

Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse.

Von Dr. HELLMUT FISCHER, Berlin-Siemensstadt.

(Eingeg. 25. Mai 1934.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.

Im vorigen Jahre wurde bereits über ein wichtiges Teilgebiet der analytischen Verwendung des Dithizons, die qualitative Spurensuche¹⁾, berichtet. Das experimentelle Material über die Dithizonreaktionen konnte inzwischen wesentlich erweitert werden. Sein bedeutender Umfang rechtfertigt heute wohl den Versuch einer Systematik der Dithizonverbindungen in Verbindung mit einem zusammenfassenden Überblick über ihre vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroanalyse.

I. Aufbau, Existenzfähigkeit und Eigenschaften innerer Dithizonkomplexe.

Das Studium vornehmlich der Reaktionen des Kupfers²⁾ und später des Silbers mit Dithizon hat zu der auch analytisch wichtigen Feststellung geführt, daß es zwei tautomere Formen der Dithizonverbindungen gibt, die ineinander umgewandelt werden können und unter verschiedenen Bedingungen existenzfähig sind. Es ist anzunehmen, daß hierbei in Analogie zum Thioharnstoff, dessen Abkömmling das Dithizon ja ist, der Art der Schwefelbindung des Dithizons eine entscheidende Rolle zukommt. So ist der Schwefel in der einen Form der Dithizonkomplexe wahrscheinlich mit beiden Valenzen an das Kohlenstoffatom gebunden (Ketoform), während er im zweiten Falle an die eine Valenz ein Wasserstoff- bzw. einwertiges Metallatom gekettet haben dürfte (Enolform) (vgl. Abb. 1).

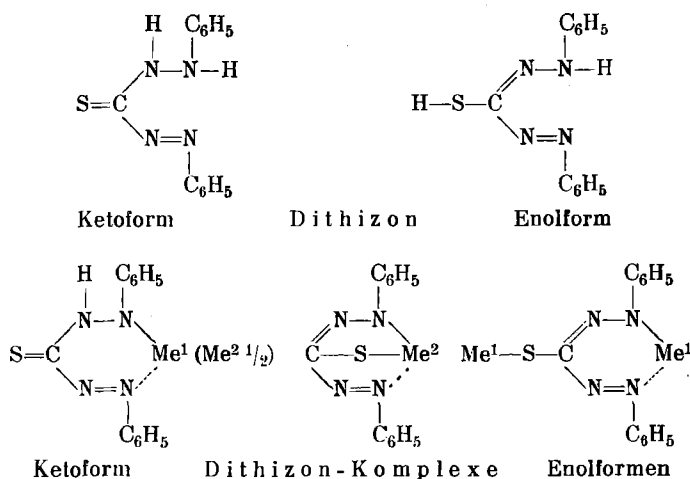
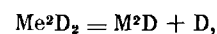


Abb. 1. Strukturformeln des Dithizons und der Dithizonkomplexe.

Die wahrscheinlichste Formel der komplexen Ketoform ist diejenige eines stabilen Sechsrings, in dem das Metall den Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt und den doppelt gebundenen und mit einem Phenylrest verketteten Stickstoff koordinativ gebunden hat (Abb. 1). Je nach der Wertigkeit des Metalles hat man es mit einem ein-, zwei- oder sogar in einem Falle (Bi) mit einem dreikernigen Komplex zu tun. Bei der kom-

plexen Enolform dürfte das an Schwefel gebundene Wasserstoffatom ebenso wie das Imidwasserstoffatom durch Metall ersetzbar sein. Bei den Komplexen der zweiwertigen Metalle ist ein Sechsring mit einer Schwefelbrücke von Kohlenstoff zum Metall denkbar (Abb. 1, Mitte). Bei einwertigen Metallen wird das an Schwefel gebundene Metall wahrscheinlich außerhalb des Sechsrings liegen. Ob bei dem an den Imidstickstoff gebundenen Metall noch eine die innerkomplexe Ringbildung ermöglichende koordinative Absättigung anzunehmen ist, dürfte jeweils von der Natur des Metalles abhängen. Möglicherweise liegt eine koordinative Ringbildung bei den in organischen und wäßrigen Lösungsmitteln unlöslichen Dithizonverbindungen des Silbers und Goldes nicht mehr vor, während sie bei der CCl_4 -löslichen Quecksilberverbindung wohl anzunehmen ist.

Die Ketoformen sind vorzugsweise in saurer oder neutraler Lösung beständig; durch Laugen werden sie zersetzt, wobei sie sich, falls Enolformen bestehen, in diese umwandeln. Ebenso vollzieht sich mehr oder weniger leicht eine rückläufige Umwandlung der Enolform in die Ketoform bei Behandlung der Enolform mit Säure. Die Ketoformen besitzen die Bruttoformeln Me^1D , Me^2D_2 , Me^3D_3 (Me^1 , Me^2 , Me^3 = ein-, zwei-, dreiwertige Metalle, D = Dithizonrest). Die Enolverbindungen enthalten pro Metallatom nur halb soviel Dithizon, entsprechen also den Formeln Me^1_2D und Me^2D . Enolverbindungen dreiwertiger Metalle konnten bisher nicht festgestellt werden, ihre Existenz erscheint auch strukturell unwahrscheinlich. Die in alkalischer Lösung stattfindende Keto-Enolumwandlung vollzieht sich also unter Abgabe von Dithizon, z. B. nach der Gleichung



wobei das frei werdende Dithizon ein in Wasser dissoziiertes Alkalisalz bildet.

Diese Tatsache ist analytisch von Bedeutung: Bei der Cu-Verbindung erfolgt die Umlagerung noch relativ träge, so daß man bei der colorimetrischen Bestimmung einen Dithizonüberschuß durch Auswaschen mit verd. NH_3 entfernen kann, ohne die Cu-Verbindung umzuwandeln. Bei den Verbindungen des Quecksilbers, Silbers und Goldes erfolgt die Umlagerung jedoch so leicht, daß diese analytische Operation unmöglich wird.

Umgekehrt verläuft die Enol-Keto-Umwandlung in Gegenwart von Mineralsäuren z. B. nach der Gleichung:



unter Abspaltung von Metallionen. In neutralen Lösungen, allerdings nur in diesen, kann man die beiden Verbindungen durch Zugabe von überschüssigem Dithizon bzw. Metallkationen ineinander überführen. Die Neigung der Metalle zur Bildung innerer Enolkomplexe scheint auf die Zugehörigkeit zu bestimmten Gruppen des periodischen Systems beschränkt zu sein, während Keto-Verbindungen von sämtlichen Metallen existieren, die zur Bildung innerer Dithizonkomplexe fähig sind. Hierüber gibt die folgende Tabelle Aufschluß:

¹⁾ H. Fischer, diese Ztschr. 46, 442 [1933].

²⁾ I. c., H. Fischer, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 12, I, 44 [1933].

Tabelle 1. Mutmaßliche Bruttoformeln der Dithizonkomplexe.

I		II		III	IV	V
E	K	E	K	K	K	K
CuD	CuD ₂	—	ZnD ₂	—	?	—
Ag ₂ D	AgD	(CdD)	CdD ₂	?	(SnD ₂)	—
(Au ₂ D)	(AuD)	HgD	HgD ₂	(TlD)	PbD ₂	BiD ₃
VII		VIII				
K	K	E	K	E	K	
(MnD ₂)	(FeD ₂)	—	—	—	—	
	(CoD ₂)	—	—	—	—	
	(NiD ₂)	(PdD)	(PdD ₂)	(PtD)	PtD ₂	

E = Enolverbindung K = Ketoverbindung

Die Fähigkeit, innere Komplexe mit dem Dithizon zu bilden, konnte bekanntlich bisher mit einer Ausnahme (Mn) nur bei Metallen der Nebengruppen des Periodischen Systems festgestellt werden, die ja auch sonst als gute Komplexbildner bekannt sind³⁾.

Eine Neigung zur Bildung von Enolkomplexen zeigen vor allem die Metalle der ersten Nebengruppe. Die eingeklammerten Formeln konnten bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Das dreiwertige Gold oxydiert das Dithizon und wird dabei gleichzeitig zu einwertigem Au (und z. T. wahrscheinlich zu metallischem Au) reduziert. Das einwertige Gold scheint dem Silber analoge Komplexe zu bilden. Bei der zweiten Nebengruppe bilden Quecksilber (sowohl einwertig als zweiwertig) und Cadmium Enolkomplexe. Zink ist hierzu anscheinend nicht mehr in der Lage. In den nächsten Gruppen werden, wenn überhaupt innere Komplexe existenzfähig sind, nur Ketoverbindungen gebildet. Bekannt ist in der dritten Gruppe ein Komplex des einwertigen Thalliums; es ist zu vermuten, daß evtl. auch einwertiges Indium noch eine solche Verbindung von wahrscheinlich geringerer Stabilität eingeht. In der vierten Nebengruppe bilden die zweiwertigen Elemente Blei und Zinn Ketokomplexe; nicht ausgeschlossen erscheint dies auch noch für zweiwertiges Germanium. In der fünften Nebengruppe konnte lediglich bei dem untersten Glied, dem Wismut, ein Ketokomplex gefunden werden. Es ist das einzige dreiwertige Metall, bei dem eine stabile innerkomplexe Dithizonverbindung isoliert werden konnte. Während die Metalle der sechsten Gruppe keine Dithizonkomplexe ergeben, bildet in der siebten Hauptgruppe das zweiwertige Mangan einen relativ unbeständigen Komplex, der wahrscheinlich zu den Ketoverbindungen gehören dürfte. Zur Unbeständigkeit neigen auch die Verbindungen der Vertreter der achten Gruppe, die, wenn überhaupt, lediglich in der zweiten Wertigkeitsstufe reagieren. Eine genaue Bestimmung ihres Verhältnisses zum Dithizon war bisher nicht möglich. Während Fe³⁺ in kleinen Mengen kaum reagiert, erfolgt beim Co und Ni zwar eine Reaktion, doch tritt anscheinend, besonders in alkalischer Lösung, eine sehr rasche Zersetzung der Dithizonverbindungen unter Abscheidung von Kobalt- oder Nickelsulfid ein. Beständig ist hingegen die Palladiumverbindung, die in schwach saurer oder neutraler Lösung erhalten wird. Von den übrigen Platinmetallen reagiert das an sich unbeständige, zweiwertige Pt, wie es scheint, unter Bildung einer Keto- und einer Enolverbindung, während Pt⁴⁺ und die übrigen Metalle dieser Gruppe in der beständigen vierwertigen Stufe nicht reagieren.

Allgemein kann man sagen, daß die Stabilität der Dithizonkomplexe um so größer ist, je weiter unten das Metall in einer Vertikalreihe und je weiter links es in einer Horizontalreihe des periodischen Systems steht.

Die Enolformen zeigen wie die Ketoverbindungen Merkmale innerkomplexer Körper, z. B. in der Färbung, Wasserunlöslichkeit, z. T. Löslichkeit in organischen Medien. Zwischen den Enolverbindungen der einwertigen und der zweiwertigen Metalle besteht jedoch gerade bzgl.

³⁾ Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch die an sich unbeständigen niederen Wertigkeitsstufen einzelner Metalle der Hauptgruppen innere Dithizonkomplexe zu bilden vermögen.

des letztgenannten Punktes insofern ein bemerkenswerter Unterschied, als die rot bis violettrot gefärbten Verbindungen der einwertigen Metalle Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold zum Unterschiede von denjenigen der zweiwertigen in CCl₄ und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Es ist möglich, daß dieser Unterschied strukturell bedingt ist (vgl. oben). Die CCl₄-Lösung des zweiwertigen Hg-Enolkomplexes ist violettrot, die des Cu-Komplexes gelbbraun gefärbt.

Die größere analytische Bedeutung besitzen die Ketokomplexe, da sie pro Metallatom die doppelte Zahl Dithizonmoleküle als die Enolverbindungen gebunden enthalten. Sie sind im allgemeinen in organischen Lösungsmitteln (CCl₄) gut löslich. Die intensiven Färbungen der CCl₄-Lösungen verschieben sich mit steigendem Atomradius der Metalle von Violett über Orange, Gelb nach Rot.

Ni, Co, Cu, Zn, Sn	Ag, Au, Bi, Hg	Cd, Pb, Tl
violette Töne	orange bis gelbe Töne	rote Töne

Die mannigfaltige Reaktionsfähigkeit der Dithizonkomplexe bei verschiedenartiger Reaktionseinstellung ist die Grundlage der zumeist hohen Spezifität der auf die Dithizonreaktionen gegründeten Nachweisverfahren geworden. Hierüber geben die beiden folgenden Tabellen näheren Aufschluß.

Tabelle 2. Existenz der Dithizonkomplexe bei verschiedener Reaktionseinstellung.

Reaktionseinstellung	Reagierende Metalle
Neutral	Alle komplexbildenden Metalle
Alkalisch	Hg, Ag, Cu (E). Cd (K)
	Pd, Zn, Co, Ni (wäßrige Phase)
Sauer	Pd, Au, Hg, Ag, Cu (K)
CN ⁻ schw. alkalisch	Sn ^{II} , Pb, Bi, Tl ^I (K)

E = Enolverbindungen K = Ketoverbindungen

In neutraler Lösung reagieren sämtliche komplexbildenden Metalle, und zwar die zur Bildung von Enolkomplexen fähigen in der Enolform, alle anderen in der Ketoform. Au, Pd und Ag ergeben in CCl₄ schwerlösliche Verbindungen. In stark alkalischer Lösung ändert sich die Reaktionsfähigkeit bereits erheblich. Au-Dithizon ist unbeständig. Die Komplexe der Metalle Pd, Zn, Co, Ni ergeben gefärbte wäßrige Lösungen von allerdings geringer Haltbarkeit⁴⁾. Die Verbindungen des Co, Ni und wahrscheinlich auch des Pd zersetzen sich dabei anscheinend unter Bildung von Sulfid, das CCl₄ z. T. in kolloidaler Verteilung dunkel färbt. Überhaupt nicht mehr existenzfähig sind bereits in schwach alkalischer Lösung die Komplexe der Metalle Fe, Sn, Pb, Tl, Bi.

Gegen Mineralsäuren sind lediglich die Ketoverbindungen der Metalle in der Reihe von Pd bis Cu beständig. Bei Ausführung der Dithizonreaktionen in saurer Lösung erhält man also eine scharf umgrenzte analytische Gruppe. Ergänzend zu bemerken ist dabei, daß sich in schwach saurer, acetatgepufferter Lösung die Dithizonate des Zn quantitativ und der Metalle Co, Ni, Cd, Pb teilweise bilden können. Außerdem sind einige bereits gebildete Komplexe (des Zn, Co, Ni) relativ beständig gegen verdünnte organische Säuren.

Durch Cyanionen werden die meisten Schwermetallionen in schwach alkalischer Lösung so vollständig unter Bildung komplexer Cyanide abgefangen, daß eine Dithizonreaktion unterbleibt. Nur die Cyanide der Metalle Sn, Pb, Bi, Tl spalten noch Metallionen in einem zur Komplexbildung mit Dithizon ausreichenden Maße ab, wodurch eine weitere analytische Gruppe gebildet wird.

⁴⁾ Es ist nicht bekannt, welche Struktur diese Verbindungen in wäßriger Lösung besitzen. Zu vermuten wäre eine Enolisierung.

Tabelle 3. Existenz von Dithizonkomplexen bei verschiedener Reaktionseinstellung.

Reaktions-einstellung	Reagierende Metalle (K)
CN' schw. sauer	Pd, Hg, Ag, Cu
SCN' schw. sauer	Au, Hg, Cu
CN' + SCN' schw. sauer	Hg, Cu
Cl' schw. sauer	Pd, Au, Hg, Cu
J' schw. sauer	Pd, Au, Cu

K = Ketoverbindungen

Bereits in schwach saurer Lösung (vgl. Tab. 3) werden die Cyanidkomplexe so weitgehend zerlegt, daß von den an sich in saurer Lösung reaktionsfähigen Metallen lediglich Au maskiert bleibt. In Rhodanidlösungen sind von den sonst in saurer Lösung stabilen Komplexen diejenigen des Ag und Pd unbeständig. Durch Kombination von CN' und SCN' kann man Au, Ag und Pd maskieren.

Von den Halogenionen wirkt ein großer Überschuß an Cl' oder Br' bei Ag, nicht aber bei Hg reaktionshindernd; J' maskieren hingegen beide Metalle.

Weitere Unterscheidungsmöglichkeiten sind durch Überführung einzelner Metalle in höhere, indifferente Wertigkeitsstufen gegeben (Sn, Tl, Fe, Pt). Ferner können gegebenenfalls die störenden Kationen der edleren Metalle durch starke Reduktionsmittel (HPO₂, NH₂OH.HCl usw.) abgeschieden und entfernt werden.

Es hat sich außerdem gezeigt, daß einige Dithizonkomplexe gegen H₂S (und NH₄SH) beständig sind, während die Mehrzahl der Komplexe unter Bildung der entsprechenden Sulfide zerlegt wird. Dies geschieht bei allen Metallen, deren Sulfide ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt aufweisen. Hinreichend groß ist hingegen das Löslichkeitsprodukt nur bei den Metallen Zn⁶), Co und Ni, deren Dithizonate in CCl₄-Lösung gegen H₂S beständig sind. Gegen NH₄SH ist nur die Co-Verbindung einigermaßen beständig.

II. Allgemeines über Extraktionsreaktionen mit Dithizon.

Die bei den Dithizonverbindungen ungewöhnlich stark ausgeprägten Merkmale innerer Komplexverbindungen, völlige Wasserunlöslichkeit, Löslichkeit in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Mitteln und typische Färbungen dieser Lösungen, haben eine dieser Eigenart besonders angepaßte Ausführungsform analytischer Reaktionen zu voller Entfaltung gebracht: die Extraktionsreaktion. Grundsätzlich erfolgt sie beim Dithizon fast immer in der Weise, daß das nachzuweisende Metall mit der grünen Lösung des Dithizons in CCl₄ aus der wäßrigen Lösung extrahiert wird, wobei der CCl₄-Phase eine ganz bestimmte Färbung erteilt.

Die Verwendung von Extraktionsreaktionen zur Empfindlichkeitssteigerung analytischer Nachweise, Stabilisierung von in Wasser unbeständigen Reaktionsprodukten oder quantitativen Trennungen ist selbstverständlich nicht neu. Erwähnt seien z. B. die Extraktion mit Amylalkohol bei den bekannten Nachweisreaktionen des Eisens und Cobalts mit Rhodaniden oder die quantitative Ausätherung des Eisens als Chlorid nach Rothe.

Jedoch besteht zwischen den bekannten Reaktionen und den Dithizonreaktionen doch ein analytisch wichtiger Unterschied quantitativer Natur: Bei den erstgenannten Reaktionen ist das Reaktionsprodukt nicht bloß im organischen Mittel, sondern auch in der wäß-

rigen Phase mehr oder weniger löslich, während die Metallkomplexe des Dithizons sich in Wasser praktisch nicht lösen. Gerade die hierdurch bedingte weitgehende Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes zugunsten der organischen Phase macht diese Extraktionsreaktionen anderen analytischen Verfahren überlegen.

Gleich den Tüpfelreaktionen auf Papier erhalten die Extraktionsreaktionen mit Dithizon ihre hohe Empfindlichkeit durch lokale und damit sichtbar gemachte Anreicherung des Reaktionsproduktes. Diese Anreicherung ist im allgemeinen bei den Extraktionsreaktionen wegen der günstigen Lage der Löslichkeitsverteilung noch erheblich weitergehend als bei den Tüpfelreaktionen und anderen Mikroverfahren. Man erreicht daher bei den Dithizonreaktionen, insbesondere durch extraktive Anreicherung⁵⁾, kaum zu übertreffende Grenzkonzentrationen von 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ und Grenzverhältnisse zu anderen Elementen in der Größenordnung von 10⁻⁶ bis 10⁻⁴.

Wenn einerseits auf diese Weise die Empfindlichkeit der Spektralanalyse erreicht und übertroffen werden kann, so besteht bei den Dithizonreaktionen andererseits durchaus die Möglichkeit einer Anpassung an jeweilige Forderungen einer geringeren Empfindlichkeit. Befürchtet man eine Überempfindlichkeit, so verringert man die Schärfe des Nachweises durch Erhöhung der Konzentration der Reagenslösung (z. B. von 3–6 mg auf 20 mg Dithizon auf 100 cm³ CCl₄) und Vergrößerung ihres Volumens sowie gegebenenfalls durch Verminderung des Volumens der wäßrigen Phase.

Ein besonderer Vorteil der Extraktionsreaktionen ist ferner ihre Unabhängigkeit von der Eigenfärbung oder Trübung der wäßrigen Phase, wodurch sonst analytisch verwendete Farbreaktionen erheblich beeinflußt werden können.

Schließlich sind die Extraktionsreaktionen mit Dithizonlösung in CCl₄ gerade wegen ihres günstigen Verteilungsgleichgewichtes für quantitative Bestimmungen und Trennungen besonders gut geeignet. Sie sind z. B. die Grundlage für das weiter unten beschriebene Arbeitsprinzip der „extraktiven Titration“ geworden.

III. Neue qualitative Nachweisreaktionen.

Zu den früheren⁷⁾ Mitteilungen über die Mehrdeutigkeit der Nachweise von Kupfer, Silber, Quecksilber und Cadmium sind auf Grund weiterer Untersuchungen noch einige ergänzende Bemerkungen zu machen.

Beim Nachweis von Kupfer und Silber können die früher angegebenen Mehrdeutigkeiten der verschiedenen Reaktions-einstellungen noch um einen Punkt verringert werden, wenn vorher Platin in die vierwertige Stufe übergeführt wurde.

Die von Wölbling und Steiger⁸⁾ für den Quecksilbernachweis neben Cu empfohlene spezielle Ausführung in ameisensauren Lösung hat sich nicht als notwendig erwiesen: der Nachweis neben Kupfer gelingt in beliebig angesäuerter Lösung. In schwach schwefelsaurer Lösung liegt die Erfassungsgrenze bei 0,3 γ Hg (Tropfenreaktion), das Grenzverhältnis bei 1 : 20 000, also noch wesentlich günstiger als nach Wölbling und Steiger (1 : 3000 bis 4000).

Der Cadmiumnachweis versagte bisher in Gegenwart von Cu⁹⁾. Die Erkennung kleiner Cd-Mengen gelingt jedoch auch bei Vorhandensein von viel Cu, wenn dieses durch Kochen mit unterphosphoriger Säure abgeschieden wird. Die mit einigen Tropfen der Säure (50%ige HPO₂) behandelte Lösung wird in einem Schälchen auf dem Sandbade so weit eingedampft, bis Flämmchen von brennendem Phosphorwasserstoff auftreten. Die mit etwas dest. H₂O verdünnte Lösung wird filtriert, stark alkalisch gemacht und wie üblich mit Dithizon

⁵⁾ H. Fischer, diese Ztschr., 1. c.

⁷⁾ H. Fischer, 1. c.

⁸⁾ H. Wölbling u. B. Steiger, 1. c.

⁹⁾ H. Fischer, 1. c.

⁶⁾ Vgl. H. Wölbling u. B. Steiger, diese Ztschr. 46, 279 [1933].

auf Cd geprüft. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,2 bis 0,4 γ Cd, das Grenzverhältnis 1 : 25 000.

Die Reihe der qualitativ mit Dithizon in spezifischer Reaktionseinstellung nachweisbaren Elemente konnte inzwischen um die Metalle Zink, Wismut, Gold und Palladium erweitert werden. Die Ausführung der Reaktionen geschieht grundsätzlich in der gleichen Weise wie bei den früher beschriebenen Verfahren.

Die Mehrdeutigkeiten¹⁰⁾ für diese Nachweisverfahren bei z. T. verschiedener Reaktionseinstellung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 4. Mehrdeutigkeit einiger Nachweisverfahren mit Dithizon bei verschiedener Reaktionseinstellung.

Metall	Reaktionseinstellung	Mehrdeutigkeit	Bemerkungen
Pd	Saure Lösung	1 (Au)	Pt ^{III} zu Pt ^{IV} oxydiert
Au	Saure Lösung Saure Lösung + Cl ⁻ Saure Lösung + J ⁻	3 (Hg, Ag, Pd) 2 (Hg, Pd) 1 (Pd)	Pt ^{III} zu Pt ^{IV} oxydiert
Bi	KCN-Lösung + NH ₄ ⁺	1 (Pb)	Sn und Tl vorher oxydiert
Zn	Saure Lösung + Na-Acetat, Färbung gegen Essigsäure beständig	5 (Au, Hg, Pd, Ag, Cu)	M = O nach Reduktion mit HPO ₂

Für den Nachweis von Zink mit Dithizon war schon früher eine zwar sehr empfindliche, aber wenig spezifische Ausführungsform in neutraler Lösung angegeben worden¹¹⁾. Der verbesserte Nachweis¹²⁾ wird im Reagensglas in schwach saurer, durch Zusatz von Na-Acetat gepufferter Lösung (Umschlag von Kongopapier nach Rot) ausgeführt. Zink ergibt eine Violettrotfärbung, welche zum Unterschiede von Pb und Cd, die in größeren Konzentrationen ebenfalls reagieren könnten, gegen 5%ige Essigsäure relativ beständig ist.

Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 γ Zn in 0,5 cm³, die Grenzkonzentration bei extraktiver Anreicherung¹³⁾ bis zu 1 : 50 000 000 (1 γ Zn in 50 cm³, bei längerem Schütteln). Die an sich störenden Metalle Cu, Hg, Ag, Au, Pd können durch Kochen mit unterphosphoriger Säure abgeschieden und vor Ausführung des Zn-Nachweises abgetrennt werden. Co und Ni können mit einer Dunkelviolett färbung reagieren, die jedoch von etwa vorhandenem Zn überdeckt wird¹²⁾.

Der Nachweis des Wismuts geschieht wie derjenige des Bleis in Gegenwart von KCN, jedoch unter gleichzeitigem Zusatz von etwas NH₄-Salz, um die alkalische Reaktion des Cyanids, durch welche die Empfindlichkeit des Nachweises verringert wird, zu puffern. Wismut reagiert mit einer Orangefärbung. Zu etwa 1 cm³ der neutralen im Reagensglas befindlichen Versuchslösung werden 0,5 cm³ 5%ige KCN-Lösung und 0,5 cm³ 5%ige NH₄Cl-Lösung zugesetzt und mit 0,3 cm³ Dithizonlösung in CCl₄ geschüttelt. Der Nachweis gelingt direkt neben allen Metallen, außer Pb, Tl^I und Sn^{II}. Neben den beiden letzten Metallen ist er nach deren Überführung in die höheren Wertigkeitsstufen durchführbar.

Gold kann in schwach saurer Lösung durch einen Farbumschlag der grünen Dithizonlösung nach schwach (bräunlich) Gelb nachgewiesen werden. In der CCl₄-Schicht schwimmen dabei meist gelbliche Flöckchen, die möglicherweise von bis zum Metall reduziertem Au herrühren können (vgl. w. oben). Die Erfassungsgrenze beträgt bei Ausführung als Tropfenreaktion (in kleinen Probiergläsern) 0,05 γ Au. Das Gold ist direkt neben allen Metallen, außer Hg, Ag, Pd, nachweisbar. Neben Ag gelingt der Nachweis bei Zusatz von NH₄Cl (1 cm³ 20%ige Lösung + 0,3 bis 0,5 cm³ Reagenslösung). Bei Anwesenheit von Hg versetzt man die schwach saure Lösung mit 10%iger KJ-Lösung (auf etwa 1 mg Hg 0,2 cm³ der KJ-Lösung) und verdünnt auf etwa 2 cm³. Das als komplexes Jodid ge-

bundene Quecksilber reagiert nicht, so daß die Au-Reaktion sichtbar wird.

Palladium besitzt, wie es scheint, von allen Metallen die größte Affinität zum Dithizon. Schüttelt man eine schwach saure Pd-Lösung mit der Dithizonlösung in CCl₄, so verblaßt das Grün und macht einer schwer definierbaren, schmutzig grauen Mischfarbe Platz. Im CCl₄ beobachtet man außerdem rötliche Flocken. Die Pd-Lösung reagiert ziemlich langsam, so daß man bei kleinen Pd-Mengen etwa eine halbe Minute schüttelt. Man führt die Reaktion zweckmäßig in kleinen Reagensgläsern mit etwa 0,1 cm³ der schwach sauren Lösung aus, die mit 2 bis 3 Tropfen Reagenslösung geschüttelt werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,4 γ Pd. Der Pd-Nachweis ist in saurer Lösung direkt neben Ag, Cu, Hg und den Pt-Metallen ausführbar, sofern diese letzteren als vierwertige Metalle vorliegen. Er wird also lediglich von Au gestört.

In der folgenden Tabelle sind einige ungefähre Grenzverhältnisse für die oben mitgeteilten Nachweisverfahren zusammengestellt:

Tabelle 5.

Nachweis von		E. G. γ	G. V.	Bemerkungen
Zn	Pb	2	1 : 2600	
Zn	Cd	4	1 : 100	
Zn	Ag	3	1 : 6000	Red. mit HPO ₂
Zn	Cu	3	1 : 2000	Red. mit HPO ₂
Bi	Cu	0,4	1 : 2500	
Bi	Ag	0,3	1 : 10000	
Bi	Zn	0,3	1 : 1800	
Au	Cu	0,2	1 : 2000	
Au	Ag	1	1 : 1200	NH ₄ Cl-Zusatz
Au	Hg	1	1 : 2000	KJ-Zusatz
Pd	Cu	0,8	1 : 5000	
Pd	Ag	2	1 : 3000	
Pd	Hg	2	1 : 3500	

Die Grenzverhältnisse neben anderen, nicht erwähnten Elementen liegen meistens günstiger als 1 : 1000.

IV. Systematischer Analysengang mit Gruppenreaktionen.

Oben konnte gezeigt werden, daß die Dithizonreaktionen sich je nach Einstellung der Reaktion in bestimmte Gruppen einteilen lassen. Mit ihrer Hilfe wird eine sehr rasche Orientierung erreicht, da man z. B. bei Versagen einer Gruppenreaktion zumeist sofort auf Abwesenheit der zu der Gruppe gehörigen Metalle schließen kann. In der folgenden Tabelle sind vier derartige Gruppenreaktionen zusammengestellt, die man zweckmäßig in der angegebenen Reihenfolge ausführen wird.

Tabelle 6. Gruppenreaktionen der Dithizonate.

Gruppe I. Saure Lösung					
Reaktionsfähigkeit CCl ₄ -Färbg.	Pd violette Flocken	Au hellbräunlich	Hg orangegelb	Ag gelb	Cu violett
Gruppe II. CN ⁻ -haltige Lösg., schw. alkal. (nahe Lackm.-Umschl.)					
Reaktionsfähigkeit CCl ₄ -Färbg.	Sn ^{II} violett	Tl ^I rot	Pb zinnober	Bi orange	
Gruppe III. Schw. saure acetatgepufferte Lösung					
Reaktionsfähigkeit CCl ₄ -Färbung	Zn violettrot	Co Ni dunkelviolett (wenig empf.)	Viel Pb, Cd reagieren rot, jedoch mit 2%iger Essigsäure zersetzt		
Gruppe IV. Alkal. Lös. (Endkonz. ca. 5% NaOH, Tartratzusatz)					
Reaktionsfähigkeit CCl ₄ -Färbung	Co dunkelbraun (wenig empf.)	Ni schw. bräunlich (wenig empf.)	Cd rot		

In den Horizontalspalten sind die Metalle nach ihrer Reaktionsfähigkeit mit dem Dithizon derart angeordnet, daß jedesmal das links stehende Metall seine sich rechts anschließenden Nachbarn aus den Dithizonkomplexen verdrängen kann und daher bevorzugt vor diesen reagiert. Man kann also bei den meisten Reaktionen neben der positiven auch eine negative Aussage machen, nämlich bzgl. der Abwesenheit der links vor

¹⁰⁾ H. Fischer, l. c.

¹¹⁾ H. Fischer, Mikrochemie 8, 326 [1930].

¹²⁾ H. Fischer u. G. Leopoldi, Z. analyt. Chem. 97, 385 [1934].

¹³⁾ Vgl. H. Fischer, diese Ztschr., l. c.

dem nachgewiesenen Element stehenden Metalle¹⁴⁾. Im Zweifelsfalle vergleicht man mit den unter gleichen Bedingungen hergestellten Testfärbungen bekannter Metalle¹⁵⁾. Die Reaktionen werden zweckmäßig in kleinen Reagensgläschen oder Zylindern mit Glasstopfen ausgeführt. Man verwendet z. B. 1 cm³ Reagenslösung (3–5 mg D. in 100 cm³ CCl₄) und einige Kubikzentimeter der wäßrigen Lösung.

Die Ausführung der Gruppenreaktionen I und II kann unabhängig voneinander erfolgen. War die Gruppenreaktion I positiv, so sind die Reaktionen der Gruppe III und IV nur nach Entfernung der Metalle der ersten Gruppe durchführbar. Dies geschieht am besten durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in der Wärme, wodurch alle Metalle dieser Gruppe abgeschieden werden (vgl. oben die Angaben beim Cd-Nachweis). Nach Filtration des Metallpulvers schüttelt man das saure Filtrat zur Kontrolle nochmals etwa eine halbe Minute mit Reagenslösung durch und extrahiert evtl. noch zurückgebliebene Metallspuren.

Die Reaktion III dient in erster Linie zum Nachweis des Zinks. An sich können auch Cd und Pb Rotfärbungen ergeben. Zum Unterschied von Zn werden die abgetrennten CCl₄-Lösungen von Cd und Pb beim Schütteln mit 2%iger Essigsäure sofort rein grün, während Zink-Dithizon langsamer zersetzt wird und zunächst eine Mischfarbe zwischen Violettrot und Grün ergibt.

Eine Dunkelviolettfärbung bei der Gruppenreaktion III deutet auf Gegenwart merklicher Mengen Co oder Ni.

Sind einzelne Gruppenreaktionen positiv ausgefallen, so werden weitere Prüfungen mit Dithizon bei passender Wahl spezifischer Reaktionseinstellungen durchgeführt (vgl. z. B. Tab. 4).

In der ersten Gruppe kann man sich dabei komplexbildender Zusätze, wie z. B. SCN', J', Cl', CN' oder SCN + CN' bedienen oder in alkalischer Lösung arbeiten¹⁶⁾. In der zweiten Gruppe kann man z. B. Sn^{II} oxydieren¹⁷⁾ (oder noch besser durch Abrauchen mit HBr/Br₂ verflüchtigen). Gleichfalls kann das an sich selten vorkommende Tl oxydiert werden¹⁷⁾. In Gegenwart von Pb wird Bi verdeckt. Bei Anwesenheit von Co oder Ni in der vierten Gruppe muß der Nachweis des Cd unter Zusatz von SnCl₂¹⁸⁾ ausgeführt werden.

Grundsätzlich ergeben sich für die Gruppenreaktionen zwei Arten der Anwendung: einmal die Prüfung auf das Vorhandensein von sehr kleinen Metallkonzentrationen, die als Verunreinigungen in irgendwelchen Stoffen enthalten sein können, zweitens die qualitative Analyse absolut kleiner Stoffmengen, welche an sich höhere Metallkonzentrationen (Prozente) enthalten können.

Zur ungefähren Schätzung der Größenordnung der Metallkonzentration empfiehlt sich besonders im ersten Falle eine mit verschiedenen Substanzmengen wiederholte Ausführung der Gruppenreaktionen.

Beispielsweise kann man die Reaktionen mit Lösungen von 10 mg, 1 mg und 0,1 mg des zu untersuchenden Stoffes durchführen (z. B. enthalten in je 1 cm³ Lösung). Bei Ausführung der Gruppenreaktionen mit etwa 1 cm³ der Reagenslösung (z. B. 3–4 mg D. in 100 cm³ CCl₄) kann man die Erfassungsgrenze für die mit Dithizon nachweisbaren Metalle mit etwa 1 γ ansetzen¹⁹⁾. Tritt nun z. B. eine Reaktion bereits bei Untersuchung von 10 mg Substanz nicht mehr ein, so kann man annehmen, daß das nachzuweisende Metall, wenn überhaupt, nur etwa in einer Konzentration unter 0,01% vorhanden ist. Ist sie aber

¹⁴⁾ Bei positiver Au-Reaktion besteht allerdings die Möglichkeit der Anwesenheit kleinerer Pd-Mengen. In den anderen Fällen liegen die Grenzverhältnisse weit günstiger.

¹⁵⁾ Kleine Mengen Sn(II) und Tl(I) sind wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit an Luft oft kaum nachweisbar.

¹⁶⁾ Vgl. H. Fischer, I. c.

¹⁷⁾ Z. B. durch tropfenweisen Zusatz von FeCl₃-Lösung in schwach saurer Lösung, bis zum Auftreten leichter Gelbfärbung.

bei dieser angewandten Menge positiv, versagt hingegen bei 1 mg oder erst bei 0,1 mg, so läßt sich aus diesem Befund auf einen Gehalt in der Größenordnung von 0,01 bis 0,1% oder von 0,1 bis 1% schließen. Tritt die Reaktion jedoch noch bei 0,1 mg ein, so würde die Probe von dem Metall mehr als etwa 1% enthalten.

Will man mit einer sehr kleinen Substanzmenge auskommen oder größere Metallgehalte schätzen, so ist die Durchführung einer stufenweisen Extraktion sehr zweckmäßig.

Man verwendet z. B. 0,2 mg Substanz, gelöst in einigen Kubikzentimetern H₂O, und extrahiert in einem Scheidetrichter portionsweise mit z. B. jedesmal 3 cm³ Reagenslösung.

Man beginnt zunächst mit der Extraktion in saurer Lösung. Jede Fraktion wird, solange die grüne CCl₄-Lösung umschlägt, in ein gesondertes Reagensglas abgelassen und gegebenenfalls gesondert untersucht. Die Metalle werden im allgemeinen in der Reihenfolge ihrer Affinität zum Dithizon extrahiert. Zuerst treten Pd und Au auf, dann folgen Hg, Ag und Cu. Zumeist kann man schon an der Farbe der Fraktion auf das Vorhandensein eines bestimmten Metalles schließen. Zur weiteren Identifizierung werden einige zusätzliche Reaktionen verwendet, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die gefärbten CCl₄-Lösungen werden mit den betreffenden Reagenslösungen gut durchgeschüttelt.

Tabelle 7.

Metall	Farbe der CCl ₄ -Lösung	Reaktionen der CCl ₄ -Lösung
Pd	schmutziggrau mit rötlichen Flocken bräunlichgelb mit entsprechend gefärbten Flocken	5%ige KSCN-Lösung: grün
Au		5%ige KJ-Lösung: beständig; NH ₃ -Lösung: rötliche Flocken
Hg	orangegelb	5%ige NaCl-Lösung: beständig; 5%ige KJ-Lösung: grün
Ag	gelb	5%ige NaCl-Lösung: grün; 1%ige KSCN-Lösung: grün
Cu	violett	5%ige NaOH-Lösung: gelbbraun

Zu beachten ist, daß stark oxydierende Stoffe eine Gelbfärbung ergeben können, die jedoch zum Unterschied von den Färbungen des Hg und Ag mit KCN-Lösung nicht entfärbt wird.

Nach Extraktion der in saurer Lösung reagierenden Metalle wird die zu untersuchende Lösung mit Na-Acetat bis zum Umschlag von Kongopapier (nach Rot) gepuffert und weiter extrahiert. Zn kann vollständig abgetrennt werden, während die Metalle Co, Ni, Cd, Pb und Sn^{II} nur bei Vorhandensein größerer Konzentrationen in die CCl₄-Lösung übergehen. Die Anwesenheit von zweiwertigem Sn ist allerdings kaum zu erwarten, da sich kleine Mengen Sn^{II} sehr rasch zu indifferentem Sn^{IV} oxydieren.

Die Reaktionen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 8.

Metall	Farbe der CCl ₄ -Lösung	Reaktionen der CCl ₄ -Lösung
Zn	violettrot ¹⁸⁾	2%ige Essigsäure: Mischfarbe zwischen violett und grün; H ₂ S-Wasser: beständig
Co	dunkelviolet	3%ige NaOH-Lösg.: CCl ₄ dunkelbr. wäßrige Phase violett ¹⁹⁾
Ni	dunkelviolett	3%ige NaOH-Lösung: CCl ₄ schmutziggelb wäßrige Phase blaugrün ¹⁹⁾
Cd	rot	5%ige NaOH-Lösung: beständig
Pb	rot	1%ige KCN-Lösung: beständig
Sn ^{II}	violett	1%ige KCN-Lösung + 1%ige NH ₄ Cl-Lösung: beständig; Waschen mit 5%iger KCN-Lösung: unbeständig

¹⁸⁾ Bei Überschuß von Dithizon treten entsprechende Mischfarben mit Grün auf.

¹⁹⁾ Färbung der wäßrigen Phase tritt bei kleinen Mengen (einigen Gamma) nicht mehr auf. Unbeständig.

Nach Abtrennung der obenerwähnten Metalle wird die Lösung vorsichtig mit NH_3 neutralisiert und mit KCN versetzt. Bei der sich anschließenden Extraktion erhält man die Metalle Sn^{II} , Tl^I , Pb und Bi (soweit sie nicht schon aus der acetatgepufferten Lösung isoliert wurden). Sn^{II} und Tl^I dürften dabei wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nur in selteneren Fällen auftreten. Um Störungen zu vermeiden, dürfte es sich eher empfehlen, sie vorher mit einigen Tropfen FeCl_3 -Lösung (bis zum Auftreten einer Gelbfärbung der Lösung) zu oxydieren. Die Rotfärbung des Pb tritt vor der Orangefärbung des Bi auf. Zur weiteren Identifizierung dient beim Bi die Unbeständigkeit der Orangefärbung gegenüber Waschen mit 5%iger KCN-Lösung.

Durch colorimetrischen Vergleich mit bekannten Metallmengen ist in Reagensgläschen eine etwas genauere Schätzung möglich. Ein weiteres Hilfsmittel zur quantitativen Messung ist die „extraktive“ Titration (siehe weiter unten).

V. Oberflächenreaktionen mit Dithizon.

Eine Reihe von Metallen reagiert nicht nur in wäßrigen Lösungen mit der Dithizonlösung in CCl_4 , sondern auch in fester metallischer Form oder in Form fester Verbindungen. Auf diese Tatsache wurde schon von *Wölbling* und *Steiger*²⁰⁾ hingewiesen. Eine nähere Untersuchung des Verhaltens der verschiedenen Elemente in Form von Metallen, Legierungen und Verbindungen ergab, wie nicht anders zu erwarten war, ganz verschieden ausgeprägte Reaktionsfähigkeiten. Besonders leicht reagiert Blei sowohl in metallischer Form als auch in Legierungen oder Verbindungen.

Bringt man metallisches Pb mit der sehr verdünnten grünen Dithizonlösung in Berührung, so färbt sich die KCN-Lösung nach einigen Minuten Einwirkungsdauer rot. An der Beständigkeit der Färbung gegen KCN-Lösung kann Pb -Dithizon nachgewiesen werden. Das Blei reagiert in den verschiedensten Legierungen ebenfalls, was wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß die Löslichkeit des Bleis in anderen Metallen meist recht gering ist. Im Messing konnten 1%, 0,25% und 0,1% Pb nach 20 Minuten einwandfrei durch die KCN-Reaktion nachgewiesen werden. Die Färbungen waren dabei dem Pb -Gehalt entsprechend abgestuft. Bei 0,01% Pb war eine — allerdings äußerst schwache — Reaktion zu bemerken. Aus den Messingproben geht auch Cu in Lösung, jedoch bedeutend langsamer als Pb .

Es läßt sich diese Reaktion also z. B. im Betriebe zur raschen Unterscheidung von Pb -haltigem und Pb -freiem oder Pb -armem Messingschrott verwenden. Ebenso konnte Pb in anderen, z. T. stärker Pb -haltigen Legierungen, z. B. Lötzinn, Pb -Bronze, *Woodschem* Metall und Pb -haltigem Aluminium (0,3% Pb) nachgewiesen werden.

Sehr leicht tritt die Reaktion in Berührung mit dem Carbonat und Acetat ein, verhältnismäßig gut mit dem Nitrat, schwerer mit dem Sulfid, Chromat, träge mit dem Sulfat. Die Oxyde des Bleis entfärben das Reagens, der Farbstoff wird an der Oberfläche festgehalten. In der Praxis kann man die Reaktion z. B. zur schnellen Unterscheidung bleihaltiger von bleifreien Anstrichstoffen (z. B. Bleiweiß von Zinkweiß oder Lithopone) oder von Kitten verwenden.

Gute Reaktionsfähigkeit zeigt auch Zink in Form von Metall, Legierungen und Verbindungen. Zur Erkennung dient die relative Beständigkeit der Rotfärbung gegen 2%ige Essigsäure oder H_2S -Wasser. Es reagiert z. B. als Sulfat, gefälltes Sulfid, nicht jedoch in mineralischer Blende²¹⁾, im Oxyd, Carbonat, in Lithopone usw. Von Legierungen reagieren z. B. Messing (35% Zn), deutsche Legierung (10% Zn im Al), nicht aber Rotguß (7% Zn).

²⁰⁾ I. c.

²¹⁾ Bei sehr feinem Pulver tritt langsam Reaktion ein.

Ebenso kann man Kupfer in allen genannten Legierungen und manchen Verbindungen nachweisen. Silber wird in metallischer Form und in Legierungen bedeutend schwieriger angegriffen; das Nitrat reagiert sofort, während die Halogenide indifferent bleiben. Eine systematische Untersuchung dieser interessanten Oberflächenreaktionen ist im Gange.

VI. Quantitative Bestimmungsverfahren²²⁾.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Metallmengen können mit Vorteil colorimetrische oder maßanalytische Dithizonverfahren verwendet werden. In beiden Fällen wird von der Extraktionsreaktion Gebrauch gemacht.

Versuche zur Verwendung der Dithizonkomplexe für gravimetrische Verfahren haben bisher wenig Erfolg gehabt. Die voluminösen Fällungen halten Wasser beim Trocknen hartnäckig fest und zersetzen sich meist schon teilweise bei Trocknungstemperaturen von 100°C . Man ist also gezwungen, als Wägeform z. B. das durch Glühen erhaltliche Metalloxyd zu benutzen, wobei man den Vorteil des hohen Molekulargewichtes der Dithizonate einbüßt. In vielen Fällen treten beim Veraschen auch noch Schwierigkeiten durch Verpuffen sowie ferner durch teilweisen Übergang der Verbindungen in Sulfide oder Sulfate auf.

Zur colorimetrischen Bestimmung extrahiert man mit einer Lösung von Dithizon in CCl_4 (z. B. 6 bis 10 mg auf 100 cm^3 CCl_4) und entfernt das überschüssige Dithizon aus der CCl_4 -Lösung des gebildeten Dithizonates durch Waschen mit einer schwach alkalischen Lösung. Handelt es sich um ein beständiges Dithizonat, so wird nach dem Waschen die Färbung seiner CCl_4 -Lösung direkt zur colorimetrischen Bestimmung verwendet. In anderen Fällen wird die CCl_4 -Lösung mit verdünnter Säure gewaschen und die durch Zersetzung des Dithizonkomplexes entstandene Grünfärbung des freien Dithizons colorimetriert. Um die Bestimmung in einem möglichst weiten Anwendungsbereich störungslos durchführen zu können, bevorzugt man bei der Extraktion möglichst eine spezifische Reaktionseinstellung (vgl. z. B. die qualitativen Nachweisverfahren). Im allgemeinen können Metallmengen zwischen 5 bis 10 γ und 80 bis 100 γ bestimmt werden. Der Fehler beträgt etwa 1 bis 5%. Noch kleinere Mengen kann man durch Vergleich in kleinen Reagensgläschen schätzen. Die Verfahren können zur Bestimmung von Metallgehalten in der Größenordnung von Prozenten bis herab zu etwa $10^{-3}\%$, in besonderen Fällen bis $10^{-4}\%$ verwendet werden.

Bereits früher mitgeteilt wurden die Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Blei und Kupfer²³⁾. Die Pb -Bestimmung ist in KCN-haltiger Lösung praktisch neben allen Metallen durchführbar. Die Cu -Bestimmung gelingt in saurer Lösung direkt neben allen Metallen, außer Au , Ag und Pd .

Neuerdings wurde ein im Prinzip der Bleibestimmung gleiches Verfahren für Wismut ausgearbeitet. Zum Unterschied von der Bestimmung des Pb muß bei der Extraktion des Bi eine durch Zusatz von NH_4 -Salz gepufferte KCN-Lösung angewendet werden, weil Bi -Dithizon bereits durch die Alkalität der KCN-Lösung teilweise angegriffen wird. Direkt neben Pb ist das Verfahren nicht anwendbar; Sn^{II} und Tl^I müssen wie beim Pb vorher oxydiert werden.

Auch Zink läßt sich colorimetrisch bestimmen. Zn wird zunächst aus schwach saurer, mit Natriumacetat bis zur Rotfärbung von Kongopapier gepufferter Lösung quantitativ extra-

²²⁾ Über die in diesem Abschnitt skizzierten Verfahren werden demnächst ausführliche Angaben veröffentlicht werden, soweit dies nicht schon geschehen ist (vgl. Pb - und Cu -Bestimmung, H. Fischer u. G. Leopoldi, diese Ztschr. 47, 90 [1934], Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 12, I, 44 [1933]).

²³⁾ H. Fischer u. G. Leopoldi, I. c.

hiert. Zur Abtrennung des Dithizonüberschusses verwendet man eine sehr verdünnte NH_3 -Lösung (1 Teil konz. NH_3 -Lösung : 1000 Teile H_2O). Die nach dem Ansäuern erhaltene grüne Dithizonlösung wird colorimetriert. Untersuchungen über die Bestimmbarkeit von Zn neben anderen Metallen sind z. Z. noch nicht abgeschlossen.

Die Ketoverbindungen der Metalle Gold, Silber, Quecksilber lassen sich nicht zu einer exakten colorimetrischen Bestimmung nach dem oben erwähnten Prinzip verwenden, da sie sich bei dem Versuch, einen Reagensüberschuß durch schwach alkalische Lösung zu entfernen, leicht in die Enolverbindungen umwandeln, die an sich wegen ihrer geringen CCl_4 -Löslichkeit ebenfalls für diesen Zweck ungeeignet sind.

Eine ungefähre Schätzung ist selbstverständlich bei allen mit Dithizon reagierenden Metallen möglich, wenn bei der in schwach saurer oder neutraler Lösung erfolgenden Extraktion ein (durch grünliche Mischfarben erkennbarer) größerer Reagensüberschuß möglichst vermieden wird. Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders zur raschen Orientierung im Anschluß an qualitative Prüfungen.

Genauer wird die Bestimmung, wenn man zum Vergleich bestimmte Mischfarben wählt. So kann man Gold z. B. durch Extraktion mit einem bestimmten Volumen einer überschüssigen gelben Silberdithizonlösung in CCl_4 (hergestellt durch Schütteln der Reagenslösung mit überschüssiger, angesäuerter Ag-Lösung, Waschen mit verdünnter Säure) bestimmen. Das intensive Goldgelb der Ag-Dithizonlösung wird durch Umsetzung mit der Au-haltigen Lösung blasser. Je nach dem Au-Gehalt erhält man verschiedene, vergleichbare Intensitäten.

Maßanalytische Dithizonverfahren bieten wegen ihrer Einfachheit, raschen Ausführbarkeit und Vielseitigkeit häufig Vorteile. Hierbei wird ein neues Arbeitsprinzip der „extraktiven“ Titration angewandt, das ganz der Eigenart der Dithizonreaktionen angepaßt ist. Grundlage des Verfahrens ist wieder die Extraktionsreaktion.

Bei der „extraktiven“ Titration wird das zu bestimmende Metall aus der wäßrigen Lösung mit einer Dithizonlösung (in CCl_4) bekannten Titors quantitativ extrahiert. Als Endpunkt der Extraktion wird das erste erkennbare Auftreten eines kleinen Reagensüberschusses angenommen. Das verbrauchte Volumen Dithizonlösung entspricht der gesuchten Metallmenge.

Dieses Titrationsverfahren wird überhaupt erst ermöglicht durch die günstige Lage des Verteilungsgleichgewichtes zwischen wässriger und CCl_4 -Phase. Wie schon oben erwähnt wurde, sind sowohl Dithizon als auch die Metallkomplexe des Dithizons in Wasser praktisch unlöslich, in CCl_4 aber löslich. Das Gleichgewicht verschiebt sich also sehr weitgehend zugunsten der Aufnahme beider Stoffe im CCl_4 .

Die für die Beobachtung der Titration wesentliche Farbreaktion vollzieht sich also in der CCl_4 -Phase. Sie ist unabhängig von einer etwaigen Färbung der wäßrigen Phase, die eine Titration in dieser allein weitgehend stören würde. Bei Vorhandensein nur einer Phase würde die Erkennbarkeit des Umschlagspunktes neben der Färbung des gebildeten Reaktionsproduktes sehr problematisch sein. Selbst der erhebliche Unterschied in der Färbung von Reagens (grün) und Reaktionsprodukt (violett, gelb oder rot) würde kaum eine genügend scharfe Erkennung des Umschlages ermöglichen. Im Zweiphasensystem der Extraktionsreaktion läßt sich diese Schwierigkeit jedoch leicht durch stufenweise Entfernung der das störende Reaktionsprodukt enthaltenden CCl_4 -Phase und Ersatz derselben durch reines CCl_4 beseitigen.

Die praktische Ausführung der Titration geschieht im Scheidetrichter. Zunächst wird eine Vortitration zur ungefähren Ermittlung der Lage des Endpunktes durchgeführt. Man schüttelt die wäßrige Lösung mit einem bestimmten Volumen Reagenslösung. Zeigt die CCl_4 -Lösung noch die Farbe des

reinen Dithizonates des betreffenden Metalles, so wird sie abgelassen und die Extraktion weiterhin mit bestimmten Volumina Reagenslösung so lange fortgesetzt, bis eine grünliche Mischfarbe der CCl_4 -Lösung die Überschreitung des Endpunktes anzeigt.

Nachdem auf diese Weise die ungefähre Lage des Endpunktes ermittelt worden ist, erfolgt eine zweite Titration mit kleinerer Dosierung der Zusätze im Bereich des Umschlagspunktes (0,1 bis 0,2 cm^3). Zur besseren Erkennung der Reaktion und leichteren Abtrennung werden die kleinen Volumina mit reinem CCl_4 verdünnt und die wäßrige Lösung nach dem Abtrennen der CCl_4 -Lösung mit reinem CCl_4 gewaschen.

Zur Titration dient eine Lösung von 3 bis 5 mg Dithizon in 100 cm^3 CCl_4 , die gegen eine bekannte Metallmenge eingestellt wird. Bei Aufbewahrung in einer dunklen Flasche unter verd. H_2SO_4 (1%ig) verändert die Lösung ihren Titer im Laufe mehrerer Wochen kaum. Die Titration wird in saurer oder neutraler wäßriger Lösung, nicht aber in alkalischer Lösung ausgeführt. Das in alkalischer Lösung gebildete Alkalidithizonat ist wasserlöslich, wodurch also eine Verschlechterung des Verteilungsgleichgewichtes eintreten würde.

In saurer Lösung kann z. B. Silber bestimmt werden. Bei reinen Ag-Lösungen erfolgt der Umschlag von Gelb nach Grün, in Gegenwart von Kupfer (oder großer Mengen anderer Metalle) von Gelb nach der Farbe des betreffenden Elementes. Es können nach diesem raschen Verfahren Metallmengen zwischen etwa 0,5 γ und 100 γ erfaßt werden. Der Fehler liegt in der Regel noch etwas niedriger als bei der colorimetrischen Bestimmung. Die Ag-Bestimmung kann direkt neben allen Metallen, außer Au, Hg, Pb, ausgeführt werden. Das Verfahren eignet sich zur quantitativen Bestimmung von Ag-Gehalten in den Größenordnungen von einigen Prozenten bis zu 10–3%. In einigen Fällen, z. B. im Pb, sind sogar noch spektrographisch nicht mehr erfaßbare Spuren von 10–5% Ag quantitativ bestimmbar.

In neutraler Lösung kann Zink oder Cadmium titriert werden. Die Zn oder Cd enthaltenden Lösungen werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand unter Zusatz von Natriumacetat mit destilliertem Wasser aufgenommen. Die neutralen Lösungen können dann mit der Dithizonlösung titriert werden. Die Untersuchungen über die Bestimmbarkeit der beiden Metalle neben anderen Elementen sind noch nicht abgeschlossen²²⁾.

In zahlreichen Fällen empfiehlt sich die Anwendung indirekter Titrationsverfahren. Sie sind vor allem dann am Platze, wenn der Umschlagspunkt der Reaktion bei dem betreffenden Metall schwer erkennbar ist oder die Reaktion auch in neutraler Lösung nicht quantitativ verläuft. Auch ermöglichen sie die Verwendung an sich unbeständiger Dithizonate.

Bisher konnten zwei Wege beschritten werden: Das erste Verfahren dient zur Bestimmung von Metallen, welche entweder lediglich Ketokomplexe bilden oder träge in die Enolformen übergehen. Im Prinzip erfordert es die gleichen Vorbereitungen wie das colorimetrische Verfahren (Extraktion mit Dithizonlösung, jedoch bekannten Titors, Befreiung vom Dithizonüberschuß, Zersetzung des Dithizonates unter Dithizonabscheidung). An Stelle einer colorimetrischen Bestimmung erfolgt die maßanalytische in der Weise, daß das Dithizon der CCl_4 -Lösung mit einer bekannten überschüssigen Silbermenge gebunden und der Metallüberschuß mit der eingestellten Dithizonlösung zurückgemessen wird. Aus dem Ergebnis kann die gesuchte Metallmenge berechnet werden.

Das Verfahren kann z. B. zur Bestimmung von Zink, Blei, Wismut verwendet werden, deren Extraktion vorher wieder in spezifischer Reaktionseinstellung erfolgt (vgl. oben).

Der zweite Weg ist zur Bestimmung von Metallen geeignet, deren Ketokomplexe leicht in Enolverbindungen übergehen. Die Extraktion erfolgt in saurer Lösung mit einem bestimmten Volumen überschüssiger Dithizonlösung bekannten Titors. Der Dithizonüberschuß wird

mit einer bekannten überschüssigen Silbermenge gebunden und der Metallüberschuß mit Dithizonlösung zurücktitriert.

Bisher wurde das Verfahren mit Erfolg bei der Bestimmung des Quecksilbers (10–150 γ , Pd, Au, Ag abwesend) erprobt, das wegen Unbeständigkeit seiner Dithizonatlösung nicht direkt titriert werden kann. Entsprechende Untersuchungen über die Bestimmbarkeit von Au und Pd sind noch nicht abgeschlossen.

Die indirekten Verfahren sind auch zur Bestimmung einiger Anionen geeignet, welche mit den mit Dithizon bestimmbar Metallen, z. B. Silber, Verbindungen von sehr geringem Löslichkeitsprodukt in wäßriger Lösung ergeben. Im Prinzip verfährt man bei der Bestimmung der Anionen in der Weise, daß man die zu untersuchende Lösung mit einer bekannten (überschüssigen) Menge eines Metalles versetzt, das die betreffenden Anionen praktisch vollständig bindet. Die im Überschuß vorhandene Metallmenge wird mit einer gegen das Metall eingestellten Dithizonlösung im CCl_4

zurücktitriert. Voraussetzung ist natürlich, daß das Metall von dem Anion so fest gebunden wird, daß es in diesem Falle nicht mehr mit dem Dithizon reagiert. Dies ist z. B. der Fall beim Silberbromid und -jodid. Beim Silberchlorid und -sulfid ist die Umsetzung nicht mehr vollständig genug, immerhin erhält man bei Einsetzen einer Löslichkeitskorrektur bei den durch Titration gefundenen Werten noch relativ genaue und reproduzierbare Ergebnisse. Br' und J' können in Mengen von etwa 10–100 γ bestimmt werden, Cl' und S'' in Mengen von etwa 10–50 γ . Der Analysenfehler liegt bei der Bestimmung von Br' und J' zwischen 1 und 5%, von Cl' und S'' zwischen etwa 5 und 10%.

Immer wieder muß betont werden, daß bei der quantitativen Bestimmung kleinster Stoffmengen ganz besonderer Wert auf Reinheit aller Reagenzien gelegt werden muß. Bei Mengen unter etwa 10 γ muß für alle Lösungen doppelt destilliertes Wasser verwendet werden²⁴⁾.

[A. 100.]

²⁴⁾ H. Fischer, l. c.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

VII. Internationaler Straßenkongreß in München vom 3. bis 7. September 1934.

Unter dem Vorsitz des Generalinspektors für den deutschen Straßenbau, Herrn Dr.-Ing. Todd, nahm der VII. Internationale Straßenkongreß seinen Anfang mit einer feierlichen Eröffnungsvollsitzung im Thronsaal der Münchener Residenz.

Der Oberbürgermeister Münchens, Pg. Fiehler, begrüßte zunächst die etwa 2000 Teilnehmer aus aller Herren Länder, unter den deutschen Vertretern befanden sich eine große Zahl führender Männer der Regierung, Wirtschaft und Politik.

Der Stellvertreter des Führers, Reichsminister Rudolf Heß, nahm anschließend das Wort zu einer Darlegung der grundsätzlichen Stellung des neuen nationalsozialistischen Deutschland zu dem aktuellen Thema des modernen Straßenbaues. In Deutschland spielt zur Zeit wie in keinem anderen Lande der Straßenbau neben den Urbarmachungs- und Flußregulierungsarbeiten im Kampf gegen die Arbeitslosigkeit eine besondere Rolle. Der Rohstoffbedarf dafür kann vollständig im Inland gedeckt werden. Allerdings wies der Redner mit Recht darauf hin, daß nicht jedes Land den Weg und die Methoden, die das neue Deutschland in seinem Straßenbau besonders bei der Reichsautobahn benutzt, kopieren könne. Die politische Voraussetzung fehle dort. Ein Jahr nach Beginn des großen Werks sind schon einige Reichsautobahnstrecken gebaut, an 40 Baustellen schreitet die Arbeit rüstig vorwärts. So schlagfertig kann nur ein System sein, das eine Verwässerung kühner Pläne durch lange Verhandlungen ausschließt. Die übrige Welt hat den Güter Austausch mit uns eingeschränkt und uns damit die Möglichkeit des Schuldzahlens genommen. Sie kann nicht erwarten, daß wir deshalb etwa darauf verzichten, die vorhandenen Arbeitskräfte und Materialien im eigenen Lande nutzbringend zu verwerten. Unsere Ware will man vielerorts in der Welt nicht haben. Die Menschenkraft, die früher zu ihrer Herstellung verwandt wurde, müssen wir also anders ansetzen.

Senator Mahieu, der Präsident des internationalen ständigen Verbandes der Straßenkongresse, dankte anschließend der deutschen Regierung für ihre freundliche Einladung. Man habe eine Atmosphäre freundschaftlichen Vertrauens gefunden, die die Zusammenarbeit auf dem Kongreß auch fruchtbar werden lassen würde. Schließlich übermittelten die Führer von 21 ausländischen Delegationen die besten Wünsche ihrer Länder für den Kongreß. Es folgten Begrüßungsansprachen des bayerischen Ministerpräsidenten, Pg. Siebert, und des Generalsekretärs des Kongreßverbandes, Le Gavriant.

Sechs Hauptfragen waren als Themen für den Münchener Kongreß gestellt. An den Kongreßberichten (86) haben Vertreter aus 22 Ländern tätigen Anteil genommen, und zwar aus

Deutschland, Österreich, Australien, China, Dänemark, Ägypten, Finnland, Frankreich, Belgien, Großbritannien, Britisch-Indien, Ungarn, Italien, Japan, Niederlande, Niederländisch-Indien, Polen, Schweden, Schweiz, Luxemburg, UdSSR., Griechenland.

1. Frage. Die seit dem Washingtoner Kongreß in der Verwendung von Zement im Straßenbau erzielten Fortschritte.

Generalberichterstatte: O. Dyckerhoff, Wiesbaden.

Die in den letzten vier Jahren in aller Welt gebauten Zementstraßen übertreffen hinsichtlich ihres Umfanges die gesamten bis zum Jahre 1930 gebauten Zementstraßen um ein Vielfaches. Hauptschrittmacher dieser raschen Verbreitung der Betonstraße ist die wissenschaftliche Zementforschung.

Die Handelszemente waren bislang vorwiegend auf die Anforderungen beim Hochbau zugeschnitten, die Forderung nach besonders hohen Frühfestigkeiten wurde dann auch in den sogenannten hochwertigen Zementen im letzten Jahrzehnt verwirklicht.

Im Straßenbau verlangt man hingegen Zemente, die bei nicht zu kurzen Abbindezeiten — die Zeiten vom Mischen in der Maschine bis zum fertigen Einbau in der Straße können bei ungünstigen Umständen 1–2 Stunden betragen — vor allem eine geringe Schwindung besitzen. Untersuchungen in Schweden an Spezialstraßenzement, der ein Schwinden völlig ausschließt, waren erfolgreich. — Die für den Straßenbau wichtige Frage der Spezialzemente wurde in der Diskussion nur kurz gestreift.

Unter sonst gleichen Umständen kann der Fugenabstand um so größer gewählt werden, je geringer die Schwindung des verwendeten Zements ist. Im Mittel sind heutzutage Fugenabstände (Raumfugen) von 12–15 m üblich. In den Niederlanden hat man auf einer Versuchsstrecke, die im Frühling 1928 zwischen Breda und Geertruidenberg gebaut wurde, Fugenabstände von 40, 50, 60, 80, ja 100 m zur Anwendung gebracht. Allerdings waren die Betonplatten kräftig armiert; die Dicke der Platten betrug 12–15 cm in der Mitte bei 5 cm Randverstärkung.

Beachtet man, daß die Herstellung der Fugen durch den Aufenthalt beim Betonieren, Löhne beim Herstellen der Fugen, durch besondere Materialkosten (Vergußmasse usw.) ziemlich kostspielig ist, so hat die Herstellung schwindarmer Zemente auch eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. In Schweden baut man regulär Felder mit einer Länge von 18–24 m. Allerdings ermöglicht man vielfach der langen Betonplatte eine ziemlich ungehinderte Bewegung auf dem Untergrund dadurch, daß man auf Papier betoniert. Eine Verzahnung des Unterbetons mit dem Untergrund ist dann nicht zu befürchten. Außerdem werden durch das undurchlässige Papier Wasser- und Zementverluste nach unten hin gänzlich vermieden, u. U. auch ein Aufsteigen von Humussäure in den Beton.