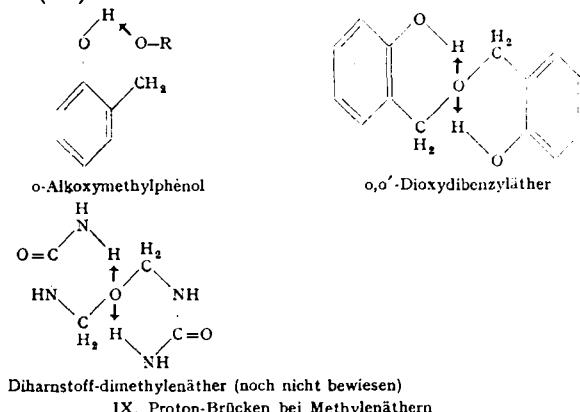


Stabilisierung von Dimethylenäther-Brücken durch Proton-Brücken

In ähnlicher Weise wie die Methylol-Verbindungen werden auch deren Derivate, z. B. ihre Äther durch Proton-Brücken stabilisiert (IX).



Unter ihnen gibt es Äther mit Fremdkoholen, die also Alkoxyethyl-Gruppen $-\text{CH}_2\text{OR}$ aufweisen, sowie gegenseitig verätherte Methylol-Gruppen, die als Dimethylenäther-Brücken $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ bereits eine Brückenbindung und damit auch für das gehärtete Produkt ein wichtiges Element des Harzaufbaus darstellen. Vor allem in der Chemie der Phenolharze ist die zum phenolischen Hydroxyl ortho-ständige Dimethylenäther-Brücke ein wesentlicher Faktor, während die para-ständige Dimethylenäther-Brücke neben ortho-Dimethylenäther-Brücken wohl ebensowenig beständig sein dürfte wie p-Methylol-Gruppen neben ortho-ständigen, ganz abgesehen davon, daß es in technischen Resolen infolge des Mangels an p-Methylol-Gruppen gar nicht erst zur Bildung von p-Dimethylenäther-Brücken kommen kann.

Hingegen spielen bei der Härtung der Melaminharze¹⁶⁾ Dimethylenäther-Brücken offenbar die Hauptrolle. Nur bei den Harnstoffharzen, deren Chemie allerdings vielleicht noch nicht so eingehend geklärt ist wie die der Phenolharze, hat man, soweit aus der Literatur¹⁷⁾ zu ersehen ist, offenbar noch keine

¹⁶⁾ A. Gams, G. Widmer u. W. Fisch, Helv. chim. Acta 24 (Engl.-Sonderbd.) 233 E [1941]; R. Köhler, Kolloid-Z. 103, 138 [1943].

¹⁷⁾ Vgl. z. B. Bois de Chesne, Kolloid-Bh. 36, 385 [1932]; G. Walter u. Mitarb., ebenda 34, 163 [1931]; 40, 158 [1934]; R. E. Vogel, Kunststoffe 31, 309 [1941]; C. S. Marvel, R. Elliott, F. E. Boettner u. H. Yaska, J. Amer. chem. Soc. 68, 1681 [1946].

Bildung von Dimethylenäther-Brücken angenommen oder gar nachgewiesen. Da aber, wie in IX zu sehen ist, auch in diesem Fall die denkbar günstigsten Voraussetzungen für eine Stabilisierung gegenseitig verätherte Methylol-Gruppen durch Proton-Brücken gegeben wären, ist wohl ebenso wie bei den Phenol- und Melaminharzen auch bei der Bildung und Härtung von Harnstoffharzen in neutralem Medium mit verhältnismäßig beständigen Dimethylenäther-Brücken zu rechnen. Dafür spricht schon der Umstand, daß auch Alkylmethylenäther des Harnstoffs bekannt sind und ebenso wie die des Phenols und Melamins technische Bedeutung erlangt haben.

Wenn auch die Dimethylenäther-Brücken bereits wesentlich stabiler sind als die Methylol-Gruppen und deshalb sogar in gehärteten Harzen vorkommen können, so zeigen sie doch ebenfalls eine gewisse Empfindlichkeit gegen hohe Temperaturen und starke Säuren. Denn auch bei ihnen lassen sich unter solchen Bedingungen die Proton-Brücken wieder lockern, wodurch weitere Reaktionen ausgelöst werden.

Zusammenfassung

Es ergibt sich also, daß bei den Polykondensationsprodukten der hier beschriebenen Art die Protonaffinität von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen eine gegenseitige Reaktion von polyfunktionellen Reaktionspartnern herbeiführt. Diese Protonaffinität kann aber zugleich auch die Ursache sein zur Ausbildung von intramolekularen Proton-Brücken, durch welche sich wiederum eine mehr oder weniger weitgehende Stabilisierung von Methylol-Gruppen enthaltenden Zwischenprodukten ergibt. In solchen Fällen, die allerdings nur unter bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen und besonderen Reaktionsbedingungen möglich sind, kommt man zu Produkten, die nach Lösen der Proton-Brücken durch Wärme- oder Wasserstoffionen-Zufuhr weiterkondensieren und deshalb als eigenhärtend bezeichnet werden können.

Auch für die Festigkeit und Beständigkeit von Dimethylenäther-Brücken, die am Aufbau derartiger Harze beteiligt sind, spielen die Proton-Brücken zweifellos eine wichtige Rolle. Jedenfalls ist die Chemie derartiger Polykondensationsharze, die in mancher Beziehung bisher noch recht unklar oder eigenartig erschien, wesentlich leichter zu verstehen, sobald man darauf die Vorstellungen der modernen theoretischen organischen Chemie anwendet.

Eingeg. am 6. Juli 1948.

[A 140]

Analytisch-technische Untersuchungen

Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mittels Titangelb unter Entfernung störender Elemente wie Eisen, Aluminium und Mangan durch Ausschüttelung mit Acetylaceton.

Von Dr. E. ABRAHAMCZIK, Heidelberg*)

Magnesiumhydroxyd hat, insbesondere im frisch gefällten Zustand, die Eigenschaft, Farbstoffe und auch verschiedene anorganische Substanzen zu adsorbieren. Erstmals beschrieb Schlagdenhauffen¹⁾ 1878 eine Reaktion von Magnesiumhydroxyd mit Jod bzw. Hypojodit, bei der sich eine rotbraune Additionsverbindung bildet. Da die Möglichkeit, Mg durch eine Farbreaktion nachzuweisen²⁾, in den letzten Jahrzehnten gesteigertem Interesse begegnete, beschäftigte sich eine größere Anzahl Forscher³⁻⁹⁾ mit der Reaktion von Schlagdenhauffen, nachdem diese durch Deniges³⁾ wieder aufgegriffen und zu einer halbquantitativen Methode ausgestaltet worden war.

¹⁾ Ehem. Analyt. Labor I. G. Oppau. Vorgetr. Colorimetrie-Colloquium Jena 9. Dez. 1944.

²⁾ Schlagdenhauffen, Z. allg. österr. Apotheker-Vereins 16, 384; Z. analyt. Chem. 18, 97 [1879].

³⁾ L. Kotelnikow, Ref. C 1940. II. 675.

⁴⁾ G. Deniges, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 175, 1206 [1922].

⁵⁾ H. D. Barnes, J. South African chem. Inst. 11, 67 [1928].

⁶⁾ S. Augusti, Ann. Chim. applicata 23, 348 [1933]; 24, 531 [1934].

⁷⁾ A. K. Babko, Sawodskaja Lab. 4, 518 [1935]; ref. Z. analyt. Chem. 108, 49 [1937].

⁸⁾ G. Giacalone u. R. Indovina, Ann. Chim. applicata 26, 499 [1936].

⁹⁾ V. Lucas, Rev. Assoc. brasili. Farmaceuticos 17, 9 [1936].

¹⁰⁾ R. N. Costeanu, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 49, 358 [1937]; Bul. Fac. Stiinte Cernauti 11, 132 [1938].

¹¹⁾ P. Remy-Genette, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 5, 666 [1938].

Die Bildung eines Farblakses zwischen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und organischen Farbstoffen wurde zuerst von J. Formánek beobachtet und in seiner Monographie beschrieben¹⁰⁾. Der violette Alkanna-Farbstoff wurde von Magnesiumhydroxyd unter Umfärbung nach Blau adsorbiert. 20 Jahre später wurde diese Reaktion von F. L. Hahn u. Mitarb.¹¹⁾ untersucht und festgestellt, daß der die Farbreaktion gebende Stoff 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin, Alizarinbordeaux) ist. Diese Reaktion wurde in der Folge viel bearbeitet^{12-26, 41)} und auch für die quantitative Bestimmung^{15, 24-27)} z. B. nach dem Verfahren der Absolutcolorimetrie, angewendet.

¹⁰⁾ J. Formánek, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper, Berlin 1905.

¹¹⁾ F. L. Hahn, H. Wolf u. G. Jaeger, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1394 [1924].

¹²⁾ E. Schürman u. Schob, Chemiker-Ztg. 49, 625 [1925].

¹³⁾ H. Eilers, Chem. Weekbl. 24, 448 [1927].

¹⁴⁾ E. Eegriwe, Z. analyt. Chem. 76, 354 [1929].

¹⁵⁾ R. Rissmann u. E. Plantz, Z. wiss. Biol. 9, 195 [1929].

¹⁶⁾ J. M. Kolthoff, Mikrochemie, Einjh.-Festschrift 180 [1930].

¹⁷⁾ H. v. Euler, H. Hellström u. D. Runehfelt, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 187, 127 [1930].

¹⁸⁾ L. Thiebaut, Chem. Age 28, 411 [1933].

¹⁹⁾ J. Cervinka, Chem. Listy Vědu Průmyslu 29, 35 [1935].

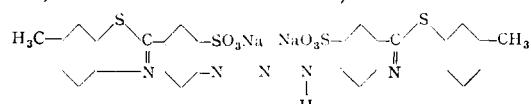
²⁰⁾ A. Okáč, ebenda 29, 148 [1935].

Auch andere Chinon-Farbstoffe wurden zum Mg-Nachweis angewandt, z. B. Naphthazarin²²⁾ und der Krapp-Farbstoff, vorwiegend Alizarin^{18, 28)}. Eine gewisse Sonderstellung nehmen Diphenylcarbazid^{25-27, 31)} und Thiodiphenylcarbazid ein. Ein gehend untersucht wurde auf ihre Brauchbarkeit zum Mg-Nachweis eine große Anzahl von Azofarbstoffen: p-Nitro-benzolazoresorcin (= o,p-Dioxy-azo-p-nitrobenzol)^{14, 25, 29-35)}, Anilinbel S¹⁷⁾, Nitrodiazoamino-Verbindungen³⁶⁾.

Disazofarbstoffe wie Benzopurpurin 4 B^{15, 17, 25, 39)}; Azoblau^{15, 23, 25, 34)}; Toluylenorange R (= Direktorange R)^{15, 25)}; Diaminreinblau FF (Chicagoblau 6 B^{15, 25, 34)}; Benzoazurin G⁴⁰⁾; La Motte purpur¹⁷⁾; Brillantgelb¹⁷⁾; Congocorinth¹⁷⁾; Farbstoff aus Tetrazobenzidin und Resorcin⁴²⁾.

Als wichtigster Farbstoff wurde aber von Kolthoff das Titangelb^{38, 43-52)} eingeführt. Dieser gebräuchliche Farbstoff (und chemisch ähnlich gebaute) wird von vielen Firmen hergestellt und unter den verschiedensten Namen auf den Markt gebracht. (Titangelb A, Titangelb G, Titangelb 2 GS, Titan-Yellow G, Oxydiamingelb TZ, Acidizingelb 5 G, Clayton Yellow, Diaminreingelb, Mimosa Z, Thiazolgelb G, Thiazolgelb 3 G.).

Der Farbstoff ist Methylbenzothiazol-(1,3)-4,4'-diamo-nobenzol-2,2'-disulfonsaures Natrium⁵³⁾



In Wasser ist der Farbstoff relativ gut löslich, in saurer Lösung ist er hellgelb und echt gelöst, alkalisch bräunlich und in kolloidalem Zustand. Bei längerem Stehen flockt er dann aus und kann zum größten Teil abfiltriert werden. In saurer Mg-haltiger Lösung tritt keine Reaktion ein; in alkalischer Mg-Lösung entsteht eine Mischfarbe aus dem Gelbbraun des Farbstoffs und dem roten Farbton eines Anlagerungsproduktes des Farbstoffs an das kolloidal verteilte Magnesiumhydroxyd. Dieser Mischtion wird nur bestimmt durch das Verhältnis Magnesium zu Farbstoff, nicht so sehr durch die absolute Magnesium-Menge. Bei größerem Farbstoffüberschuss ist die resultierende Färbung wenig von der braungelben der Mg-freien alkalischen Farbstofflösung verschieden. Bei steigendem Mg-Gehalt erreicht die Färbung nach allen Zwischenfarbtönen bei einem bestimmten Mg-Farbstock-Verhältnis einen roten Ton, der bei weiterer Zunahme der Mg-Konzentration sich nicht mehr ändert. Es ist dann der gesamte Farbstoff auf der in feinsten Suspension vorliegenden Mg(OH)₂-Fällung niedergeschlagen.

Colorimetrische Bestimmung

Diesem besonderen Verhalten der Mg-Titangelb-Reaktion muß man Rechnung tragen, wenn es sich um die Anwendung zur colorimetrischen Bestimmung handelt. Man hat es in diesem Fall ja nicht mit einer Farbreaktion zu tun, die dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht, sondern mit einer Umfärbung, die am ehesten mit dem Umschlag eines zweifarbigem Indicators zu vergleichen ist. Für die Bestimmung kommen daher alle jene Vergleichsmethoden nicht in Betracht, die, auf dem Lambert-Beerschen Gesetz beruhend, den Vergleich mit einer einzigen Standardlösung vornehmen; der Bestimmung muß vielmehr eine ganze Reihe von Proben bekannten Gehaltes zugrundegelegt werden. Nach diesen fertigt man mit dem Photometer (z. B. dem Pulfrich-Photometer von Zeiss) eine Eichkurve an⁴⁶⁾. Die

- ²²⁾ J. V. Dubský u. E. Wagner, Mikrochem. 17, 186 [1935].
- ²³⁾ B. Broda, Wiadomości farmac. 63, 6, 15 [1936].
- ²⁴⁾ E. Bräunig, Diss. Univ. München 1937, Zur Methodik der Mikromagnesiumbestimmung und ihre Anwendung im Stoffwechselversuch und in der Lebensmittelchemie.
- ²⁵⁾ E. Bräuniger, Diss. T. H. Dresden, 1938, Stufenphotometr. Bestimmung von Mg im Blut.
- ²⁶⁾ A. Thiel u. E. van Hengel, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1157 [1938]; Thiel, Absolutcolorimetrie, Berlin 1939.
- ²⁷⁾ F. Feigl, Z. f. anal. Chem. 72, 113 [1927].
- ²⁸⁾ A. Bauer, Zbl. inn. Med. 51, 529 [1930].
- ²⁹⁾ K. Saito u. Okuma, J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 29, 132 [1926].
- ³⁰⁾ W. L. Ruigh, J. Amer. chem. Soc. 51, 1456 [1929].
- ³¹⁾ H. Leitmeier u. F. Feigl, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. B 40, 325 [1930].
- ³²⁾ E. W. Engel, J. Amer. chem. Soc. 52, 1812 [1930].
- ³³⁾ J. Stone, Science 72, 322 [1930].
- ³⁴⁾ J. V. Dubský u. A. Okač, Chem. Listy Vědu Průmyslu 24, 492 [1930].
- ³⁵⁾ L. Newell, N. R. Pike u. J. B. Ficklen, Z. anorg. allg. Chem. 225, 281 [1935].
- ³⁶⁾ F. P. Dwyer, Austral. chem. Inst. J. Proc. 5, 32, 149, 197 [1938].
- ³⁸⁾ H. H. Müller-Neuglück, Wärme 63, 446, 457 [1940].
- ³⁹⁾ L. M. Larsen, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. 2, 416 [1930].
- ⁴⁰⁾ E. Egriewe, Z. analyt. Chem. 108, 34 [1937].

Bestimmungen müssen natürlich stets mit genau der gleichen Farbstoffmenge, wie sie für die Eichlösungen verwendet wurde, ausgeführt werden. Eine besondere Reinigung des Farbstoffes erübrigt sich, wenn beim Anbrechen einer neuen Packung jedesmal eine neue Eichkurve aufgenommen wird.

Die früher erläuterte Abhängigkeit des Farbtons von dem Verhältnis Mg : Farbstoff, nicht von der absoluten Mg-Konzentration, läßt sich analytisch noch weiter auswerten. Erhöht man nämlich die zum colorimetrischen Vergleich zugesetzte Farbstoffmenge, so verschiebt sich der ganze Bereich, in dem die Mg-Bestimmung vorgenommen werden kann, nach höheren Konzentrationen. Senkt man umgekehrt die angewandte Farbstoffmenge, so verschiebt sich der Colorimetriebereich nach geringeren Mg-Konzentrationen. Hiermit wird auch die Erfassungsgrenze nach unten verschoben. Hand in Hand mit der Erhöhung oder Verringerung der Farbstoffmenge geht natürlich eine Verringerung bzw. eine Vergrößerung der Schichtdicke, die zur Bestimmung anzuwenden ist. Letzten Endes erscheint die Magnesium-Colorimetrie begrenzt nach unten durch das Löslichkeitsprodukt des Mg(OH)₂ (in der alkalisch gemachten Probelösung) und nach oben durch jene Magnesium-Konzentration, bei der das Mg(OH)₂ unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr kolloidal suspendiert bleibt, sondern ausflockt.

Störende Elemente und ihre Entfernung

Kolthoff⁴³⁾ und später Kreibich⁴⁵⁾ stellten fest, daß eine Anzahl von Elementen die Magnesium-Titangelb-Reaktion beeinflusst. Es gehören zu diesen Elementen alle jene, welche die Fällung des Magnesiumhydroxyds verhindern oder stören. Es sind dies Ammonsalze einerseits und magnesiumfällende Anionen, z. B. Phosphat, andererseits.

Am interessantesten ist die Störung durch Calcium. Es vertieft die Mg-Titangelb-Färbung bedeutend und verschiebt den Farbton von Gelbrot nach einem reinen Rot. Calcium allein gibt aber keinerlei Reaktion mit dem Farbstoff. Von einer gewissen Calcium-Menge an aufwärts nimmt dieser Einfluß aber nicht mehr zu.

Dies benutzt man, um den Ca-Einfluß auf die Mg-Bestimmung auszuschalten. Man setzt zu Proben und Vergleichslösungen diese Mindestmenge in Form von Calciumchlorid-Lösung zu.

Ferner stören durch Bildung gefärbter Hydroxyd-Niederschläge: Mangan, Eisen und Kupfer. Geringere Mangan-Mengen können durch Anwendung eines Reduktionsmittels (z. B. Natriumsulfit) unwirksam gemacht werden. Größere Mengen Mn und Eisen und Kupfer müssen entweder entfernt werden oder durch Zusatz von Komplexbildnern (Fe und Cu z. B. mit Cyanid) maskiert werden.

Kobalt und Nickel reagieren mit Titangelb ähnlich wie Mg unter Bildung gefärbter Adsorptionsverbindungen.

Cadmium, Zink, Wismut, Zinn und Aluminium, auch kleinere Mengen Fe und Cu schwächen die erhaltenen Magnesium-Färbungen, vermutlich durch Komplexbildung. Sind diese Elemente in gleicher Menge wie das zu bestimmende Mg vorhanden, so fallen die Mg-Werte bis zu 25% zu niedrig aus.

Es ist nicht ratsam, die Entfernung der störenden Elemente durch Fällung vorzunehmen. So geringfügige Magnesium-Mengen, wie sie colorimetrisch bestimmt werden sollen, werden nämlich zu leicht von den ausfallenden Niederschlägen zum Teil mitgerissen⁵¹⁾.

Um Adsorption und Mitfällung auszuschließen, verzichten

- ⁴¹⁾ A. Geake, J. Textile Inst. 23, 279 [1932].
- ⁴²⁾ C. F. Miller, Chemist-Analyst. 21, Nr. 5, 6 [1932].
- ⁴³⁾ J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. 24, 254 [1927]; Biochem. Z. 185, 344 [1927].
- ⁴⁴⁾ W. Sherman Gillam, Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 13, 499 [1941].
- ⁴⁵⁾ E. Kreibich u. H. Bäumler, Aluminium 20, 528 [1938].
- ⁴⁶⁾ H. Ginsberg, Z. f. Elektrochem. angew. physik. Chem. 15, 829 [1939].
- ⁴⁷⁾ J. Bečka, Biochem. Z. 233, 118 [1931].
- ⁴⁸⁾ C. Urbach, ebenda 252, 74 [1932]; C. Urbach u. R. Baril, Mikrochemie 14, 343 [1934].
- ⁴⁹⁾ A. D. Hirschberger u. E. R. Serles, J. biol. Chemistry 104, 635 [1943].
- ⁵⁰⁾ M. Sato u. K. Murata, Bull. agric. chem. Soc. Japan 11, 93 [1935].
- ⁵¹⁾ R. Schmidt u. G. Gad, Kgl. Mitt. Mitglieder Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 13, 326 [1937].
- ⁵²⁾ E. E. Ludwig u. C. R. Johnson, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 14, 895 [1942].
- ⁵³⁾ Die Formel in Kolthoffs Arbeit ist falsch, ebenso bei Ginsberg die Angabe: „Titangelb ist das Natrium-Salz der Dihydrothio-p-toluidin-sulfosäure“.
- ⁵⁴⁾ Agostini u. Baldazzi finden, daß ausfallendes Aluminiumhydroxyd das Magnesium bis zu 80% okkludieren kann. Ann. chim. appl. 26, 427 [1936]; vgl. auch Lassieur, Ann. chim. anal. appl. 8, 97 [1926], Pariselle u. Laude, Compt. rend. 181, 117 [1925].

wir nunmehr grundsätzlich auf jede Anwendung von Fällungsreaktionen und ersetzen diese durch Trennungsmethoden, die auf der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen beruhen. Es sind dies die Ausschüttelungsverfahren. Man macht bei diesen Methoden von der Eigenschaft der Metalle (bzw. nichtmetallischen Elemente) Gebrauch, in Form bestimmter anorganischer oder organischer Verbindungen (meist komplexer Natur) viel besser löslich zu sein in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln als in Wasser oder wässrigen Lösungen.

Solche seit langem bekannte Ausschüttelungsverfahren sind z. B. das Ausschütteln von Eisen oder das Ausschütteln von Kobaltrhodanid mit Amylalkohol.

Ein heute jedem Analytiker geläufiges derartiges Ausschüttelungsverfahren stellen die Dithizon-Methoden von Fischer dar. Leider ist es nicht möglich, Dithizon für die Entfernung größerer Mengen von Schwermetallen einzusetzen, da die Löslichkeit der Dithizonate hierfür nicht groß genug und der Preis des Dithizons zu hoch ist. Die meisten „Dithizonmetalle“ ließen sich aber z. B. als Pyridinrhodan-Verbindungen, als Komplexe des Isonitrosoacetophenons usw., durch Ausschütteln entfernen.

Die Dithizon-Methoden gestatten nicht die extractive Abtrennung einer Anzahl von Elementen der Ammonsulfid-Gruppe, z. B. Eisen, Aluminium, Mangan, Titan, Uran. Da ein Bedürfnis nach Ausschüttelungsverfahren für diese Elemente besteht, haben wir systematisch die bekannten organischen Fällungsreagenzien auf ihre Eignung zu Ausschüttelungsreaktionen untersucht.

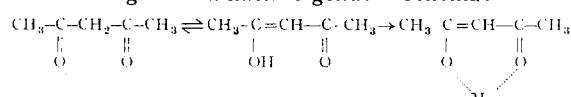
Aus schwach mineralsaurer Lösung lassen sich z. B. Eisen und Titan durch Lösungen von Oxychinolin oder Kupferron (Nitrosophenyl-hydroxylaminammonium) in organischen Lösungsmitteln ausschütteln. Eingehend studiert haben wir die Ausschüttelungsreaktionen mit 1,3- und 1,4-Diketonen.

Eine der bekanntesten 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen ist der Acetessigester. Eine neutrale Lösung eines Eisensalzes gibt bekanntlich mit Acetessigester eine intensive gelbrote Färbung. Schüttelt man eine solche Lösung mit einem organischen Lösungsmittel z. B. einem Ester oder einem chlorierten Kohlenwasserstoff, so geht die Färbung aus der wässrigen Phase in die organische Phase und bei geeigneter Reaktionseinstellung gelingt es, das Eisen quantitativ aus der wässrigen Lösung auszuzeien.

Unter den leicht zugänglichen 1,3-Diketonen Acetylacetone, Benzoylacetone und Dibenzoylmethan schien uns aus bestimmten Gründen das Acetylacetone am geeignetsten für die Extraktion von Schwermetallen. Da wir seine Reaktionen am eingehendsten studierten, haben wir es auch für die Entfernung störender Elemente bei der Magnesiumbestimmung benutzt, obwohl wir uns bewußt waren, daß in vielen Fällen ein weniger wasserlösliches Reagens für diesen Zweck geeigneter gewesen wäre.

Ausschüttelungsverfahren mit Acetylaceton

Acetylacetone gibt bekanntlich mit einer Anzahl von Metallen Verbindungen etwa nach folgendem Schema:



Wir haben nun gefunden, daß diese in Wasser schwerlöslichen Metallverbindungen im Überschuß von Acetylacetone und in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Man hat daher die Möglichkeit, diese Metalle durch Umsetzung mit Acetylacetone und Ausschütteln der gebildeten Komplex-Verbindungen aus ihrer wässrigen Lösung zu entfernen.

Schüttelt man z. B. eine verdünnte, schwach ammoniakalisch gemachte trübe Lösung von Aluminiumchlorid mit Acetylacetone im Überschuß, so klärt sich die wässrige Phase und sie enthält nach Abtrennung des Acetylacetons im Scheide-trichter kein Al mehr, dieses befindet sich quantitativ im Acetylacetone gelöst.

Eine wässrige Lösung eines Eisen-Salzes gibt, mit einer Lösung von Acetylacetone in Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, eine rotorange gefärbte „Tetra“-Schicht, die wässrige Schicht wird hierbei entfärbt. Nach einmaligem kurzen Schütteln erhält man in der wässrigen Lösung nur mehr eine schwache Eisen-Rhodanid-Reaktion.

Außer Eisen und Aluminium lassen sich mit Acetylacetone noch Mangan, Titan, Kupfer, Vanadin (und Uran und noch einige andere seltenere Elemente) ausschütteln. Außer der Eisen-Verbindung sind auch die Acetylacetonate von Mn, Cu, V und U gefärbt und könnten gegebenenfalls zur colorimetrischen Bestimmung dieser Elemente verwendet werden, doch ist die Empfindlichkeit dieser Farbreaktionen nicht sehr groß.

Abtrennung der Schwermetalle

Zur Abtrennung störender Metalle aus den zur Mg-Bestimmung hergestellten Lösungen werden diese mit Natriumbicarbonat alkalisiert und mit einer Lösung von Acetylacetone in Tetrachlorkohlenstoff, die schwerer als Wasser ist (z. B. 1 Teil

Acetylacetone 4 Teile Tetra) in einem Schütteltrichter ausgeschüttelt. Wir geben dabei Trichtern mit zylindrischer Form den Vorzug, weil die sich abscheidenden Tröpfchen der Tetraphase in diesen nicht so leicht an der Wand hängen bleiben und sich rascher mit der Hauptmenge vereinigen. Mit einer oder zwei Ausschüttelungen ist die Hauptmenge der störenden Metalle entfernt⁵⁵). Man schüttelt dann noch mit Tetra allein aus, wobei der Rest der Metall-Acetylacetonate entfernt wird, säuert schließlich schwach an (Vorsicht, CO₂-Entwicklung) und extrahiert die Hauptmenge des vorher in Enolform in die wässrige Lösung gegangenen Acetylacetons. Diese Entfernung des freien Acetylacetons ist nötig, da größere Mengen die Mg-Colorimetrie stören. Schließlich kann man, um rasch die letzten Reste von Acetylaceton zu entfernen, diese durch Zusatz von etwas Bromwasser unschädlich machen. (Das gesamte Acetylaceton durch Bromierung zu entfernen, unterläßt man besser, denn es entsteht bei der Reaktion ein Stoff mit deutlicher Tränengaswirkung). Den Brom-Überschuß bindet man z. B. mit Sulfit. Nach Entfernen des Acetylacetons wird die colorimetrische Magnesium-Bestimmung in der üblichen Weise durchgeführt. Wir bevorzugen die Ausführungsform nach Kreibich und Bäumler.

Die vor der Schwermetallabtrennung erfolgende Alkalisierung mit NaHCO₃ kann Störungen hervorrufen, wenn große Mengen Calcium anwesend sind. Es treten dann Abscheidungen auf, welche die quantitative Trennung der Phasen verhindern. In diesem Fall macht man besser mit NH₃ alkalisch, muß aber das NH₃ vor Ausführung der colorimetrischen Magnesium-Bestimmung entfernen. Geschieht dies durch Eindampfen und Abglühen, dann erübrigts sich die besondere Entfernung des Acetylacetonüberschusses aus der Mg-Lösung.

Ausführung der photometrischen Magnesium-Bestimmung

Die zur Bestimmung verwendeten Reagenzien sind: Titangelb (Merck) in 0,05 proz. wässriger Lösung.

Calciumchlorid (CaCl₂·6H₂O, pro analysi Merck), 2 proz. Lösung oder ein über CaCO₃ hergestelltes Chlorid. Die Reinigung von Mg-Spuren erfolgt durch Fällung von Mg(OH)₂ mit NaOH. Nach Entfernung des Niederschlages wird das Ca, als CaCO₃ gefällt und dieses nach Auswaschen in HCl gelöst.

Stärke löslich nach Zulkowski (Merck) 1 proz. Lösung. Es kann auch ein anderes Stärkepräparat oder Agar verwendet werden. Die Befreiung von Mg-Spuren erfolgt dann durch Elektrodialyse.

Natriumhydroxyd, e natro (Merck) 2-n (= 2proz.) Lösung.

Die von den störenden Ionen befreite schwach saure Magnesiumlösung wird in einen 50 cm³-Meßkolben gebracht. Man versetzt sie nun mit 5 cm³ Stärkelösung als Kolloidstabilisator, der das Ausfallen von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd verhindert. Dann fügt man 2 cm³ Calciumchlorid-Lösung hinzu und, genau gemessen, die Farbstofflösung, und zwar wendet man an: Für niedrige Mg-Gehalte 0,10 cm³, für mittlere Mg-Gehalte 0,50 cm³, für hohe Mg-Gehalte 10,0 cm³ Farbstofflösung. Nachdem man mit 4 cm³ Natronlauge alkalisch gemacht hat, tritt die Magnesium-Färbung auf. Man füllt den Meßkolben bis zur Marke auf. Gleichzeitig hat man einen Blindversuch mit den gleichen Reagensmengen angesetzt. Die entstandenen Färbungen sind durch mindestens einen Tag haltbar. Man füllt Probelösung und Blindversuch in die Kuvetten oder Mikroabsorptionsrohre des Pulfrich-Photometers und photometriert mit Filter S 53. Zur Eichung der Extinktionswerte stellt man sich eine Reihe von Magnesium-Färbungen von bekannten Gehalten her, natürlich unter Einhaltung genau der gleichen Reagensmengen. Die Messung erfolgt bei niedrigen Mg-Gehalten in 25 cm langer Schicht, bei mittleren Gehalten z. B. in der 5 cm-Kuvette und bei hohen Mg-Konzentrationen in der 1 cm-Kuvette. Für zwei unserer Farbstoffpräparate erhalten wir z. B. folgende Eichwerte:

Extinktion	entspricht γ Mg im 50 cm ³ -Kolben bei Anwendung von:		
	0,10 cm ³ Titangelb 250 mm-Rohr	0,50 cm ³ Titangelb 50 mm-Kuvette	10,0 cm ³ Titangelb 10 mm-Kuvette
0,05	2*)	7	45
0,10	4	14	90
0,15	6	21	140
0,20	10	28	190
0,25		36	230
0,30		50	270
0,40			370
0,50			460
0,60			550
0,70			640
0,80			750
0,90			880
1,00			1050

Tabelle 1

*) Geringere Mengen Mg, als der Extinktion 0,05 entsprechen, bestimmt man besser durch visuellen Vergleich mit Standardproben. Es lassen sich noch 0,5 γ in 50 cm³ (= 0,01 mg/l) vom Blindwert deutlich unterscheiden.

Eingelegt am 2. Juni 1948. [A 124]

*) Man sorgt dafür, daß eine an der Phasengrenzfläche etwa auftretende Haut von festen Ausscheidungen beim Ablassen der „Tetra“-Phase stets bei der wässrigen Phase verbleibt.