

Dithizon-Verfahren in der chemischen Analyse Überblick über die Entwicklung der letzten 15 Jahre*

Von Dr. G. IWANTSCHOFF

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG. in Erlangen

Für die Mikro- und Spurenanalyse auf den verschiedensten Gebieten der Chemie, Biologie, Medizin und Physik hat sich das Dithizon seit seiner Einführung durch Hellmuth Fischer vielfach bewährt. Im folgenden wird ein Überblick über die Entwicklung auf diesem Gebiet während der letzten fünfzehn Jahre gegeben.

Das Dithizon (Diphenylthiocarbazon), von Emil Fischer¹⁾ 1878 synthetisiert und von Hellmuth Fischer²⁾ 1925 in die Analyse eingeführt, ist infolge seiner hohen Empfindlichkeit und großen Reaktionsbreite das bedeutendste Ausschüttelungsreagens für Schwermetallspuren geworden. Es wird benutzt zur Isolierung und Spurenbestimmung von Blei, Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut, neuerdings auch von Thallium und Palladium sowie zur Anreicherung kleiner Mengen Polonium und Kobalt. Auch zur Ermittlung oder Abtrennung kleiner Mengen von Platin, Gold, Indium und Nickel läßt es sich heranziehen.

Über die bisher bekannte Anwendung, besonders zur Mikro- und Spurenanalyse in Medizin, Biologie, Agrarkulturchemie, Geologie, forensische Chemie, Wasserchemie, Korrosionsforschung, Galvanik usw. hinaus, wurden die Dithizon-Methoden in den letzten Jahren für die Prüfung und Gewinnung von Reinst-Elementen, die für die physikalische Festkörperforschung von Bedeutung³⁾ sind, herangezogen. Auch tragen sie zur Lösung analytischer Probleme bei Reaktormaterialien mehr und mehr bei⁴⁾.

Ein 1937 von Hellmuth Fischer⁵⁾ verfaßter Überblick hob die hohe analytische Reife der Dithizon-Verfahren hervor, über die bereits mehr als 70 Arbeiten — zum großen Teil von diesem Autor und seiner Mitarbeiterin Grete Leopoldi — erschienen waren. Im letzten deutschsprachigen Sammelreferat⁶⁾ von 1942 waren es bereits 90 Publikationen mehr und heute nach weiteren 15 Jahren sind über 500 Veröffentlichungen erschienen. Dadurch wurden die Kenntnisse über das allgemein-chemische und physikalische Verhalten des Dithizons und seiner Komplexsalze vertieft, die Bestimmungs- und Trennungsvorgänge verfeinert, sowie der Anwendungsbereich des Dithizons für quantitative und qualitative Aufgaben erweitert. Außerdem ließen sich Sonderanwendungsgebiete, bei welchen das Dithizon als Hilfsreagens verwendet wird, erschließen.

Dithizon und seine inneren Komplexsalze

Das Dithizon, abgekürzt H_2Dz ($Dz = C_{13}H_{10}N_4S$), ist in wäßrigen Lösungen (Index w) vom $p_H < 7$ unlöslich, löst sich jedoch mit intensiv grüner Farbe in organischen Solventien (Index o). Es ist eine schwache Säure. Die erste

*) Demnächst erscheint als Buch: „Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse“, von G. Iwantschhoff, Vorbestellungen beim Verlag Chemie, GmbH., Weinheim-Bergstr.

¹⁾ Emil Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 67–183 [1878].

²⁾ Hellmuth Fischer, Wiss. Veröff. Siemens-Werken 4, 158–70 [1925].

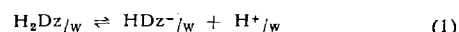
³⁾ F. Trendelenburg, diese Ztschr. 66, 520–4 [1954].

⁴⁾ C. J. Rodden: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1950.

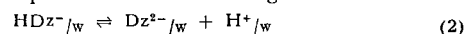
⁵⁾ Hellmuth Fischer, diese Ztschr. 50, 919–32 [1937].

⁶⁾ Hellmuth Fischer, M. Passer u. Grete Leopoldi, Mikrochem. 30, 307–28 [1942].

Dissoziationskonstante des Dithizons gemäß der Gleichung:



wurde zu etwa $3 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. Für die vermutete zweite Dissoziation entsprechend der Gleichung:



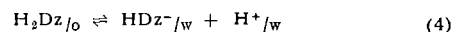
hat man die Konstante zu 10^{-12} bis 10^{-15} geschätzt.

In alkalischer Lösung entsteht gelbes, lösliches und vollkommen dissoziiertes Alkali- bzw. Erdalkalidithizonat. Der Verteilungskoeffizient

$$V = \frac{[H_2Dz]_o}{[H_2Dz]_w} \quad (3)$$

ist für das System CCl_4/H_2O ($p_H \sim 1$) zu $1,1 \cdot 10^4$ ermittelt worden, d. h. das Dithizon befindet sich bei sauren Lösungen fast ausschließlich in der organischen Phase.

Nachdem auch die Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion



für eine Reihe von Zweiphasensystemen bestimmt worden sind, kann man das Verteilungsverhältnis $[H_2Dz]_o/[HDz^-]_w$ (das ein Maß für die Extrahierbarkeit E des Dithizons ist) berechnen:

$$E = \frac{[H_2Dz]_o}{[H_2Dz]_w + [HDz^-]_w} \approx \frac{[H_2Dz]_o}{[HDz^-]_w} = \frac{1}{K} [H^+]_w \quad (5)$$

Von den E -Werten gelangt man zu der analytisch interessanten Extraktionsausbeute A :

$$A = \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{v_o}{v_w} E} \right)^n \right] 100 \% \quad (6)$$

(n = Zahl der Ausschüttelungsoperationen, v_w = Volumen der wäßrigen Phase, v_o = Volumen der organischen Phase).

Für $E \gg 1$ und $v_o = v_w$ gilt

$$A = 100 \frac{E^n}{E^n + 1} \quad (7)$$

Soweit bisher bekannt, bildet das Dithizon mit 18 verschiedenen Schwermetall-Ionen innere Komplexsalze. Diese Schwermetalle stehen im Periodensystem eng benachbart und werden häufig „Dithizon-Metalle“ genannt (Tab. 1).

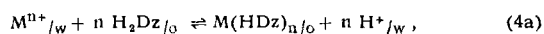
VIIb	VIIIb		Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa
25 (II) Mn	26 (II) Fe	27 (II) Co	28 (II) Ni	29 (II, I) Cu	30 (II) Zn			
			46 (II) Pd	47 (I) Ag	48 (II) Cd	49 (III) In	50 (II) Sn	
			78 (II) Pt	79 (II, I) Au	80 (II, I) Hg	81 (I) Tl	82 (II) Pb	83 (III) Bi
								84 Po

Tabelle 1. Stellung der „Dithizon-Metalle“ im Periodensystem (Die eingeklammerten römischen Zahlen geben die positive Wertigkeit der Metall-Ionen im inneren Komplexsalz mit Dithizon an)

Primäre?) Dithizonate von der Zusammensetzung $M(\text{HDz})_n$ (M = Metallion, n = dessen Wertigkeit) kennt man von allen Dithizon-Metallen. Sekundäre?) Dithizonate von der Zusammensetzung $M(\text{I})_2\text{-Dz}$ bzw. $M(\text{II})\text{-Dz}$ treten zusätzlich auf bei Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg^+ und Co^{2+} . Weiterhin bestehen Hinweise für die Existenz sekundärer Dithizonate von Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} und evtl. Au^+ .

Die komplexen Dithizonate sind in Wasser unlöslich, lassen sich aber – ähnlich dem Dithizon – bei jeweils geeigneten pH -Bereichen mit organischen Solventien ausschütteln, wobei intensive Färbungen auftreten.

Ist die Reaktionsgleichung für die Bildung eines primären Dithizonates:



so erhält man mit Hilfe ihrer Gleichgewichtskonstanten K' die Extrahierbarkeit E :

$$E = \frac{[\text{M}(\text{HDz})_n]_o}{[\text{M}^{n+}]_w} = K' \frac{[\text{H}_2\text{Dz}]_o^n}{[\text{H}^+]_w^n}, \quad (5a)$$

die wiederum die Extraktionsausbeute A [vgl. Gl. (6) und (7)] berechnen läßt.

Die Gleichgewichtskonstanten K' sind für alle Dithizonat-Bildungen und eine Reihe von Zweiphasensystemen ermittelt worden. Sie gestatten, mit guter Näherung an die Praxis, die Vorausberechnung der zu erwartenden Extraktionsausbeuten.

Durch eingehendes Studium des Verhaltens von Dithizon und seiner Dithizonate gegenüber einer Vielzahl anorganischer und organischer Solventien besitzen wir heute zahlreiche Daten über die Löslichkeit, die spektrale Absorption u. a. m. Neben diesen Daten haben Untersuchungen über die spezielle Reinheit der zur Analyse mit Dithizon erforderlichen Reagentien einen besonderen Fortschritt für die Praxis der Analyse gebracht.

Zur Bereitung der Dithizon-Reagenslösung verwendet man als Lösungsmittel immer noch Tetrachlorkohlenstoff. Für die Stabilität der Dithizon-Lösung ist die Qualität dieses Lösungsmittels maßgebend. Durch Fixierung dieser Qualität⁸⁾ zeigen heute 25 μm (1 μm = 10^{-6} molar) Lösungen von Dithizon eine Zersetzung von maximal $1/3\%$ in 8 h.

Das stark unterschiedliche Verhalten der üblichen p. a. CCl_4 -Sorten hat vielfach die Ausbreitung der Dithizon-Verfahren gehemmt. Erst nach weiterer Verringerung des Cl_2 - und COCl_2 -Gehaltes gelang es, die zersetzende Wirkung dieses Lösungsmittels auf Dithizon hinreichend zu erniedrigen.

Verbesserte Darstellungs- und Reinigungsverfahren gestatten die Bereitung von Dithizon-Präparaten mit hohem Wirkwert⁹⁾. Hierdurch ist, wenigstens bei frischen Lösungen, die früher stets erforderliche Reinigung der Reagenslösung entbehrlich geworden.

⁷⁾ Die von der Keto-Enol-Tautomerie des Dithizons hergeleiteten Bezeichnungen für die Komplexsalze – „Keto“ für das primäre und „Enol“ für das sekundäre Salz – wurden als nicht treffend fallen gelassen, denn die Salze selbst sind keine isomeren Formen. Sie unterscheiden sich im Molverhältnis H_2Dz :Metalläquivalent wie ein primäres und ein sekundäres Salz. Die Struktur der sekundären Salze ist noch umstritten.

⁸⁾ Eine geeignete CCl_4 -Sorte kann neuerdings von der Firma E. Merck A.G., Darmstadt, unter der Bezeichnung „Tetrachlorkohlenstoff z. A. (zur Dithizon-Bestimmung) Art. Nr. 2208“ bezogen werden.

⁹⁾ Die seither vertriebenen p.a.-Produkte hatten, unabhängig vom Preis, je nach Charge einen Wirkwert zwischen 22 und 93 %, der jedoch bei den bisherigen Prüfvorschriften nicht ermittelt wurde. Die Firma E. Merck A.G., Darmstadt, liefert nunmehr ein Produkt unter der Bezeichnung „Dithizon (Diphenylthiocarbazon) z. A. Art. Nr. 3092“ mit einem garantierten Wirkwert von mindestens 98 %.

Grundlagen der Bestimmungsverfahren

Die Bestimmungsverfahren mit Dithizon basieren auf der raschen stöchiometrischen Bildung und leichten Extrahierbarkeit der Dithizonate, der ausgeprägten und spektral differenzierten Absorption dieser Verbindungen und des Dithizons selbst sowie auf dessen Ionisierbarkeit durch wäßrig alkalische Lösungen. Diese Eigenschaften waren der Anlaß zur Ausarbeitung mehrerer grundsätzlicher Methoden, denen ein Arbeiten in heterogener Lösung gemeinsam ist, speziell in den flüssigen Zweiphasensystemen Wasser/Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser/Chloroform. Diese Ausschüttelungsreaktionen gestatten die Anreicherung, Abtrennung und Bestimmung des gesuchten Kations in einer Operation. Die Grundmethoden teilt man zweckmäßig ein in:

1. Maßanalytische Methoden

- α) Direkte extraktive Titration
- β) Indirekte extraktive Titration

2. Colorimetrische Methoden

- a) Einfarbenverfahren
 - α) Visuelle Colorimetrie der Einfarbe
 - β) Photometrie der Einfarbe
- b) Mischfarbenverfahren
 - α) Visuelle Colorimetrie der Mischfarbe
 - β) Photometrie der Mischfarbe

Von diesen Methoden hat, seit Einführung leistungsfähiger Filter- und Spektralphotometer, vor allem die Photometrie der Mischfarbe eine beachtenswerte Entwicklung erfahren, was am Beispiel der Wismut-Bestimmung erläutert sei.

Bild 1 zeigt die Absorption des freien grünen Dithizons [H_2Dz] sowie jene des rotorangen Wismutdithizonates [$\text{Bi}(\text{HDz})_3$] von korrespondierender Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Absorptionsmaximum des freien Dithizons (620 $\text{m}\mu$) absorbiert das Wismutdithizonat nur geringfügig. Eine Bildung oder Zerlegung des Wismutdithizonates ruft daher eine relativ starke Änderung der Extinktion bei 620 $\text{m}\mu$ hervor.

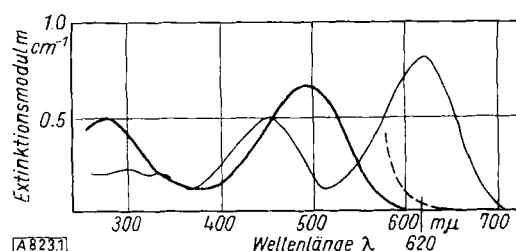


Bild 1
Spektrale Absorption des $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ in Tetrachlorkohlenstoff
— 25/3 μm $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ — 250/3 μm $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ — 25 μm H_2Dz

Wird das Bi^{3+} aus einer wäßrigen Lösung mit einem unbekannten Überschuß an Dithizon/Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ausgeschüttelt, so steht die Abnahme der Extinktion der Reagenslösung (bei 620 $\text{m}\mu$) in direkter Beziehung zur Konzentration des entstandenen Wismutdithizonates. Liegt umgekehrt ein Mischfarbenextrakt aus $\text{Bi}(\text{HDz})_3 + \text{H}_2\text{Dz}$ vor, so läßt sich aus der Zunahme der Extinktion nach dem Zerlegen des Wismutdithizonates die Konzentration des Bi^{3+} bestimmen.

Für das erste Verfahren wird vorausgesetzt, daß sich im erhaltenen Mischfarbenextrakt das insgesamt angewandte Dithizon (als Metaldithizonat + freies Dithizon) befindet, was für Extraktionen bei $\text{pH} < 7$ (für Tetrachlorkohlenstoff) der Fall ist. Das Verfahren eignet sich daher für die Bestimmung des Silbers, Quecksilbers, Palladiums, Kupfers, Wismuts, Zinks¹⁰⁾ und Bleis.

Das zweite Verfahren setzt voraus, daß sich das Metaldithizonat des Mischfarbenextraktes zerlegen läßt, so daß in der erhal-

¹⁰⁾ G. Kortüm u. B. Finckh, diese Ztschr. 57, 73–4 [1944].

tenen „Reversionslösung“ die dem Metall äquivalente Menge an Dithizon frei vorliegt. Nach diesem von *Irving* und Mitarbeitern^{11, 12)} empfohlenen „Reversionsverfahren“ kann man auch in Mischextrakten, die aus alkalischen Lösungen gewonnen wurden, ohne Kenntnis der Menge und Ausgangskonzentration der Reagenslösung sowie der Verteilung des Dithizons im Zweiphasensystem, die Konzentration des Metalldithizonates ermitteln. Durch selektive Führung der „Reversion“ läßt sich gleichzeitig eine Abtrennung von Beimengungen verbinden. Dieses Verfahren eignet sich außer zur Bestimmung der bereits oben genannten Elemente noch für Thallium.

Beide Verfahren erfordern nur eine Ablesung am Photometer, wenn man die Extinktion des Mischfarbenextraktes gegen die Reagens- bzw. gegen die Reversionslösung mißt und damit unmittelbar die gesuchte Absorptionsdifferenz erhält, die dem Metallgehalt proportional ist.

Jedes einzelne Kation der „Dithizonmetalle“ läßt sich nach mehreren Grundmethoden bestimmen. Ausschlaggebend für die Wahl einer der möglichen Grundmethoden ist die absolute Menge und Konzentration, in welcher das gesuchte Kation vorliegt sowie die angestrebte Genauigkeit oder Bequemlichkeit. Tab. 2 gibt einen Anhalt für die Kon-

ditionierung und die auftretenden Fehlerbreiten bei den jeweils für die Bestimmung eines Kations zweckmäßigen Grundmethoden.

Grundlagen der Trennverfahren

Bei den bisher bekannten 21 Kationen, die mit Dithizon Komplexsalze bilden (vgl. Tab. 1), läßt sich die Mehrdeutigkeit der Reaktion durch Ausnutzung einer Reihe von Tatsachen nach Bedarf stark einengen.

1. Nach Oxydation von Pt^{2+} oder Sn^{2+} zu Pt^{4+} bzw. Sn^{4+} reagieren diese Kationen in der höheren Wertigkeit nicht mehr mit Dithizon.

2. Die Kationen der Edelmetalle sind gegenüber Dithizon um mehrere 10-er Potenzen affiner als die Kationen der unedlen Metalle. Dies ermöglicht die fast ungestörte Extraktion der Edelmetalle neben großen Mengen anderer Metalle. Die Affinitätsunterschiede innerhalb der Edelmetalle selbst lassen Grenzverhältnisse bis $1:10^3$ zu.

3. Die einzelnen Kationen lassen sich in unterschiedlichen pH -Bereichen ausschütteln (Bild 2). Hierdurch ist es möglich, an pH -Stellen mit fehlender Überlappung der Extrahierbarkeit das eine Kation auszuschütteln, während das andere in der wäßrigen Untersuchungslösung verbleibt.

4. Die pH -Bereiche der Zerlegung der Dithizonate decken sich in einigen Fällen nicht mit jenen der Extrahierbarkeit, was eine weitere Möglichkeit für Trennungen bietet.

5. Durch Verwendung von Salz- und Komplexsalzbildnern lassen sich gewisse Kationen tarnen und damit von der Extraktion ausschließen, während andere nicht maskiert werden.

Durch Ausnutzung dieser Möglichkeiten — sei es einzeln oder kombiniert — läßt sich in vielen Fällen eine brauchbare Trennung der Dithizonmetalle allein mit Dithizon erzielen (Tab. 3), ohne Vorabtrennung mit anderen Mitteln.

Zu bestimmen	In Anwesenheit der 10^x -fachen Menge der Ionen:												
	Ag^+	Hg^{2+}	Pd^{2+}	Au^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	In^{3+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Tl^+
Ag^+	*	1	0	0	4	*	*	*	*	*	*	*	*
Hg^{2+}	2	*	0	—	3	*	*	*	*	*	*	*	*
Pd^{2+}	2	1	*	—	4	*	*	*	*	*	*	*	*
Au^{3+}	3	0	—	*	3	*	*	*	*	*	*	*	*
Cu^{2+}	4	3	2	2	*	1	*	*	*	*	*	*	*
Bi^{3+}	*	*	*	*	*	*	3	*	*	*	*	3	3
In^{3+}	2	2	2	2	2	2	*	3	3	3	3	2	*
Zn^{2+}	4	3	2	2	3	3	*	0	*	*	4	4	4
Cd^{2+}	2	2	2	2	2	*	*	*	*	3	2	*	*
Co^{2+}	2	2	2	2	2	1	1	2	2	*	—	2	2
Ni^{2+}	2	2	2	2	2	1	1	1	1	*	*	1	1
Pb^{2+}	*	*	*	*	*	2	3	*	*	*	*	*	3
Tl^+	*	*	*	*	*	2	4	*	4	*	*	2	*

— = Die Bestimmung wird bereits durch beliebig kleine Mengen des Begleit-Ions gestört.

0, 1, 2, 3 = Grenzverhältnisse $1:10^0$, $1:10^1$, $1:10^2$, $1:10^3$...

* = Grenzverhältnis $1:10^3$ und günstiger.

Tabelle 3

Übersicht der Grenzverhältnisse innerhalb der Dithizon-Metalle. Für die Grenzverhältnisse wird vorausgesetzt, daß das zu bestimmende Ion noch mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 10\%$ seines Wertes, neben dem Stör-Ion, erfaßt werden kann

Quantitative Bestimmung der einzelnen Kationen

Störungen durch Kationen sind auf wenige Dithizon-Metalle beschränkt (vgl. Tab. 3). Von den Anionen stört das S^{2-} fast immer. Andere Anionen stören gelegentlich. Ihre Störwirkung läßt sich meist leicht beheben.

Silber

Die direkte extraktive Titration des Ag^+ gelingt einfach und genau. So lassen sich aus 100 ml Lösung 100 μg Ag^+ auf $\pm 0,2\%$ bzw. 1 μg Ag^+ auf $\pm 10\%$ ermitteln. Die

	μg Kation	ml wäßr. Lsg.	Fehlerbreite der Ermittlung in $\pm \%$					
			Extrakt. Titration		Colori- metrie Ein- farbe visuell	Spektral- photom. Ein- farbe***)	Colori- metrie Misch- farbe visuell	Spektral- photom. Misch- farbe***)
			direkt	indir.				
Ag^+	0,5	6					5	
	5	15					2	
	25	10			4	3		2
	50	50	0,5					
	100	100	0,2					
Hg^{2+}	5	5					3	
	15	25						2
	50	50		0,5		3		
	200	20	1					
Pd^{2+}	25	20		2				3
Pt^{2+}	25	25	10					
Au^{3+}	35	50	3			5		
	70	50						
Cu^{2+}	5	15					2	
	10	15				3		3
	200	25	2					
Bi^{3+}	20	15					3	3
	35	15	2					
In^{3+}	10	15					2	
	40	25	4					
Zn^{2+}	5	10					2	2
	10	20	3		3	2		
	100	25	1					
Cd^{2+}	15	20		2	3	2		
Co^{2+}	20	40	10					
Ni^{2+}	15	15	5			3		5
Pb^{2+}	15	15					2	2
	50	30		2	3	2		
	100	25	1					
Tl^+	50	40			10	3		

Tabelle 2

Beispiele*) für die Fehlerbreiten**) bei der Ermittlung kleiner Mengen von Dithizon-Metallen nach den Grundmethoden

- *) Diese Beispiele beziehen sich auf die herkömmliche Arbeitsweise mit üblichen Gefäßen und Geräten für Makrobestimmungen. Beim Arbeiten mit Mikrogefäßen, eines hierfür geeigneten „Schüttelapparates“ und eines Mikrocoulometers sollen sich z. B. $1 \cdot 10^{-8} g$ Zn^{2+} in 20 μl Lösung auf $\pm 5\%$ ermitteln lassen¹³⁾. Die angegebenen Fehlerbreiten beziehen sich auf die maximale Abweichung der Einzelwerte. Der gemittelte Fehler aus mehreren Bestimmungen beträgt in der Regel die Hälfte bis ein Drittel des maximalen Fehlers der Einzelbestimmung, so daß sich oft eine Genauigkeit von besser als $\pm 1\%$ erzielen läßt.
- **) Statt eines Spektralphotometers kann jedes gute Filterphotometer verwendet werden.

¹¹⁾ H. Irving, G. Andrew u. E. J. Rison, Nature [London] 167, 805–6 [1948].

¹²⁾ H. Irving, E. J. Rison u. G. Andrew, J. chem. Soc. [London] 1949, 537–41.

¹³⁾ G. Malmstrom u. D. Glick, Anal. Chem. 23, 1699–1703 [1951].

Nr. ^{d)}	Ion	Verbindung	pH-Werte ^{e)}																Farbe ^{f)}
			-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	HDz ⁻	H ₂ Dz																	smaragdgrün orange gelb ^{g)}
1	Ag ⁺	AgHDz Ag ₂ Dz																	goldgelb ↓ violettrot
2	Hg ²⁺	Hg(HDz) ₂ HgDz																	orange gelb violett
3	Pd ²⁺	Pd(HDz) ₂ ^{h)} Pd Dz																	fahlgrün ↓ braunviolett
4	Pt ²⁺	Pt(HDz) ₂ ^{h)} Pt Dz																	braun gelb ↓ braun
5	Au ³⁺	Au(HDz) ₃ ^{h)} Au ₂ Dz ₃																	goldgelb rotbraun
6	Po?	Po(HDz) ₂ ^{h)}																	
7	Cu ²⁺	Cu(HDz) ₂ CuDz																	rotviolett gelbbraun
8	Bi ³⁺	Bi(HDz) ₃																	rotorange
9	In ³⁺	In(HDz) ₃																	himbeerrot
10	Sn ²⁺	Sn(HDz) ₂																	rot
11	Zn ²⁺	Zn(HDz) ₂																	purpurrot
12	Cd ²⁺	Cd(HDz) ₂																	rosarot
13	Co ²⁺	Co(HDz) ₂ CoDz																	rotviolett gelbbraun
14	Ni ²⁺	Ni(HDz) ₂																	braunviolett
15	Pb ²⁺	Pb(HDz) ₂																	karminrot
16	Fe ²⁺	Fe(HDz) ₂																	violettrot
17	Mn ²⁺	Mn(HDz) ₂																	↓ braun ⁱ⁾
18	Tl ⁺	Tl HDz																	himbeerrot

- ↑ 100proz. Extraktion des primären Dithizonates
 ↑ 100proz. Extraktion des sekundären Dithizonates
 ↑ 100proz. Extraktion des H₂Dz als HDz⁻ in wäbr. Lösung
↓ Das sekundäre Dithizonat ist unlöslich in CCl₄
Die Farbangebe bezieht sich auf die wäbrige Suspension

Bild 2

Schematische^{a)} Übersicht der pH-Bereiche der Extrahierbarkeit^{b)} der Dithizonate^{c)} mittels Tetrachlorkohlenstoff

a) Der meist S-förmige Verlauf der „sauren“ sowie der „alkalischen Äste“ ist durch geradlinig verlaufende Abschrägungen schematisiert. — b) Die Extraktionskurven gelten für 25 µm H₂Dz/CCl₄-Lösungen und wäbrige Lösungen des Metallsalzes von korrespondierenden Stärken mit Ammoniumacetat als Elektrolyt. Bei Änderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer treten Verschiebungen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ein. Bei 50 % Überschuß an H₂Dz rechnet man mit einer Verschiebung des Extraktionsbereiches um rd. 0,3 pH-Einheiten nach links¹⁴⁾. Auch in einem Bereich, in dem die Extrahierbarkeit < 100 % ist (Abschrägung der Extraktionskurven), kann man durch mehrfache Wiederholung der Ausschüttelung erschöpfende Extraktion erreichen. — c) Die Dithizonate von Hg²⁺, Au³⁺ sowie Cu²⁺ sind, da analytisch uninteressant, in dieser Tabelle nicht aufgenommen. — d) Als Reihenfolge für die Nummerierung wurde, mit Ausnahme des vorangestellten Ag⁺, die Extrahierbarkeit mit steigendem pH-Wert gewählt. — e) Für die Bereiche pH < 2 sowie pH > 12 wurden Schwefelsäure bzw. Natronlauge genommen und deren Normalitäten (ohne Berücksichtigung der Aktivitäten) die zugehörigen formellen pH-Werte zugrunde gelegt. — f) Mit Ausnahme der in Tetrachlorkohlenstoff mäßig löslichen Au₂Dz₃ und Cd(HDz)₂ bezieht sich die Farbangebe auf Lösungen, die einer 25 µm H₂Dz/CCl₄-Lösung äquivalent sind, betrachtet in 1 cm Schichtdicke. — g) Farbangebe für die wäbrige Lösung. — h) Die angegebene Zusammensetzung der Dithizonate wird vermutet. — i) Das Mn(HDz)₂ ist in Chloroform mit violetter Farbe löslich.

¹⁴⁾ F. Koroleff, Determination of traces of heavy metals in sea water by means of dithizone. Merentutkimuslaitoksen Julkaisu harsforskuinsinstituts Skrift Nr. 145, 1–69 [1950].

Methode wird daher auch gerne für die indirekte Ermittlung von Anionen (z. B. Bestimmung des Cl⁻ über Silberchlorid¹⁵⁾) sowie von Substanzen, die auf Ag⁺ reduzierend wirken, herangezogen.

Quecksilber

Durch Desensibilisierung des Hg(HDz)₂/o bei Zugabe von Essigsäure u. a. in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslichen organischen Säuren, ist der frühere Nachteil der Hg²⁺-Bestimmung, nämlich die große Lichtempfindlichkeit seines Dithizonates, behoben worden. Methodisch erfordert die Ermittlung des Hg²⁺ mit Dithizon viel weniger Zeit und Geschick als das bekannte Verfahren nach Stock. Eine große Anzahl neuerer Arbeiten befassen sich mit der Bestimmung von Quecksilber-Spuren in Wasser, Luft, Werkstoffen, Hüttenprodukten und biologischen Materialien.

Mit Dithizon reagieren auch eine Reihe von Organoquecksilber-Verbindungen vom Typ RHgCl (R = Aryl). Die resultierenden Produkte sind intensiv gefärbt, so daß sie wie die üblichen Dithizonate nach Extraktion mit Chloroform photometriert werden können.

Nach einer indirekten Methode (Ermittlung der Menge des nicht zu Metall reduzierten Quecksilberoxyds) wurden Kreatinin-Körper in Harn und Blutfiltraten bestimmt¹⁶⁾.

Palladium

Als Grundmethoden für die Pd²⁺-Bestimmung eignen sich die indirekte extraktive Titration¹⁷⁾, die Spektralphotometrie der Mischfarbe und der Einfarbe. Die Methoden haben sich bei der Mikroanalyse von Silber/Kupfer-Legierungen sowie von Kupellationskörnern (neben Silber, Gold, Platin und Platin-Metallen) bewährt.

Platin

Die direkte extraktive Titration des Pt²⁺ gestattet die Ermittlung von 10 bis 20 µg Pt auf ±10% und wurde bei der Analyse von Kupellationskörnern verwendet.

Gold

Kleine Gold-Mengen lassen sich mit Dithizon einfach und schnell bestimmen, wobei die erzielbare Genauigkeit manchen praktischen Anforderungen genügt. Diese Methode ist neuerdings empfohlen worden zur Bestimmung des Gold-Gehaltes in Elektrolytschlamm, Industrieabfall, Pyrit und Silicatgestein sowie in Goldwaren und Kupellationskörnern.

¹⁵⁾ G. Iwantscheff, diese Ztschr. 62, 361–2 [1950].

¹⁶⁾ P. Stelgens, Biochem. Z. 323, 480–7 [1953].

¹⁷⁾ Grete Leopoldi, Siemens & Halske A.G., Werkstoff-Hauptlaborat., Berlin-Siemensstadt, 18. 10. 1951 (Privatmittel.).

Polonium

Es wurde festgestellt, daß man aus sehr verdünnten Polonium-Lösungen (10^{-4} µg Po/ml bzw. auch 10^{-8} µg Po/ml) mit einer Dithizon-Lösung das Polonium quantitativ extrahieren kann. Nach Abtrennen der organischen Phase wird das Polonium radiometrisch ermittelt. So ließ sich das Polonium mit Dithizon isolieren aus Pechblende, aus einem Gemisch von ^{210}Pb und ^{210}Bi und dem Wasser radioaktiver Quellen.

Kupfer

An der weitgehend selektiven und zweifellos immer noch empfindlichsten colorimetrischen Cu^{2+} -Bestimmung hat sich methodisch wenig geändert. Lediglich die Erhöhung der Stabilität der Dithizon-Lösungen hat zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geführt. — Die Anwendungsbeispiele zur Bestimmung von Kupfer-Spuren mit Dithizon sind sehr zahlreich geworden.

Wismut

Über die Bi^{3+} -Bestimmung mit Dithizon, die an sich als Mikro- und Spurenmethode sehr brauchbar ist, sind nur wenige neue Publikationen erschienen. Neben einer Reihe von Arbeiten, die sich mit der Bestimmung kleiner Mengen Wismut in biologischen Materialien befassen, verdient die Ermittlung von wenigen $10^{-4}\%$ Bi in Kupfer¹⁸⁾ hervorgehoben zu werden.

Indium

Das Indium läßt sich grundsätzlich sowohl durch direkte extraktive Titration als auch auf colorimetrischem Wege ermitteln. — Bisher ist über die In^{3+} -Bestimmung in der Praxis nur gelegentlich berichtet worden.

Zinn

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des $\text{Sn}(\text{HDz})_2$ hat man sich um ein Verfahren zur Sn^{2+} -Bestimmung nicht weiter bemüht.

Zink

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Hellmuth Fischer und G. Leopoldi¹⁹⁾ werden colorimetrisch Spuren von Zn^{2+} fast ausschließlich mit Dithizon bestimmt. Die äußerst empfindliche Reaktion kann — bis auf wenige Ausnahmen — sehr selektiv eingestellt werden. Die Bestimmung ist einfach und die erzielten Ergebnisse zeigen recht gute Übereinstimmung.

Cadmium

Die Bestimmung von Cd^{2+} -Spuren mit Dithizon ist etwas zeitraubend, jedoch sehr empfindlich. — Die neueren Publikationen befassen sich vorwiegend mit der Bestimmung kleiner Cd-Mengen in biologischen Materialien.

Kobalt

Zusätzlich zum primären $\text{Co}(\text{HDz})_2$ ist ein sekundäres Salz mit der Zusammensetzung CoDz aufgefunden worden, dessen spektraler Absorptions-Schwerpunkt im ultravioletten Bereich liegt. — Der Veränderlichkeit des $\text{Co}(\text{HDz})_2$ wegen zeigten die Ergebnisse der Co^{2+} -Bestimmung mit Dithizon geringe Übereinstimmung. Dagegen ist die Extraktion des $\text{Co}(\text{HDz})_2$ zur Anreicherung bzw. Abtrennung kleiner Co^{2+} -Mengen von Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} u. a. m. wertvoll. Sie wurde bei der Untersuchung von Böden sowie von biologischen Materialien mit Erfolg angewandt.

¹⁸⁾ Y. Yao, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 114 [1945].

¹⁹⁾ Hellmuth Fischer u. Grete Leopoldi, Z. analyt. Chem. 107, 241–69 [1936].

Nickel

Kleine Mengen Ni^{2+} lassen sich durch direkte extraktive Titration oder durch Photometrie der Einfarbe sowie der Mischfarbe ermitteln. Die Reaktion ist wenig selektiv. Wegen der hohen Empfindlichkeit wurde das Verfahren, in Kombination mit Dimethylglyoxim zur Vorisolierung, in zwei Fällen empfohlen.

Blei

Infolge der hohen Empfindlichkeit der Reaktion des Pb^{2+} mit Dithizon und der Möglichkeit ihrer weitgehenden Selektivgestaltung werden Spuren von Blei vielfach als $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ bestimmt. In cyanid-haltiger Lösung können mit Dithizon außer Pb^{2+} noch Bi^{3+} , In^{3+} sowie Tl^{+} (wenn man von dem leicht oxydierbarem Sn^{2+} absieht) Dithizonate bilden. Hält man jedoch entsprechende pH -Bedingungen ein, so gelingt es, auch größere Mengen dieser Stör-Ionen von der Extraktion auszuschließen. Eine bei geeignetem pH geführte Zerlegung des Dithizon-Extraktes läßt eine weitere Abtrennung des Bleis von seinen Begleitern zu, Bild 3.

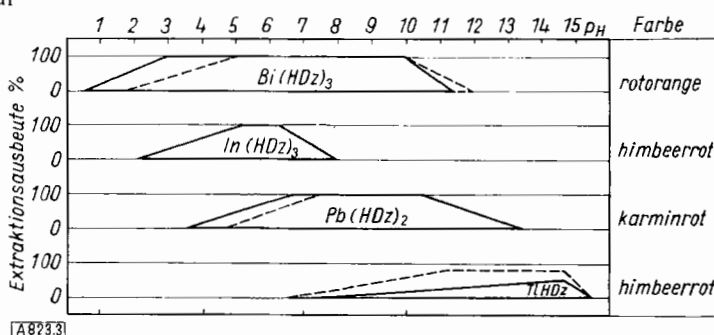


Bild 3

pH -Bereiche der Extrahierbarkeit bzw. Zerlegbarkeit der Dithizonate von Bi^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} und Tl^{+} für Tetrachlorkohlenstoff (—) sowie Chloroform (---) als Solvens

Zur Erzielung gut übereinstimmender Ergebnisse hat es sich als ratsam erwiesen, der eigentlichen Pb^{2+} -Bestimmung eine rohe Abtrennung des Pb^{2+} von seinen Begleitern vorangehen zu lassen. Hierzu extrahiert man zunächst die Probelösung mit $\text{H}_2\text{Dz}/\text{o}$ und zerlegt anschließend das ausgeschüttelte $\text{Pb}(\text{HDz})_2/\text{o}$ mit eingestellter Säure. In der nach Volumen und Säuregrad definierten wäßrigen Lösung läßt sich das hochangereicherte Pb^{2+} störungsfrei und bequem ermitteln.

Für die Bestimmung selbst können alle möglichen Grundmethoden und deren Varianten dienen. Zwei von diesen Varianten sind besonders hervorzuheben:

1. Die Extraktion des Pb^{2+} bei $\text{pH} \sim 11,5$ mit einer $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3$ -Lösung^{20, 21)}, die infolge des hohen pH -Wertes unmittelbar einen photometrierfähigen Einfarbenextrakt liefert.

2. Das Reversionsverfahren von Irving und Mitarbeitern²²⁾, das keine strengen Anforderungen an den pH -Wert der wäßrigen Lösung stellt und darüber hinaus, durch selektive Führung der „Reversion“, störende Begleitungen (z. B. Bi^{3+}) von der photometrischen Erfassung weitgehend auszuschließen gestattet.

An der Ausarbeitung der Pb^{2+} -Bestimmungen und ihrer Anwendung hatten viele Forscher Anteil. Allein über die Bestimmung des Bleis in biologischen Materialien sind in den letzten 15 Jahren weit über 100 Publikationen erschienen. Die Metallanalyse betreffend sind u. a. die Bestimmung von $1 \cdot 10^{-4}\%$ Pb in Kupfer²³⁾ und $1 \cdot 10^{-2}\%$ Pb in Eisen sowie in Chromnickelstahl¹⁸⁾ interessant.

²⁰⁾ L. J. Snyder, Analytic. Chem. 19, 684–7 [1947].

²¹⁾ J. Cholak, D. M. Hubbard u. R. E. Burkey, Analytic. Chem. 20, 671–2 [1948].

²²⁾ H. M. Irving u. E. J. Butler, Analyst 78, 571–80 [1953].

²³⁾ R. S. Young u. A. Leibowitz, Analyst 71, 477–9 [1946].

Eisen

Von Fe^{2+} existiert ein wenig stabiles Dithizonat, das sich für ein Bestimmungsverfahren nicht eignet.

Mangan

Das $\text{Mn}(\text{HDz})_2$ hat wegen seiner großen Unbeständigkeit bisher keine analytische Bedeutung erlangt.

Thallium

Das TIHDz ist nur in Gegenwart stark alkalischer Lösungen hinreichend stabil. Bei $p_{\text{H}} < 7$ findet Totalhydrolyse statt. Als geeignete Bestimmungsmethode erwies sich die Colorimetrie der Einfarbe. Hiermit lassen sich rasch gute Resultate erzielen. Die colorimetrische Bestimmung kleiner TI^+ -Mengen mit Dithizon ist noch wenig eingeführt. Auch eine Anreicherung des TI^+ über die Extraktion des TIHDz aus Erzen und Flugstaub wurde empfohlen.

Qualitative Analyse

Außer den Gruppenreaktionen sind viele Einzelnachweise in ihrer selektiven Einstellung neu untersucht und Irrtümer aus der Anfangszeit klargestellt worden²⁴⁾.

Sehr nützlich ist u. a. die Identifizierung des Zn^{2+} im klassischen Trennungsgang der Kationen. Der Nachweis ist nach Abtrennung der aus mineralischer Lösung anfallenden Sulfide für Zn^{2+} absolut spezifisch.

Dagegen lassen sich die empfohlenen vollständigen Trennungsgänge weiterhin nur von geübten Kennern des Dithizon mit Vorteil benutzen, da die sichere Deutung der Reaktionen viel Erfahrung erfordert.

²⁴⁾ Gerade in dieser Hinsicht haben viele neue Lehrbücher und Sammelwerke mit der Entwicklung nicht Schritt gehalten, was die Ausbreitung mancher brauchbaren Nachweisreaktionen mit Dithizon beeinträchtigt.

Sonderanwendungen des Dithizons

Als Hilfsreagens hat das Dithizon nützliche Anwendung gefunden bei Fällungs- und Komplextitrationen, in der Spektralanalyse, Polarographie und Chromatographie.

So hat es sich als hochempfindlicher „Extraktionsindikator“ erwiesen bei der Titration von Ag^+ mit Halogenionen sowie von J^- , Br^- , SCN^- und CN^- mit $\text{Ag}^{+25)}$. Die Anzeige bei der Titration des Zn^{2+} oder des Cd^{2+} mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hat mit Dithizon als Indikator an Schärfe gewonnen.

Über die Möglichkeit der spektralanalytischen Registrierung von Metallspuren nach vorangehender gruppenweiser Anreicherung mit Dithizon wurde mehrfach berichtet.

Auch die Weiterbehandlung der mit Dithizon isolierten Metallspuren auf polarographischem Wege hat gelegentlich Vorteile gezeigt.

Über die Chromatographie der Dithizonate selbst liegen nur wenige Berichte vor. Häufiger dagegen wird das Dithizon zum Anfärben von bereits adsorptiv getrennten Ionen verwendet.

Eingegangen am 1. April 1957 [A 823]

²⁵⁾ A. G. Karabasch, J. analyt. Chem. (russ.) 8, 140–51 [1953].

Berichtigung

Im Beitrag „Kinetik der stereospezifischen Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren“ von G. Natta und Mitarbeitern, diese Zeitschrift 69, 213 [1957], muß es in der Unterschrift zu Bild 5 auf Seite 216 heißen: FI = Strömungsregler. [A 817]

Zuschriften

Pyrromycinone, eine neue Gruppe roter Actinomyceten-Farbstoffe

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN, Dr. LUIS COSTA PLÀ und cand. chem. W. LENK

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

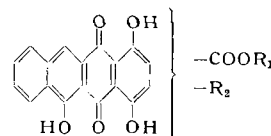
Aus Mycel und Kulturlösung mehrerer *Streptomyces*-Stämme konnten wir eine Gruppe roter Farbstoffe isolieren, die wir als Pyrromycinone bezeichnen. Die einzelnen Vertreter dieser Gruppe lassen sich ring-papierchromatographisch im System Dekalin-Tetrahydrofuran/Eisessig-Wasser (33:66:100:10) trennen und werden der Reihenfolge ihrer Zonen entsprechend, beginnend mit dem kleinsten R_F -Wert, durch griechische Buchstaben gekennzeichnet.

Das aus einem Pyrromycinon-Gemisch als eine der Hauptkomponenten abgetrennte η -Pyrromycinon kristallisiert in roten Nadeln vom Fp 236–237 °C (Kofler-Block, korrig.), ist im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar und löst sich in organischen Solventen rot, mit intensiv grüner Fluoreszenz (λ_{max} : Cyclohexan: 528, 516 (503), 492, 481 μ). Von konz. Schwefelsäure wird η -Pyrromycinon mit blauer (λ_{max} : 633, 580 μ), von wäßrigem Alkali und Piperidin mit violetter Farbe (λ_{max} : Piperidin: 599, 551 μ) aufgenommen. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und Piperidin fluoreszieren rot, IR-Spektrum: Keine OH-Bande, ferner u. a. Banden bei 3,42 μ (OH); 5,78 μ (CO); 6,26 μ mit Schulter bei 6,06 μ .

Die kleinste mit den Analysenzahlen leidlich im Einklang stehende Formel ist $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7$ mit einer Methoxy- bzw. Äthoxy- und einer C-Methyl- bzw. Äthyl-Gruppe. Drei Sauerstoff-Atome dieser Formel liegen als acetylierbare Hydroxy-Gruppen vor (gelbes, optisch inaktives Triacetat vom Fp 204 °C (Kofler-Block korrig.), mit Chinoncarbonyl-Bande bei 5,95 μ).

Die Alkoxy-Gruppe des η -Pyrromycinons gehört zu einer, an der 5,78 μ -Bande erkennbaren Estergruppe, denn verd. Alkali verseift η -Pyrromycinon zu einer roten, kristallisierten, leicht sublimierbaren Verbindung, die laut IR-Spektrum und Löslichkeit in wäßrigem Bicarbonat eine Carboxy-Gruppe enthält. Wir bezeichnen diese Verbindung als η -Pyrromycinonsäure.

Reduzierende Acetylierung des η -Pyrromycinon-acetates lieferte eine gelbe Verbindung, deren Absorptionskurve (Cyclohexan) der des Tetracens sowie des reduzierend acetylierten 6,11-Diacetoxy-tetracenchinons-(5.12) sehr ähnlich war. Danach¹⁾ ist η -Pyrromycinon ein Hydroxy-tetracenchinon-Derivat. Ein spektroskopischer Vergleich zeigte, daß das Absorptionsspektrum des η -Pyrromycinons sowohl in Piperidin als auch in konz. Schwefelsäure völlig mit dem des 1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinons-(5.12) (Ia) übereinstimmt. Auch in Cyclohexan waren die Absorptionsspektren sehr ähnlich.



(I) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ oder $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{CH}_3$
(Ia) $-\text{COOR}_1$ u. $-\text{R}_2 = \text{H}$

Alle bisherigen Befunde lassen sich befriedigend durch die vorläufige Formel (Ia) deuten.

Eingegangen am 2. April 1957 [Z 452]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 [1953].

ζ -Pyrromycinon

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und cand. chem. W. LENK

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

ζ -Pyrromycinon wurde neben η -Pyrromycinon als Hauptkomponente eines Pyrromycinon-Gemisches abgetrennt. Es kristallisiert nach Hochvakuum-Sublimation in feuerroten Nadelchen oder derben, roten Prismen vom Fp 201 °C (Kofler-Block korrig., zugeschmolzenes Röhrchen; λ_{max} : Cyclohexan: 527, 515, 491, 480 μ ; Lösung fluoresziert grün), die in wäßrigem Natriumcarbonat unlöslich sind, von wäßrigem Alkali und Piperidin