im festen Zustand das Kupfer ungünstiger schwinden als Aluminium, aber entscheidend ist der Wärmeinhalt, der bei Kupfer geringer ist und den Erstarrungsverlauf begünstigt. Bei reinem Nickel sind ähnliche Erscheinungen wie bei Kupfer zu erwarten. Westgren hat für den flüssigen Zustand des reinsten Eisens eine Schwindung von 0,07% festgestellt, eine Volumkontraktion von 4,4% im Schmelzpunkt und 6,43% im festen Zustand. An Kohlenstoffstählen sind Untersuchungen von Benedicks und Westgren durchgeführt worden. Die Verhältnisse liegen ähnlich

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Verein Deutscher Gießereifachleute.

Mitgliederversammlung, Düsseldorf, 8. September 1929.

Vorsitzender: Ing. Fr. Bock, Berlin.

Dr. W. Claus, Berlin: „Schwindung und Lunkerung — Schwindmaß.“

Die Ableitung der Schwindung durch Zerlegung in die einzelnen Erscheinungen ist zunächst nur theoretisch, denn in der Praxis treten verschiedene Störungen auf. Die erste Erscheinung ist die Beeinflussung des Erstarrungsvorgangs durch Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit, durch veränderte Abkühlung, durch Änderung der Kernzahlen. Wenn man die Kernzahlbildung durch nasse Formen erhöht, wird man die Lunkerbildung verkleinern können, noch mehr bei Kokillenguß. Die Erhöhung der Kernzahl kann man durch Kokillenguß erreichen und auch eine verdichtende Wirkung erzielen, die den schädlichen Hohlschwindwert im festen Zustand verhindert. Daß eine Verdichtung eintritt, beweist Vortr. durch Angabe der Werte für die lineare Schwindung, die Bauer und Beck erhalten haben. Es treten weiter durch Änderung des Materials der Gußform Änderungen des Gefüges auf. Die mechanischen technologischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Dehnung,