

Komplexverbindungen in der analytischen Chemie

Von Prof. Dr. C. MAHR, Chemisches Institut der Universität Marburg

Komplexverbindungen gewinnen in der analytischen Chemie steigende Bedeutung. Erst organische Komplexe ermöglichen oft die modernen physikalisch-chemischen Analysenverfahren. Trotzdem haben gute, selektive Fällungsreaktionen für einzelne Ionen nicht an Interesse verloren.

I. Anorganische Komplexe

Der Zusammentritt zweier oder mehrerer Ionen zum Gitter einer salzartigen, schwer löslichen anorganischen Verbindung erscheint thermodynamisch, als Gegeneinanderwirken von Gitter- und Solvatationsenergie, einfach zu sein. Trotzdem ist es uns im Grunde unbekannt, warum eine bestimmte Kombination schwer löslich ist. Es kann z. B. nicht vorher berechnet werden, welche Salze, etwa des Kobalt-hexammin-Ions, oder welche Metallverbindungen z. B. des Tetranitro-diammin-kobaltates (III) ausfallen werden. Der Analytiker ist auf einige wenige primitive Regeln angewiesen, die besagen, daß gleich große und gleichgeladene Ionen oft zu schwer löslichen Verbindungen zusammentreten, während starke Größenunterschiede meist große Löslichkeit bedingen (LiJ, CsF), oder daß pseudohalogenartige Ionen mit bestimmten Metallen, abhängig von deren Elektronenkonfiguration, bevorzugt Niederschläge geben. Aber man kennt fast ebenso zahlreiche Ausnahmen. Besser ist es, wenn man Analogieschlüsse ziehen kann. Wenn eine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Verbindung schwerlöslich ist, dann wird das entsprechende Chromsalz sich auch nicht wesentlich anders verhalten. Für die maßanalytische Erfassung wird also z. B. das Chrom-hexamminsalz vorzuziehen sein, weil es über das Chromat leicht redoximetrisch bestimmbar ist, für die kolorimetrische Messung wird der gegen Licht unempfindliche und hydrolysenbeständigere Kobalt-Komplex nützlicher sein. Hier und im folgenden wird nicht zwischen eigentlichen kolorimetrischen und spektralphotometrischen Verfahren unterschieden, sondern beide unter der Sammelbezeichnung Kolorimetrie zusammengefaßt.

Wenn auch die Zahl und Bedeutung der analytisch verwendeten organischen Komplexbildner weit überwiegen, so werden neben den „klassischen“ Ammin- und Cyano-Komplexen neuerdings auch eine große Anzahl anderer anorganischer Komplexverbindungen benutzt.

Von den bekannten Ammin-Komplexen wird der des Kupfers in zahlreichen Arbeiten¹⁾ für dessen kolorimetrische Erfassung, insbes. in Leichtmetallen, benutzt. Auch Kobalt kann bei definierter Ammoniak-Konzentration als rosafarbener Ammin-Komplex kolorimetrisch bestimmt werden²⁾. Zahlreiche Anionen können mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mikrochemisch nachgewiesen werden³⁾, diese Hinweise auf die Löslichkeitsverhältnisse der Kobaltialsalze sind für die Entwicklung neuer quantitativer Verfahren wertvoll. Für Indium dürfte die von F. Ensslin⁴⁾ ausgearbeitete Fällung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{InCl}_6$ die beste Bestimmungsmethode sein. Die Menge des Niederschlages könnte voraussichtlich kolorimetrisch über die Färbung der sehr beständigen Hexammin-Lösung bestimmt werden. Das gleiche wird für die Fällung des Thalliums als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TlCl}_6$ gelten⁵⁾, damit könnten auch auf diese Verfahren physikochemische Methoden angewendet werden. Bei der Bestimmung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und Vanadat mittels $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ wurde vom Autor⁶⁾ von vornherein neben dem gravimetrischen Verfahren die Leitfähigkeits- und die potentiometrische Titration ausgearbeitet. Sulfat-Ionen können ebenfalls mit Kobalt-hexammin-Ionen als gemischtes Halogen-Sulfat gefällt werden⁷⁾ und auch die Möglichkeiten, Silicofluorid oder Molybdatophosphat mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ zu fällen, sollten mehr beachtet werden. Das entsprechende $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion kann ebenfalls zu Fällungen, vorzugsweise von komplexen dreiwertigen Anionen dienen. Wismut fällt als $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{BiBr}_6]$, das anschließend der Ammoniak-Destillation unterworfen wird⁸⁾. Die Methode kann bei

der Analyse von Lagermetallen vorteilhaft verwendet werden⁹⁾. Diese Verbindung leitet über zu den Halogenokomplexen. Das Titan kann nach W. Seidel und W. Fischer¹⁰⁾ durch Fällung als $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$ gut vom Beryllium, Phosphat und Sulfat getrennt werden. Die Chlorokomplexe des Eisens und Kobalts können zur kolorimetrischen Bestimmung dieser Elemente dienen¹¹⁾. Der mikroanalytische Nachweis von Alkaloiden mittels $\text{H}[\text{AuBr}_4]^{12)}$ oder Bromokomplexen des Hg, Cd, Bi, Sb, Pb und Sn¹³⁾ ist neuerdings geprüft worden. Nach A. Martini¹⁴⁾ ergeben sich oft recht selektive Nachweismöglichkeiten. Als Salz der $\text{H}[\text{BiJ}_4]$ ist z. B. Coffein sehr empfindlich nachweisbar, während Theobromin, Theophyllin, Morphin, Strychnin und zahlreiche weitere Alkaloide nicht reagieren.

Auch die Fluorokomplexe werden häufig verwendet. Der des Eisens wird in der qualitativen und quantitativen Analyse zur Tarnung des Fe^{3+} -Ions vielfach benutzt, wobei diese Reaktion auch umgekehrt zur maßanalytischen Bestimmung des Fluors herangezogen werden kann. Die für die Fluor-Titration nach de Boer brauchbare Bildung des $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ -Ions, die zur Zerlegung des Zirkon-Alizarin-Komplexes führt, dient neuerdings zur colorimetrischen Erfassung des Fluors, aber auch die Titration ist durch Ausschütteln des freien Alizarins mit Amylalkohol verbessert worden¹⁵⁾. Die Zerlegung eines Fluoro-Komplexes durch Zusatz eines stärkeren Komplexbildners benutzt man, indem man zu Kryolith-Lösungen Borsäure zufügt. Durch Bildung des $[\text{BF}_4]^-$ -Komplexes wird das Aluminium der Oxin-Fällung zugänglich gemacht. Ferner ist es möglich, freie Säure neben der Hydrolysenacidität von Aluminium- und Eisen(III)-Salzlösungen zu titrieren, wenn man die sauren Aquokomplexe durch Fluorid oder Oxalat in neutrale Komplexionen verwandelt. Eine von A. Kurtenacker und W. Jurenka vorgeschlagene und neuerdings von P. Fuchs¹⁶⁾ abgeänderte Methode zur Fluorid-Titration macht ebenfalls von der Bildung des Aluminium-Fluorokomplexes Gebrauch. Hierbei stellt man fest, daß der Wirkungswert der AlCl_3 -Lösung gegenüber einer Fluorid-Lösung tagelang abnimmt und einem Grenzwert zustrebt, ohne daß der Gesamt-Aluminiumgehalt sich ändert. Wenn auch auf die Frage des Zustandes der Komplexe in wäßriger Lösung hier natürlich nicht eingegangen werden kann, so zeigt sich doch, daß analytische Chemie und anorganische Grundlagenforschung sich wechselseitig fördern müssen. Die Zusammensetzung des Aluminium-Fluoro-Komplexes in Lösung entspricht nämlich nicht der gewöhnlich $[\text{AlF}_6]^{3-}$ geschriebenen Formel, sondern aus Leitfähigkeitsmessungen¹⁷⁾, ebenso wie nach der Dialysenmethode von Brintzinger, ergibt sich, daß keine einkernigen Komplexe vorliegen. Ähnliche komplizierte Verhältnisse gelten übrigens auch nach R. Scholder¹⁸⁾ für die Hydroxokomplexe des Aluminiums. Es ist zu erwarten, daß die von W. Klemm und Mitarbeitern¹⁹⁾ begonnenen Arbeiten über die Zusammensetzung und Beständigkeit von Fluorokomplexen auch für deren analytische Anwendung bedeutungsvoll werden.

Von den Pseudohalogeno-Komplexen werden die Cyanoferrate und viele andere Metall-Cyanoverbindungen von jeher analytisch verwendet. Hier sind vor allem neue Anwendungen an sich bekannter Reaktionen zu erwähnen. Die Zink-Fällung als Cyanoferrat (II) kann vorteilhaft zur nephelometrischen Bestimmung von Zink-Spuren benutzt werden²⁰⁾, wenn das Zink

¹⁾ U. a. A. Thiel u. H. Heinrich, Z. analyt. Chem. 120, 308 [1940]; L. Konikowski, Aluminium 25, 208 [1943].

²⁾ E. Bischof u. G. Gener, diese Ztschr. 54, 238 [1941].

³⁾ L. K. Yanowski u. W. A. Hynes, Mikrochemie 29, 1 [1941].

⁴⁾ F. Ensslin, Metall u. Erz 38, 307 [1941].

⁵⁾ G. Spacu u. A. Pop, Z. analyt. Chem. 120, 322 [1940].

⁶⁾ A. Murgulescu, ebenda 123, 338, 341, 346 [1942].

⁷⁾ C. Mahr u. K. Krauss, ebenda 128, 477 [1948].

⁸⁾ C. Mahr, ebenda 93, 433 [1933].

⁹⁾ C. Franklin Miller, Chemist-Analyst 26, 80 [1937].

¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. 247, 333, 367 [1941].

¹¹⁾ Naturf. u. Med. i. Deutschland 1939-1946, Bd. 29, 87, 85 (weiterhin abgek. N. u. M. i. D.).

¹²⁾ W. F. Whitmore u. C. A. Wood, Mikrochemie 27, 249, 28, 1 [1940].

¹³⁾ E. P. White u. C. A. Wood, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 13, 509 [1941].

¹⁴⁾ Mikrochemie 29, 170 [1941].

¹⁵⁾ F. Nolte, Z. analyt. Chem. 121, 81 [1940].

¹⁶⁾ Chemiker-Z. 65, 493 [1941].

¹⁷⁾ C. Brosset u. J. Orring, Svensk kem. Tidskr. 55, 101 [1943].

¹⁸⁾ N. u. M. i. D. 25, 4.

¹⁹⁾ Z. anorg. Chem. 258, 221 [1949].

²⁰⁾ P. L. Hoogland, Anal. Chim. Acta 2, 836 [1948].

nach *H. Lux* mikroanalytisch in eine Kapillare überdestilliert wurde. Die maßanalytische Bestimmung des Zinks durch Fällung mit $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung wird heute mit innerem Redoxindikator durchgeführt. Ein hübscher Kunstgriff ist die von *A. Benedetti-Pichler* vorgeschlagene Fällung des Zinks als $Zn_3[Co(CN)_6]_2$, durch dessen Verglühen das *Rinmannsgrün* viel sicherer zu erhalten ist. Oft sind die Reaktionen der Cyanokomplexe recht selektiv. *G. Tartarini* trennt Nickel vom Kobalt und Platin vom Iridium durch die unterschiedliche Löslichkeit der Magnesium-hexamethylentetramin-Salze der betreffenden Cyanokomplexe. Auch selektive Adsorption von Cyanokomplexen kann zu Trennungen dienen²¹). An aktiviertem Silicagel bleiben nur $K_2[Cd(CN)_4]$ und $K[Ag(CN)_2]$ adsorbiert, wenn man mit KJ nachwäscht. Die analytische Auswertung der anorganischen Chromatographie, durch die Arbeiten von *G. M. Schwab* begonnen, wird durch die selektive Adsorption von Komplexverbindungen vielleicht weiterer Anwendung fähig werden.

Durch Fällen mit Nitroprussiat-Lösung können Kupfer, Cadmium, Kobalt und Nickel gefällt und unter Rücktitration des Reagenzüberschusses mit Silbersalz-Lösung potentiometrisch bestimmt werden²²). Fällungsverfahren gewinnen durch die amperometrischen Methoden („Grenzstromtitrationen“²³)) neuerdings an Interesse, so daß sich Hinweise auf solche bislang wenig benutzte Umsetzungen lohnen.

Zahlreich und analytisch vielseitig verwendbar sind die Rhodano-Komplexe. Für die oft bearbeitete und mannigfachen Störungen unterliegende kolorimetrische Bestimmung des Eisens über den Rhodan-Komplex geben *W. Hacker*, *A. Zimmermann* und *H. Rechmann*²⁴) eine ausführliche Vorschrift. Über den qualitativen Nachweis von Zink, Kobalt und Kupfer mit $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ und die Färbung der auftretenden Mischkrystalle berichten *W. Stahl* und *M. Straumanis*²⁵). Auch die quantitative Verwendung der Rhodanomercurate wurde neu bearbeitet²⁶). Zur kolorimetrischen Bestimmung des blauen Kobalt-rhodano-Komplexes kann dieser in Amylalkohol oder Aceton aufgenommen werden²⁷). Das von *C. Mahr* für die Fällung des Wismuts vorgeschlagene $K_3[Cr(SCN)_4]$ scheint weiterer analytischer Anwendung fähig zu sein. Es wurden inzwischen Cer- und Lanthan-Phenylidimethylpyrazolon-rhodanochromate (III) beschrieben und zur Abscheidung oder quantitativen Bestimmung von Diazoniumverbindungen kann dieser Komplex ebenfalls vorteilhaft verwendet werden²⁸). Die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, insbes. das Ausschütteln mit Äther, ist bei den Rhodaniden analytisch ausnutzbar. Obwohl die Untersuchungen von *W. Fischer* und Mitarbeitern²⁹) in der Hauptsache präparative Ziele verfolgen, sind die Erkenntnisse über die Eignung verschiedener Lösungsmittel und über das Mitschleppen einzelner Elemente durch Eisen auch für den Analytiker von besonderem Interesse. Quantitativ-analytisch wird das Ausschütteln angewandt zur Bestimmung des Molybdäns, das als $K_2[Mo(SCN)_4]$ in den Äther geht³⁰), bei der Extraktion des Kobaltrhodanids, die sich auch für die Bestimmung von Kobalt-Spuren in biologischem Material eignet³¹), und beim Extrahieren des Rheniums nach *W. Geilmann* und *H. Bode*³²) unter Behandlung mit $SnCl_2$ und $KSCN$.

Überraschend selektiv sind die Fällungen mit dem Anion der „Reinecke“-säure $H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$. Dieses Reagenz, das schon früher als Fällungsmittel für sekundäre und tertiäre Amine und als mikrochemisches Alkaloidreagenz vorgeschlagen wurde, gibt mit Au^I , Ti^I , Ag , Hg^{II} und Cu^I -Salzen in mineralaurer Lösung Niederschläge sehr schwer löslicher „Reineckate“, mit denen besonders Quecksilber und Kupfer mit großer Trennschärfe nachzuweisen und zu bestimmen sind. Die Quecksilber-Fällung wurde zur Bestimmung von Spuren in Gesteinen³³) und zum Nachweis

in der Gold-Gruppe³⁴) vorgeschlagen. Die Quecksilber- und die Kupfer-Verbindung können nach Zusatz von Thiocarbamid in Methyläthylketon gelöst und kolorimetrisch bestimmt werden³⁵). Eine neue Veröffentlichung über den Basen- und Alkaloid-Nachweis mit Reineckesalz stammt von *P. Duquenois*³⁶). Überhaupt scheint das Reagenz ein gutes Mittel zum Nachweis und zur Analyse von „onium“-Verbindungen zu sein, wie seine Verwendung bei der Untersuchung von Sulfonium-Verbindungen durch *H. Böhme* und *W. Krause*³⁷) zeigt.

Die analytische Verwendung komplexer Heteropolysäuren ist allem bekannt von der Phosphatbestimmung her, die neuerdings bei der Untersuchung von Wasser, Böden oder biologischem Material fast nur noch in der Form angewendet wird, daß man zur Molybdänblau-Stufe reduziert und kolorimetriert. Das gleiche gilt von der Molybdato-Kieselsäure, doch kann, wie die ausführlichen Arbeitsvorschriften von *J. Mika*³⁸) zeigen, diese Verbindung auch direkt kolorimetrisch, redoximetrisch, neutralisationsanalytisch und schließlich gravimetrisch nach der Fällung mit Pyramidon bestimmt werden. Für die direkte photometrische Bestimmung des gelben Molybdato-Komplexes der Kieselsäure geben auch *R. Wehrich* und *W. Schwarz*³⁹) eine insofern verbesserte Vorschrift, als der Fluorid-Zusatz zur Tarnung des Eisens erst nach der Entwicklung der Gelbfärbung vorgenommen wird und dann ohne Einfluß darauf ist.

Weitere Anwendungen der anorganischen Komplexverbindungen in der Maßanalyse sind die Umsetzungen von Quecksilberoxyd mit Bromid oder Jodid zu Halogenomercurat und Lauge, die zur Einstellung von Säuren dienen. Ferner kann bei den oxydimetrischen Verfahren durch komplexe Bindung einer Oxydationsstufe das Redoxpotential stark verschoben werden, daher sind Eisen(II)-salzlösungen in Gegenwart von Fluor- oder Phosphat-Ionen viel stärkere Reduktionsmittel (letztes Anwendungsbeispiel: bei der Titration des Kupfers⁴⁰)). Schließlich ist eine anorganische Komplexverbindung noch als maßanalytisches Reduktionsmittel vorgeschlagen worden: *R. Uzel* und *R. Pribiz* empfehlen $K_2W_2Cl_4$ zur Titration von Kupfer, Eisen und Chromat⁴¹). Es soll ähnlich wie Titan (III)-chlorid anwendbar, aber unempfindlicher gegen Luftsauerstoff sein und die visuelle Erkennung des Endpunktes gestatten.

Die Möglichkeiten einer polarographischen Bestimmung von Komplexen und die dabei auftretenden Schwierigkeiten behandelt eine Arbeit von *M. v. Stackelberg* und *H. v. Freyhold*⁴²), während über die vielseitige Anwendung von Komplexverbindungen in der praktischen Polarographie der Bericht von *H. J. Antweiler* unterrichtet⁴³).

Für die Beurteilung der analytischen Anwendbarkeit von anorganischen Komplexverbindungen, insbes. zur Berechnung von Titrationskurven, Feststellung des theoretischen Endpunktes bei potentiometrischen Verfahren oder Ermittlung des Reduktionspotentials bei polarographischen Bestimmungen, wäre die Kenntnis der Komplexkonstanten erwünscht. Diese sind aber nur bei einer relativ geringen Zahl reversibler Komplexe genauer ermittelt. Bei den Durchdringungskomplexen, bei denen, wie neuere Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren am System $Co(III)/Co(NH_3)_6^{3+}$ wieder zeigten⁴⁴), kein Austausch stattfindet und die daher praktisch irreversibel sind, ist die Konstante nicht bestimmbar. Aber auch die von allen wichtigeren anorganischen Verbindungen bekannten und bisher benutzten Werte für die Löslichkeitsprodukte sind, wenigstens für die extrem schwerlöslichen Sulfide, auf Grund der Befunde von *W. D. Treadwell*⁴⁵) zweifelhaft geworden. Sowohl beim Quecksilber- wie beim Silbersulfid stellte sich heraus, daß die wahre Löslichkeit um viele Zehnerpotenzen höher ist als die aus elektrometrischen Messungen an Konzentrationsketten berechnete. Die Autoren nehmen als Ursache die Bildung von Sulfokomplexen $[AgS]H$ bzw.

²¹) *I. M. Korenman* u. *S. W. Krainowa*, *J. appl. Chem. (russ.)* **19**, 604 [1940].

²²) *O. Tomiček* u. *J. Kubik*, *Chem. Listy Vedu Prumysl.* **31**, 471 [1938].

²³) Bezeichnung nach *E. Lange*, diese Ztschr. **62**, 84 [1950].

²⁴) *Z. analyt. Chem.* **129**, 104 [1948].

²⁵) *Ebenda* **128**, 60 [1947].

²⁶) *R. Bauer* u. *J. Eisen*, *Metall u. Erz* **39**, 100 [1942].

²⁷) *B. Mader*, diese Ztschr. **65**, 206 [1942].

²⁸) *E. Pfeil*, unveröffentlicht.

²⁹) Zusammenfassung: *N. u. M. I. D. Bd. 23*, 29 [1949].

³⁰) *P. L. Haglund* u. *G. A. Lampe*, *Arch. Néerl. physiol.* **27**, 145 [1943].

³¹) *N. S. Bayliss* u. *R. W. Pickering*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **18**, 446.

³²) *Z. analyt. Chem.* **128**, 489 [1948].

³³) *A. A. Sankow*, *Chem. Zbl.* **1939**, I, 2838.

³⁴) *O. König*, *W. R. Crowell* u. *A. A. Benedetti-Pichler*, *Mikrochemie* **33**, 281 [1948].

³⁵) *C. Mahr*, diese Ztschr. **63**, 257 [1940].

³⁶) *Bull. Soc. Chim. France* [5], **6**, 998 [1936].

³⁷) *Chem. Ber.* **82**, 426, mit *R. Frank* 433 [1949].

³⁸) *Mikrochemie* **29**, 219 [1941].

³⁹) *Arch. Eisenhüttenwes.* **14**, 501 [1941].

⁴⁰) *F. B. Marit* u. *F. L. Conde*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 230 [1948].

⁴¹) *Coll. Trav. chim. Tchéch.* **10**, 330 [1938].

⁴²) *Z. Elektrochem.* **46**, 120 [1940] u. *N. u. M. I. D.* **29**, 124.

⁴³) *J. chem. Physics.* **16**, 259 [1948].

⁴⁴) *Helv. Chim. Acta* **32**, 1872 [1949].

[HgS₂]H₂ an. Diese Komplexbildung ist gänzlich unerwartet, denn Thiomercurate bilden sich sonst erst mit der relativ hohen Schwefelionen-Konzentration einer alkalischen Sulfid-Lösung. Sie wird, wenn das Versuchsergebnis sich an weiteren Sulfiden bestätigt und keine andere Deutung möglich ist, unsere theoretischen Vorstellungen über die analytischen Trennungsoperationen umgestalten.

Das Gebiet der anorganischen Komplexverbindungen erscheint dem Verfasser noch ausbaufähig. Einmal in Richtung auf Fällungs-Titrationen, vorzugsweise mit Grenzstromindikation des Endpunktes, andererseits bei stärkerer Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel. Der oft erhobene Einwand, daß durch anorganische Reagenzien Fremdmetalle eingeschleppt werden, wiegt nicht mehr so schwer, da heute vollständige Trennungen zurücktreten und nach Möglichkeit die einzelnen Bestandteile mittels selektiver Reaktionen in Anteilen der Probelösung nachgewiesen oder bestimmt werden. Allerdings haben die Niederschläge nicht immer die erwartete und sozusagen „natürliche“ Zusammensetzung. Ein von W. D. Treadwell schon vor längerer Zeit gut untersuchtes Beispiel ist die Fällung des Co₂[Fe(CN)₆], das nur mit Lithiumcyanoferrat(II) rein ausfällt, während die mit Natrium- und Kaliumsalz erzeugten Niederschläge alkalimetall-haltig sind. Ferner sind manche Komplexsalze, wie besonders die des Chroms, lichtempfindlich, oder sie können nicht so bequem wie organische Verbindungen auf Verunreinigungen geprüft werden. Auch hierdurch können Störungen hervorgerufen werden⁴⁵⁾.

II. Organische Komplexbildner

Obwohl bereits 1885 durch M. Ilinski und G. v. Knorre im α -Nitroso- β -naphthol ein typisch organisches Reagenz für ein anorganisch-analytisches Problem, in diesem Falle die Kobalt/Nickel-Trennung, vorgeschlagen wurde, lenkten doch erst die auffälligen Eigenschaften des von Tschugaeff als Nickel-Reagenz entdeckten Diacetyldioxims die Aufmerksamkeit des Analytikers auf die organischen Stoffe als Reagenzien für die Metallanalyse. In dieser Nickel-Verbindung sind alle Vorzüge und charakteristischen Eigentümlichkeiten der organischen Reagenzien vereinigt: Die außerordentliche Schwerlöslichkeit, die meist auf der Bildung koordinativ gesättigter Innerkomplexverbindungen beruht, die auffällige Farbe, die häufig damit verbunden ist, der oft sehr große selektive Charakter der Reaktion und schließlich der geringe Metallgehalt, also der günstige Faktor der Wägungsform. Die Entwicklung unserer Kenntnisse vom Aufbau und Wesen der Diacetyldioxim-Verbindung des Nickels soll kurz geschildert werden, weil sie bezeichnend ist für viele derartige metall-organische Komplexverbindungen.

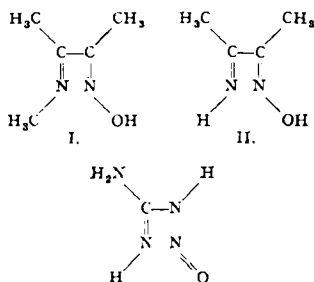
Wenn auch die formelmäßige Zusammensetzung des Nickel-diacetyldioxims bereits von Tschugaeff richtig gedeutet wurde, so konnte doch erst durch P. Pfeiffer die wahre Koordinationsformel aufgestellt werden. Nachdem Meisenheimer erkannt hatte, daß die α -Dioxime anti-Konfiguration besitzen, die aus räumlichen Gründen zur Bildung von Innerkomplexringen unfähig ist, nahm P. Pfeiffer an, daß die Oximsalze sich nicht von der Oximinform=NOH ableiten, sondern von der tau-

tomerem Aminoxydform $\text{—N}^{\text{H}}=\text{O}$. Er konnte zeigen, daß auch das Methyl-

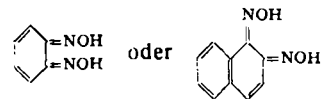
imino-diacetylmonoxim (I) und das Imino-diacetyl-monoxim (II) Nickel-Niederschläge liefern, die vom Diacetyl-dioxim-Niederschlag nicht zu unterscheiden sind. Schließlich ergab sich sogar, daß der komplexe Fünfring nicht unbedingt 2 Kohlenstoffatome haben muß, denn das Nitrosoguanidin (III), in dem eine Resonanzform eine Oxim-Gruppe bildet, gibt ebenfalls einen roten, dioxim-artigen Niederschlag mit Nickel.

Auch die Stereochemie der Nickel-dioximkomplexe konnte geklärt werden. Strukturaufnahmen von M. Milone zeigten, daß Nickel an alle 4 Stickstoffatome gebunden ist und mit ihnen in einer Ebene liegt, was von L. Pauling vorausgesagt wurde und der das von Sugden gefundene Auftreten von 2 isomeren Benzyl-methylglyoxim-nickel-Verbindungen als cis-trans-Isomerie erklärt. Endlich konnte die Natur der Bindung als Covalenz, also die Gleichartigkeit von „Haupt“- und „Neben-valenz“ und die Eigenschaft der Nickeldioxim-Verbindung als Durchdringungskomplex durch magneto-chemische Messungen geklärt werden.

⁴⁵⁾ C. Mahr, Z. analyt. Chem. 120, 6 [1940].



Für den Analytiker wichtig war die Erkenntnis, daß zahlreiche andere α -Dioxime unter Bildung roter, als Innerkomplexverbindungen anzusehender Niederschläge reagieren. Bei der großen Variationsmöglichkeit, die bei den organischen Molekeln besteht, kann man daher zielbewußt versuchen, die erwünschten Eigenschaften eines Reagenzes durch Substitutionen zu verstärken, ungünstige Eigenschaften zu eliminieren. So wurde von O. Wal-lach das o-Cyclohexandion-dioxim als Nickel-Reagenz vorgeschlagen, das alle analytisch wertvollen Eigenschaften des Diacetyldioxims hat, aber darüber hinaus in Wasser gut löslich ist. Bei diesen systematischen Abänderungsversuchen ergab sich übrigens, daß offenbar nur ein isoliertes konjugiertes System von zwei Doppelbindungen mit dem Nickel in Valenzbeziehung treten darf. Dehnt sich die Konjugation auf weitere Doppelbindungen aus, so verschwindet der nickelselektive Charakter. Dioxime von Orthochinonen, wie



sind ganz unspezifische Reagenzien, das 1,2-Naphthochinon-dioxim gibt z. B. mit fast allen Metallen braunrote Niederschläge, in denen es zweibasisch wirkt.

Oft gelingt es durch Vergrößerung des Molekulargewichtes die Verbindung unlöslicher zu machen. Dieser von F. Ephraim u. a. untersuchte „Beschwerungseffekt“ ist häufig angewendet worden. R. Berg ersetzte die von Th. Bersin erstmals zu analytischen Zwecken verwendete Thioglykolsäure durch das Thioglykolsäure-naphthylamid, das mit zahlreichen Metallen auch in stärkster Verdünnung noch Niederschläge bildet. Das zur Fällung einer kleinen Zahl von Metallen aus saurer Lösung geeignete Nitroso-phenyl-hydroxylamin (Cupferron) kann nach O. Baudisch für die Bestimmung kleinster Eisen- und Kupfer-Konzentrationen vorteilhaft durch das Nitroso-naphthyl-hydroxylamin (Neocupferron) ersetzt werden, dessen Metallkomplexverbindungen noch bedeutend weniger löslich sind. Für kolorimetrische Bestimmungen kann durch die Einführung auxochromer Gruppen in ein analytisches Reagenz die Färbung verstärkt werden.

Diese Synthesen neuer Reagenzien waren aber erst möglich, als die Grundkörper, sozusagen zufällig, gefunden waren. Erst nachdem man erkannt hatte, daß die α -Dioxime selektive Reagenzien für Nickel und Palladium sind, daß die α -Acylloxime praktisch spezifisch auf Kupfer ansprechen (Feigl) oder daß die

1,2-Naphthochinon-dioxim-Gruppierung für die Komplexbildung mit Eisen(II)

hervorragend geeignet ist, konnte man an Verbindungen mit diesen Atomgerüsten die erwähnten Änderungen vornehmen. Das Ziel mußte aber sein, theoretisch voraussagen zu können, welche der zahllosen organischen Verbindungen für eine spezielle analytische Aufgabe geeignet wären. Wir sind von diesem Ziel noch weit entfernt, aber wir haben hier doch schon bessere Anhaltspunkte als bei den rein anorganischen Komplexverbindungen.

Schwerlösliche Niederschläge sind von den Schwermetallen am ehesten dann zu erwarten, wenn durch Innerkomplexbildung die Hydratation der Metallionen verhindert wird. Aber natürlich werden bei weitem nicht alle Innerkomplexverbindungen unlöslich sein, denn Wasserlöslichkeit kann auch durch andere polare Gruppen hervorgerufen werden, die als Hydratationszentren dienen können. Gerade bei den Innerkomplexverbindungen werden wir aber auch solche Metallverbindungen antreffen, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, was im Hinblick auf die Verteilung zwischen Wasser und einer anderen flüssigen Phase (Ausschütteln, Kolorimetrie) sehr wertvoll ist. Deshalb haben die Innerkomplexverbindungen bei der Anwendung organischer Reagenzien eine zentrale Bedeutung.

Wann sind Innerkomplexverbindungen von geeigneten Metallen zu erwarten? Fast immer muß die Molekel ein Stickstoffatom enthalten, zu dem eine saure Gruppe so angeordnet sein muß, daß der von Stickstoff, Metallatom und Aci-Gruppe gebildete Ring vorzugsweise 5–6 gliedrig ist, wobei allerdings Untersuchungen von P. Pfeiffer zeigten, daß auch höhere Ringgliederzahlen zu durchaus beständigen Komplexen führen können.

J. V. Dubsky versuchte in seiner Arbeitsreihe „Über den systematischen Aufbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie“⁴⁶⁾ neue und bessere Reagenzien zu finden. J. H. Yoe⁴⁷⁾ berichtet über entsprechende Versuche, bei denen über 5000 Verbindungen an allen Metallen des Periodensystems sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung geprüft wurden. Hierbei reagierte Eisen mit mehr als 1200 Substanzen. Weitere Arbeiten haben so zahlreiche Vorschläge gebracht, daß zur Sichtung seitens der *Union Internationale de Chimie* eine Internationale Kommission für analytische Reaktionen und Reagenzien gebildet wurde, in der Deutschland bis zum Kriege durch W. Böttger vertreten war, während z. Zt. kein Wissenschaftler des deutschen Sprachgebietes dem Ausschuß angehört. Der zweite Bericht dieser Kommission, der die Jahre 1937 bis 1943 berücksichtigt, ist soeben erst in Deutschland zugänglich geworden⁴⁸⁾.

Angesichts dieses fast unübersehbaren Materials ist es bemerkenswert, daß mit den Trilonen und Komplexonen, die zuerst von P. Pfeiffer und seinen Schülern grundlegend untersucht wurden, in neuester Zeit noch eine ganz wesentliche Erweiterung des Anwendungsbereiches der organischen Komplexverbindung in der analytischen Chemie eingetreten ist. G. Schwarzenbach und Mitarbeiter zeigten, daß nun auch die Erdalkalien und in gewissem Umfange sogar die Alkalimetalle der Innerkomplexbildung zugänglich sind. Bereits jetzt sind darauf basierende Titrationsmöglichkeiten bekannt.

Obleich jede Forschung über neue metallorganische Reagenzien leicht ins Uferlose führt (s. o.), wird es doch nützlich sein, das große experimentelle Material, das in den systematischen Arbeiten über Struktur, Beständigkeit und Eigenschaften organischer Metallkomplexe steckt, und das vor allem von P. Pfeiffer und seinen Schülern erarbeitet wurde, als Ausgangsbasis für weitere analytische Forschung zu benutzen. Aus jüngster Zeit sei z. B. die Arbeit von G. Beck⁴⁹⁾ herausgegriffen. In dem von P. Pfeiffer und Mitarbeitern auf seine Komplexbildungsfähigkeit hin untersuchten Salicylaldehyd-äthylendiimin ersetzte G. Beck die Hydroxyl-Gruppe durch die Sulfhydryl-Gruppe in der berechtigten Erwartung, daß die entstehenden Metallkomplexverbindungen stabiler und tiefer gefärbt seien. In der Tat entstehen mit der Thioverbindung intensiv gefärbte Metallsalze, die mit CCl_4 ausgeschüttelt werden können, wobei von den bisher untersuchten Metallen nur eine beschränkte Anzahl reagiert.

Jedoch wird der weitere Ausbau der analytischen Chemie nicht nur von der Seite der Reagenzien, sondern vielleicht noch mehr von den Methoden aus erfolgen.

Die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln hat sich als hervorragendes Hilfsmittel bei der störungsfreien kolorimetrischen Bestimmung von Metallkomplexen bewährt. Die Dithizonmethoden haben dabei für die Bestimmung von etwa 17 Metallen, besonders wenn diese in Spuren vorliegen, weite Anwendung gefunden. H. Fischer, H. Passer und G. Leopoldi⁵⁰⁾ gaben vor einigen Jahren eine Zusammenfassung, aber auch neue Arbeiten erschienen⁵¹⁾. Die photometrische Bestimmung von Bleispiuren in pflanzlichen Stoffen mittels Dithizon ist wieder ausführlich nachgearbeitet worden⁵²⁾. Die Schwierigkeit, die bei der quantitativen Bestimmung der Dithizonate dadurch entsteht, daß eine Dithizon-Lösung bekannten Gehaltes nur umständlich zu bereiten ist, umgeht ein vom Autor als „Reversion“ bezeichnetes Verfahren, das von J. Irving vorgeschlagen wird⁵³⁾. Hierbei mißt man die Mischfarbe von Dithizon + Metallkomplex, zerlegt nun den Dithizonkomplex durch KCN , NH_3 oder andere Komplexbildner und mißt die Zunahme der Dithizonfarbe.

Daß beim Ausschütteln mehr als bisher der selektive Charakter des Lösungsmittels beobachtet und berücksichtigt werden

sollte, zeigen zwei Arbeiten über das Ausschütteln des Kupfer-Diäthylidithio-carbaminates⁵⁴⁾ und des Kobaltxanthates⁵⁵⁾. Durch Extraktion können außerdem vor der Bestimmung eines Elementes andere störende Elemente entfernt werden. So schüttelt E. Abrahamczik⁵⁶⁾ Eisen, Aluminium, Mangan, Titan und Kupfer als Acetyl-acetonate mit CCl_4 aus, bevor das Magnesium bestimmt wird, weil sonst die Niederschläge der erstgenannten Elemente unzulässige Mengen Magnesium adsorbieren würden.

Auf zwei Fehlerquellen beim kolorimetrischen Arbeiten, die auf Eigentümlichkeiten metallorganischer Komplexverbindungen beruhen, sei hier hingewiesen. Die Auffindung stark farbeeinflussender cis-trans-Isomerie bei den Eisen-Chinaldinsäure-Komplexen (P. R. Ray und M. K. Bose⁵⁷⁾) gibt Anlaß, stets auf die Möglichkeit solcher Umlagerungen zu achten, weil diese meist sehr langsam verlaufende Reaktionen sind und zu Fehlern führen könnten. Ferner ist es eine häufig beobachtete, bisher aber nicht immer befriedigend zu erklärende Tatsache, daß die Farbtiefe einer zu kolorimetrierenden Lösung von der Reihenfolge des Reagenzzusatzes abhängt. Hier dürfte eine Beobachtung von E. Asmus⁵⁸⁾ wertvoll sein: Läßt man Eisen-(II)-Salzlösung zu einer Mischung von o-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl treten, so verteilen sich die Eisen-Ionen auf die beiden Komplexe rein statistisch, d. h. in dem Mischungsverhältnis, in dem die beiden organischen Komponenten gerade vorliegen. Bei 20° und p_H 5–8 stellt sich dann erst im Ablauf etwa eines Tages das wahre Gleichgewicht ein, bei dem der stärkere Phenanthrolin-Komplex überwiegt.

Die Fällungsreagenzien können dank der Entwicklung der Grenzstromtitration neue, erweiterte Anwendung finden. Man kann Nickel mit Diacetyldioxim, Wismut, Zink, Kupfer, Magnesium und Aluminium mit 8-Oxychinolin, Cadmium mit Naphthochinolin, Kupfer mit Benzoinoxim und Chinaldinsäure, Eisen mit 5,7 Dibrom-8-oxychinolin, Kobalt, Kupfer und Palladium mit α -Nitroso- β -Naphthol sowie Kupfer und Eisen mit Cupferron titrieren. Eine Übersicht über die neuen Methoden gibt I. M. Kolthoff⁵⁹⁾.

Der Gedanke, Komplexbildner als selektive Adsorbentien bei der chromatographischen Trennung zu benutzen, dürfte ausbaufähig sein. Neben einem Hinweis auf das von Erlenmeyer und Dahn als Adsorbens benutzte 8-Oxychinolin ist eine neue Arbeit über Oxychinolin, β -Naphthochinolin und Cupferron als Adsorbentien für die Kationentrennung erwähnenswert. Die russischen Autoren⁶⁰⁾ verwenden diese Stoffe im Gemisch mit Stärke. Auch bei den Adsorptionsmethoden wird die Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel neue analytische Möglichkeiten erschließen. In diese Richtung weisen die Beobachtungen von O. Eremetsä⁶¹⁾, der feststellte, daß die Dithizonate von Sb^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} und Hg^{2+} in der gegebenen Reihenfolge aus CCl_4 -Lösung an gewöhnlichem Aluminiumoxyd adsorbiert werden.

Neu ist die Anwendung der Papierchromatographie für die Trennung und Erkennung anorganischer Ionen⁶²⁾. Auch hierbei werden organische Komplexbildner gebraucht, teils als Lösungsmittel, wobei durch die Anwendung von collidin-haltigem Lösungsmittel erreicht wird, daß die Amminkomplexbildner Co, Ni, Cu, Cd und Ag mit hohen R_f -Werten wandern, während Sn, Al und Co praktisch nicht wandern, teils auch zur Erkennung der Metallansammlungen. Hier bewährt sich Besprühen mit Morin oder 8-Oxychinolin⁶³⁾ in Verbindung mit der Prüfung auf Fluoreszenz der entstandenen Komplexe.

Eingeg. am 20. Februar 1950. [A 251]

⁴⁶⁾ 18. Veröffentlichung Chem. Obzor 16, 123 [1941].

⁴⁷⁾ Analyt. Chemistry 20, 393 [1948].

⁴⁸⁾ Wenger u. Duckert, Reagents for qualitative inorganic analysis; Elsevier Publ. Comp. Inc., New York-Amsterdam 1948.

⁴⁹⁾ Mikrochemie 33, 188 [1947].

⁵⁰⁾ Mikrochemie 30, 307 [1942].

⁵¹⁾ N. u. M. i. D. Band 29.

⁵²⁾ Rameau u. Mitarb., Analyt. Chim. Acta 2, 823 [1948].

⁵³⁾ J. Chem. Soc. [London] 1949, 537, 541.

⁵⁴⁾ M. Picot u. G. Baldassi, Mikrochemie 30, 77 [1942].

⁵⁵⁾ A. Kutzelnigg, Z. anorg. Chem. 256, 46 [1948].

⁵⁶⁾ Mikrochemie 33, 209 [1947]; vgl. diese Ztschr. 61, 96 [1949].

⁵⁷⁾ Z. analyt. Chem. 95, 400 [1933].

⁵⁸⁾ Diese Ztschr. 59, 166 [1947].

⁵⁹⁾ Analyt. Chim. Acta 2, 606 [1948].

⁶⁰⁾ F. M. Schemjakin u. E. S. S. Mitzelowski, J. analyt. Chem. (russ.) 8, 349 [1948]; (vgl. Chem. Zbl. 1949, 11, 446).

⁶¹⁾ Suomen Kemistilehti 16, (B) 13 [1943].

⁶²⁾ Lederer u. Linstead, Nature [London] 162, 691, 777 [1948].

⁶³⁾ Pollard u. Mitarb., ebenda 163, 598 [1949].