

Äthylendiamin-tetraessigsäure als Maskierungsmittel in der analytischen Chemie

Von Prof. Dr. H. FLASCHKA

Analytische Abteilung des National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Die Tarnung störender Kationen durch Äthylendiamin-tetraessigsäure ist vor allem in der quantitativen Analyse immer bedeutsamer geworden. Es wird eine umfassende Übersicht über die Maskierung mit Äthylendiamin-tetraessigsäure bei Fällungen, qualitativen Spurennachweisen, photometrischen Bestimmungen und Titrationen gegeben.

Äthylendiamin-tetraessigsäure (im folgenden AeDTE) ist nicht nur als Titrationsmittel¹⁾, sondern auch als generelles Maskierungsmittel in der analytischen Chemie, vor allem in der „nassen Schnellanalyse“, vielseitig verwendbar. Maskierungs- oder Tarnmittel sind Reagentien (Komplexbildner oder Fällungsmittel), welche die Wirkung eines Ions oder einer Ionengruppe auf den Ablauf einer Reaktion aufheben und dadurch eine allgemeine Reaktion zu einem selektiven, ja oft spezifischen Nachweis machen^{2, 3, 4)}.

Infolge der für die koordinative Bindung verfügbaren Ligandatome und der gemäß der Struktur erreichbaren Höchstzahl stabiler Fünfringe⁴⁾, bildet AeDTA mit nahezu allen mehrwertigen Kationen Komplexe. Auch einwertige Kationen, ja selbst die Alkali-Metalle zeigen, wenn auch schwache, so doch meßbare Tendenz zur Komplexbildung. Die Unterschiede in der Stabilität der AeDTE-Komplexe der verschiedenen Metalle einerseits und die Differenzen in der Stabilität der mit anderen Reagentien gebildeten Komplexe oder Löslichkeiten von gebildeten Niederschlägen andererseits, führen zu starker Selektivierung, in manchen Fällen sogar zu Spezifität.

Der Maskierungseffekt erstreckt sich jedoch nicht nur auf die Ausbildung von Niederschlägen oder Entwicklung einer Färbung; auch in der Polarographie kann getarnt werden. In Gegenwart von AeDTE werden die Wellen mancher Metalle ganz unterdrückt oder so stark verschoben, daß Störungen behoben werden können. Die Anwendungen der AeDTE in der angedeuteten Richtung seien zusammenfassend besprochen. Hierbei ist jedoch nicht außer acht zu lassen, daß bei manchen Methoden AeDTE in erster Linie als Reagens, etwa um eine kolorimetrierbare Färbung zu erzeugen, zugesetzt wird, gleichzeitig aber auch als Maskierungsmittel wirkt, wenngleich nicht ausdrücklich darauf hingewiesen ist. Photometriert man den braunen Eisen-AeDTE-Komplex in alkalischem Medium, so wird ein Überschuß von AeDTE zugegeben. Dadurch soll nicht nur alles Eisen gebunden und das Gleichgewicht zugunsten des Komplexes verschoben werden, sondern auch anwesendes Aluminium sowie Magnesium oder Calcium sollen in Lösung gehalten werden.

Die hohe Stabilität der Metall-AeDTE-Komplexe kann manchmal überhaupt jegliche Reaktion unterbinden. Durch Senkung des p_H -Wertes der Lösung läßt sich die scheinbare Stabilitätskonstante jedoch herabsetzen, wodurch die Komplexe aufgelockert werden. Hierdurch lassen sich besondere Selektivierungseffekte erzielen. Allerdings ist dieses Mittel nicht universell anwendbar, da man hier-

bei in p_H -Bereiche kommen kann, wo die gewünschte Reaktion auch in Abwesenheit von AeDTE nicht mehr abläuft. In solchen Fällen kann sich die Zugabe einer der Reaktion gegenüber inerten Metall-Verbindung als nützlich erweisen. Wenn das Kation, wie etwa Calcium oder Magnesium, auch nur einen schwachen AeDTE-Komplex bildet, beansprucht es doch einen Anteil der AeDTE und drückt daher die scheinbare Stabilität der Komplexe anderer Metalle herab. Um definierte Bedingungen zu schaffen, verwendet man ein bestimmtes Verhältnis von AeDTE zu dem „Hilfsmetall“, meistens 1:1. Steigert man die Menge an Hilfsmetall, so kann durch Verdrängung die scheinbare Stabilität des Hauptmetalles derart geschwächt werden, daß die Maskierung aufgehoben wird, also „Demaskierung“ eintritt. Natürlich ist man bei einem solchen Vorgehen nicht auf Calcium und Magnesium beschränkt, sondern je nach Stärke des gewünschten Effektes und der möglichen Störungen können andere Hilfsmetalle verwendet werden. Im allgemeinen hat man es aber mit so empfindlichen Reaktionen zu tun, daß die Erdalkalien ausreichen.

Maskierung bei Fällungen

Bei Fällungen wird nicht nur für Trennungen getarnt, sondern auch wenn der gewonnene Niederschlag gravimetrisch verarbeitet werden soll. Für diese Anwendung sind einige Beispiele bei *Pribil*⁵⁾ zusammengestellt.

Zwischen der Stabilitätskonstante eines Metall-AeDTE-Komplexes und dem Löslichkeitsprodukt einer schwerlöslichen Verbindung des betreffenden Metalles bestehen Beziehungen, die sich mathematisch formulieren lassen^{6, 7)}. Theoretisch sollte sich danach berechnen lassen, ob ein Niederschlag in einer AeDTE-Lösung bestimmten p_H -Wertes löslich ist oder aber ob in einer Metall-AeDTE-Lösung nach Zugabe des Fällungsmittels ein Niederschlag auftreten wird. Für die Praxis ist besonders der letztere Fall wichtig, und gerade hier versagen die Formeln meist völlig und das Experiment hat in erster Linie zu entscheiden. Der Grund ist ziemlich offensichtlich. Die für die Löslichkeitsprodukte einzusetzenden Werte sind meist unter völlig anders gearteten Bedingungen gemessen und beziehen sich auf gealterte Niederschläge usw. Mehr als sehr grobe Abschätzungen sind also nicht zu erwarten. Inwiefern Mit- und Nachfällungen oder Adsorptionserscheinungen auftreten, kann nicht vorausgesagt werden und ist durch Versuche zu klären. Die Erfahrung jedoch lehrte, daß derartige Störungen nicht oder nur in stark vermindertem Ausmaße zu befürchten sind. Wie am gefällten und

¹⁾ G. Schwarzenbach: Die komplexometrische Titration, Verlag F. Encke, Stuttgart 1956.

²⁾ F. Feigl: Spot Tests, Elsevier, Publishing Company, New York 1954.

³⁾ F. Feigl: Chemistry of specific, selective and sensitive reaction, New York 1949.

⁴⁾ G. Schwarzenbach, *Analyt. chim. Acta* [Amsterdam] 7, 141 [1952].

⁵⁾ R. Pribil, *Chimia* 4, 160 [1950].

⁶⁾ „Sequestrol“, Broschüre der Geigy Ltd., Manchester. S. 11 ff.

⁷⁾ F. B. Martinez u. A. P. Bouza, *Inform. Quim. analit.* 10, 50, 77 [1956].

geglühten Zinnoxid gezeigt wurde, lassen sich durch nachträgliche Behandlung mit ammoniakalischer AeDTE-Lösung adsorbierte Verunreinigungen praktisch vollständig entfernen⁵⁾.

Einige Metallionen bilden in alkalischem Medium sehr schwache AeDTE-Komplexe (Hydroxokomplex-Bildung) und weisen gegenüber OH-Ionen eine so hohe Affinität auf, daß eine Hydroxyd-Fällung unvermeidlich ist. Dies sind vor allem Ti, Sn, Sb, Be, UO₂, Nb und Ta. Die beiden letzteren hydrolysieren auch in Gegenwart von AeDTE bereits im schwach sauren. Auch Eisen beginnt neben AeDTE etwa bei p_H 10,5 zu fallen, doch ist der Niederschlag kolloidal und kann nur schwer abgetrennt werden⁶⁾.

Pribil und Mitarbeiter haben als erste die Abscheidung von Beryllium⁹⁾, Titan¹⁰⁾ und Uranyl-Ion^{11,12)} durch Ammoniak-Fällung studiert und auch über die Trennung der drei Ionen nach Lösen des gemeinsamen Niederschlages eine eingehende Studie veröffentlicht. Bemerkenswert ist, daß Titanhydroxyd stark verzögert ausfällt, der Niederschlag jedoch sehr leicht filtrierbar ist¹⁰⁾.

Besonderes Interesse hat die Beryllium-Fällung neben AeDTE erregt, da hiermit die Trennung von anderen Bestandteilen erheblich vereinfacht wurde. Außer als Hydroxyd⁹⁾ kann Beryllium auch als Phosphat¹³⁾ niedergeschlagen werden. Die Methoden werden bei der Analyse von Beryll^{14, 15)} und Beryllium-Bronzen¹⁶⁾ praktisch angewendet.

Eisen-freie Niederschläge von Tantal und Niob erhält man durch Hydrolyse AeDTE-haltiger Lösungen im schwach sauren¹⁷⁾. Zinn läßt sich durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd und Ammoniak niederschlagen. Als Störmetalle werden nur Sb, Ti und U angeführt¹⁸⁾. Thorium fällt unter ähnlichen Bedingungen als Peroxyd¹⁹⁾.

Das gegenüber anderen Metallen schwächer ausgeprägte Komplexbildungsvermögen der Erdalkalien ermöglicht nutzbringende Anwendung von AeDTE, um reinste Niederschläge zu erhalten. So z. B. können Calcium als Oxalat und Barium als Sulfat in essigsaurer Lösung durch AeDTE nicht mehr in Lösung gehalten werden. Sie fallen völlig rein, wenn man eine ammoniakalische Lösung langsam ansäuert. Calciumoxalat²⁰⁾ und Bariumsulfat²¹⁾ sind unter verschiedenen Bedingungen untersucht worden. Gefälltes Bariumsulfat löst sich in warmer ammoniakalischer AeDTE-Lösung ziemlich leicht auf und kann durch Zusatz von Essigsäure erneut gefällt werden, was zur Reinigung von Niederschlägen ausgewertet wurde²²⁾. Besonders reine und leicht filtrierbare Niederschläge erhält man, wenn man die Lösung nach dem Prinzip der Fällung aus homogener Lösung ansäuert. Dazu werden Wasserstoff-Ionen in der Lösung selbst durch Hydrolyse von Kaliumpersulfat unter Kochen erzeugt²³⁾. Ähnlich konnten die Oxalate der Seltenen Erden durch langsames Ansäuern der AeDTE enthaltenden Lösung selektiv gefällt werden²⁴⁾. Reinstes und äußerst leicht filtrierbares Eisenhydroxyd wurde erhalten,

wenn das Eisen in homogener Lösung aus dem AeDTE-Komplex allmählich befreit wurde, indem man die AeDTE durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd zerstörte²⁵⁾.

Die geringe Stabilität des Magnesium-AeDTE-Komplexes ermöglicht es, in einer Lösung alle Metalle durch AeDTE zu binden und anwesendes Phosphat durch Magnesium zu fällen, ohne daß schädliche Verdrängungsreaktionen stattfinden. Allerdings muß zur Bindung von Eisen und Aluminium ein stärkerer Komplexbildner zugesetzt werden. Als solcher wurde Weinsäure^{26, 27)}, Brenzcatechin-disulfonsäure (Tiron)²⁸⁾ und jüngst auch Milchsäure verwendet²⁹⁾, welche die Fällung des Phosphat-Niederschlages nicht verzögert. Zum Alkalisieren der Lösung wurde außer dem üblichen Ammoniak auch Äthylamin²⁹⁾ und Äthanolamin^{30,31)} vorgeschlagen. Die Methode wurde mit bestem Erfolg auf die Bestimmung des anorganischen Phosphors in Blutserum angewendet^{32, 33)}. Eine andere Arbeit berichtet über die Anwendung desselben Prinzips auf die Bestimmung von Arsenat³⁴⁾.

Die sehr geringe Tendenz zur Bildung von AeDTE-Komplexen bei einwertigen Metallen ermöglicht starke Selektivierung bei deren Fällung mit den verschiedensten Reagentien. So lassen sich durch Zusatz von AeDTE sämtliche Störungen bei der Fällung von Kalium mit dem Wittigischen Reagens (Kalignost, Natriumtetraphenylbor) ausschalten^{35, 36, 37)}, was nutzbringend bei der Kalium-Bestimmung in Gläsern³⁸⁾ verwertet wurde. Nur Silber muß vorerst durch Chlorid-Fällung entfernt werden. Gleiches gilt für die Fällung von NH₄, Rb und Cs mit demselben Reagens³⁹⁾.

In Gegenwart von AeDTE werden durch Jodid nur Silber und einwertiges Thallium gefällt. Störungen durch Blei sowie die oxydierende Wirkung von Eisen(III)- und Kupfer-(II)-Ionen sind unterbunden⁴⁰⁾. Auf dieser Basis ließ sich eine hochselektive Thallium-Bestimmung ausarbeiten^{41, 42)}.

Besonders bei organischen Reagentien zeigt die Kombination mit AeDTE verblüffende Erfolge. Silber kann ohne jede Störung aus AeDTE-haltiger Lösung mit 1.2.3-Benztriazol gefällt werden⁴³⁾. Seine Bestimmung in Erzen mittels Benzilidenrhodanin verläuft in Gegenwart von AeDTE ebenfalls störungsfrei⁴⁴⁾. Die Fällungen von Silber mit Mercaptophenylthiothiodiazolon⁴⁵⁾ und die des Silbers und auch Quecksilbers mit Mercaptobenzthiazol⁴⁶⁾ sind ebenfalls stark selektiviert.

Kupfer kann bei einem p_H-Wert höher als 10 mit 2-(o-Oxyphenyl)-benzoxazol in Gegenwart von AeDTE als einziges Metall gefällt werden. Störungen können durch Hydroxyd-Bildung jener Metalle auftreten, die bei dem hohen Alkalitätsgrad nicht in Lösung zu halten sind. Sie lassen sich jedoch leicht beseitigen, wenn man die Nieder-

⁵⁾ W. Nielsch u. G. Böltz, Mikrochim. Acta 1954, 481.

⁶⁾ R. Pribil u. J. Kucharsky, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 15, 132 [1950].

¹⁰⁾ R. Pribil u. P. Schneider, ebenda 15, 886 [1950].

¹¹⁾ R. Pribil u. J. Vorlický, Chem. Listy 46, 216 [1952].

¹²⁾ R. Pribil u. J. Adam, ebenda 46, 218 [1952].

¹³⁾ M. Sankar Das u. V. T. Athavale, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 12, 6 [1955].

¹⁴⁾ J. Hure u. M. Kremer, ebenda 7, 37 [1952].

¹⁵⁾ P. I. Brewer, Analyst 77, 539 [1952].

¹⁶⁾ V. G. Goryushina, Zavodsk. Lab. 27, 148 [1955].

¹⁷⁾ C. F. Hiskey u. L. Batik, Analytic. Chem. 25, 823 [1953].

¹⁸⁾ B. Bieber u. Z. Vecera, Slevarenstvi 4, 48 [1956].

¹⁹⁾ P. Schneider, Chem. Listy 50, 81 [1956].

²⁰⁾ R. Pribil u. L. Fiala, ebenda 46, 331 [1952].

²¹⁾ R. Pribil u. D. Marincova, ebenda 46, 542 [1952].

²²⁾ R. Belcher, D. Gibbons u. T. S. West, Chem. and Ind. 1954, 127.

²³⁾ A. H. A. Heyn u. E. Schupak, Analytic. Chem. 26, 1243 [1954].

²⁴⁾ F. Boulanger, Chim. Analytique 35, 253 [1953].

²⁵⁾ W. M. MacNevin u. M. L. Sunton, Analytic. Chem. 26, 1246 [1954].

²⁶⁾ H. Flaschka u. A. Holasek, Mikrochemic. 39, 101 [1952].

²⁷⁾ F. Huditz, H. Flaschka u. I. Petzold, Z. analyt. Chem. 135, 334 [1952].

²⁸⁾ R. Pribil u. V. Jelinkova, Chem. Listy 46, 400 [1952].

²⁹⁾ H. de Saint-Chamant u. R. Vigier, Bull. Soc. chim. France 21, 180 [1954].

³⁰⁾ H. Eschmann u. R. Brochon, Chimia 10, 58 [1956].

³¹⁾ H. Eschmann u. R. Brochon, Chemist-Analyst 45, 38 [1956].

³²⁾ H. Flaschka u. A. Holasek, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 289, 279 [1952].

³³⁾ H. Flaschka u. A. Holasek, Röntgen- und Laborpraxis 6, 72 [1953].

³⁴⁾ M. Malinek u. B. Rehak, Chem. Listy 49, 367 [1955].

³⁵⁾ W. Rüdorff u. P. Zanier, diese Ztschr. 64, 613 [1952].

³⁶⁾ H. W. Berkhout u. G. H. Jongen, Chem. Weekbl. 51, 607 [1955].

³⁷⁾ H. W. Berkhout u. G. H. Jongen, Chemist-Analyst 45, 6 [1956].

³⁸⁾ H. J. Cluley, Analyst 8, 354 [1955].

³⁹⁾ A. A. M. Amin, Chemist-Analyst, 46, 6 [1957].

⁴⁰⁾ R. Pribil, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 16, 86 [1951].

⁴¹⁾ R. Pribil u. Z. Zabransky, Chem. Listy 46, 16 [1952].

⁴²⁾ R. Pribil, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 16, 86 [1951].

⁴³⁾ K. L. Cheng, Analytic. Chem. 26, 1038 [1954].

⁴⁴⁾ A. Ringbom u. E. Linko, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 9, 80 [1953].

⁴⁵⁾ M. Malinek, Chem. Listy 49, 1400 [1955].

⁴⁶⁾ M. Malinek u. B. Rehak, ebenda 50, 157 [1956].

schläge vor Zugabe des Kupferreagens abfiltriert⁴⁷⁾. Kupfer läßt sich auch weitgehend selektiv abscheiden, indem man in stark alkalischer Lösung neben Tartrat und AeDTE mit Ferrosulfat reduziert. Die entstandene Trübung von Kupfer(I)-oxydhydrat kann turbidimetrisch gemessen werden. Lediglich Au, Pd und Ir geben auch Niederschläge⁴⁸⁾.

Die Cadmium-Bestimmung mit 4-Oxy-3-nitrophenylarsinsäure ließ sich wesentlich vereinfachen, indem die Störung durch Kupfer mittels AeDTE-Zusatz ausgeschaltet wurde⁴⁹⁾.

Das „Fehlingsche Reagens“ zur Reduktion von Zuckern konnte nach Ersatz der Weinsäure durch AeDTE erheblich verbessert werden⁵⁰⁾. Die modifizierte Methode wurde mit Erfolg auf die Zuckerbestimmung in Schokolade⁵¹⁾ angewandt.

Es ist bemerkenswert, daß selbst ein so unselektives Reagens wie Oxin durch Zugabe von AeDTE und Einstellen geeigneter p_H -Werte stark selektiviert wurde. Untersucht wurde die Abscheidung von Molybdän⁵²⁾, Vanadin⁵³⁾ und Uran^{54, 55, 56)}. Besonders geeignet ist die Methode zur Trennung von Wolfram/Thorium⁵⁷⁾ und Wolfram/Vanadin, wenn letzteres reduziert wird, was bereits durch Kochen neben dem AeDTE-Überschuß stattfindet⁵⁸⁾. Vielseitig läßt sich auch die Kombination von Oxin und AeDTE bei der Abscheidung von Aluminium anwenden^{59, 60, 61)}.

Über die Fällung von Niob, Tantal und Titan durch Tannin bei p_H 4 wurde berichtet. In Gegenwart von AeDTE sind nur Sb und Sn als Störmetalle genannt⁶²⁾. Titan läßt sich bei p_H 4,7–7 mit Cupferron abscheiden, wobei als Störungen U, Be und Phosphat erwähnt sind⁶³⁾.

Bei der Fällung von Sulfat mit Octamino-n-trikobalt-(III)-nitrat läßt sich die Störung durch Fe und Al mittels AeDTE ausschalten⁶⁴⁾. Barium kann aus essigsaurer Lösung neben AeDTE störungsfrei auch durch Fluoborat abgeschieden werden⁶⁵⁾.

In ammoniakalischer Lösung wird der AeDTE-Komplex des Wismuts im Gegensatz zu dem anderer Metalle nach Zugabe von Calcium-Ionen so stark geschwächt, daß äußerst reines Wismuthydroxyd ausfällt. So kann Wismut sehr einfach und quantitativ von anderen Metallen, vor allem von viel Blei sauber getrennt werden⁶⁶⁾.

Über die Abscheidung von Metallsulfiden aus AeDTE-haltigen Lösungen ohne und mit Verdrängungsreaktionen durch Zugabe von Erdalkali-Ionen liegen Mitteilungen vor⁶⁷⁾. Über Fällung aus homogener Lösung, indem Sulfid-Ionen aus Thioacetamid erzeugt wurden, ist ebenfalls berichtet worden⁶⁸⁾.

Qualitative Nachweise

Manche der im vorigen Abschnitt erwähnten Fällungen lassen sich unschwer zu Testen heranziehen, wenngleich in den betreffenden Arbeiten davon nicht Gebrauch gemacht wurde.

Über einen vollen Analysengang unter Verwendung von AeDTE, wobei die meisten gewöhnlichen Kationen berücksichtigt werden, hat *Pribil* berichtet⁶⁹⁾. Die AeDTE erlaubt hierbei sowohl eine neuartige Gruppenaufschlüsselung als auch störungsfreie Identitätsreaktionen. Die Analyse von Spezialstählen wurde durch AeDTE stark vereinfacht⁷⁰⁾.

Die Nachweise einzelner Kationen lassen sich durch AeDTE weitgehend von Störungen befreien. Auch hier ist wieder Beryllium an bevorzugter Stelle. Sein Nachweis neben Al und anderen mittels Morin gelingt leicht⁷¹⁾. *Feigl* berichtet, daß noch 0,07 γ Be neben der 2000fachen Menge Al, Fe, Mg und Ca einwandfrei identifiziert werden können⁷²⁾. Noch empfindlicher ist der Nachweis mit „Arsenazo“ mit einer Nachweisgrenze von 0,02 γ Be bei einer Grenzkonzentration von 1:10⁸ ⁷³⁾. Auch beim Beryllium-Nachweis mit Chromazurol lassen sich Störungen durch AeDTE beheben⁷⁴⁾.

Die Reduktionskraft von Eisen(II)-sulfat ist neben AeDTE stark erhöht, so daß z. B. Silber reduziert wird. AeDTE wirkt außerdem als Maskierungsmittel. Hierauf beruht ein sehr empfindlicher und hochselektiver Silber-Nachweis⁷⁵⁾. Durch Ascorbinsäure wird in Gegenwart von AeDTE Gold reduziert, während Pt und Pd unverändert bleiben und nicht mehr stören⁷⁶⁾.

Für den Nachweis von Zirkonium mit Brenzcatechinviolett hat sich AeDTE als äußerst wirksames Maskierungsmittel erwiesen. Die Reaktion ist hochselektiv, besonders wenn man einige der Störmetalle neben AeDTE durch Ammoniak-Fällung vorher abgeschieden hat⁷⁶⁾. Die durch das Erscheinen einer Trübung gekennzeichnete Reaktion mit Tetraphenylbor auf K, NH₄, Rb und Cs wird durch andere Metalle nicht gestört, wenn man AeDTE zusetzt, was keine Einbuße an Empfindlichkeit verursacht⁷⁷⁾. Nur Silber und vermutlich auch Thallium(I) müssen vorher entfernt werden, was jedoch unschwer zu bewerkstelligen ist. Die Kombination von Metallindikatoren für komplexometrische Titrations mit AeDTE erlaubt den Schnellnachweis einiger wichtiger Kationen, wobei aus Art der Färbungen und der Geschwindigkeit ihres Auftretens Schlüsse gezogen werden⁷⁸⁾.

In stark essigsaurer Lösung geben in Gegenwart von AeDTE nur Mangan und weniger empfindlich Zink Niederschläge mit Hexacyano-ferrat(II) was für einen hochselektiven und empfindlichen Mangan-Nachweis verwertet wurde⁷⁹⁾.

In acetat-gepufferter, AeDTE-haltiger Lösung reagieren mit Dithizon nur Silber und Quecksilber. Silberdithizonat scheidet sich bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln an der Phasengrenzfläche als farbige Schicht ab, Quecksilber geht in den Extrakt, Silber kann nötigenfalls mit Thiocyanat maskiert werden⁸⁰⁾. Der Nachweis für Quecksilber ist dann spezifisch.

⁴⁷⁾ E. E. Byrn u. J. H. Robertson, *Analytic. Chem.* 26, 1605 [1954].

⁴⁸⁾ K. L. Cheng, *Analytic. Chem.* 27, 1165 [1955].

⁴⁹⁾ W. Nielsch u. G. Böltz, *Chemiker-Ztg.* 79, 364 [1955].

⁵⁰⁾ M. Potterat u. H. Eschmann, *Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.* 45, 312 [1954].

⁵¹⁾ M. Potterat, *Int. Fachschft. Schokoladeindustr.* 10, 1 [1955].

⁵²⁾ R. Pribil u. M. Malat, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 15, 120 [1950].

⁵³⁾ R. Pribil u. V. Sedlar, *ebenda* 16, 69 [1951].

⁵⁴⁾ R. N. Sen Sarma u. A. K. Mallik, *Sci. and Culture [India]* 20, 135 [1954].

⁵⁵⁾ R. N. Sen Sarma u. A. K. Mallik, *Analyt. chim. Acta [Amsterdam]* 12, 329 [1955].

⁵⁶⁾ R. N. Sen Sarma u. A. K. Mallik, *Z. analyt. Chem.* 148, 179 [1955].

⁵⁷⁾ G. W. C. Milner u. G. A. Barnett, *Atom. Energy Research Establ. C/R* 1965, S. 8; nach *Analytic. Abstr.* 1956, Nr. 3310.

⁵⁸⁾ B. Rehak u. M. Malinek, *Z. analyt. Chem.* 153, 166 [1956].

⁵⁹⁾ C. Elliot u. J. W. Robinson, *Analytica chim. Acta [Amsterdam]* 13, 235 [1955].

⁶⁰⁾ E. Hoekstra u. F. C. van Dorp, *Chem. Weekbl.* 1955, 895.

⁶¹⁾ D. A. Detmar u. H. C. van Aller, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 75, 429 [1956].

⁶²⁾ M. Sankar Das, Ch. Venkatesvarlu u. V. T. Athavale, *Analyst* 81, 239 [1956].

⁶³⁾ A. K. Majumdar u. J. B. R. Chowdhury, *Analytica chim. Acta [Amsterdam]* 15, 105 [1956].

⁶⁴⁾ R. Belcher u. D. Gibbons, *J. chem. Soc. [London]* 1952, 4216.

⁶⁵⁾ A. K. Ghosh u. A. B. Ray, *Analytica chim. Acta [Amsterdam]* 14, 112 [1956].

⁶⁶⁾ R. Pribil u. J. Cuta, *Chem. Listy* 45, 102 [1951].

⁶⁷⁾ R. Pribil, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 16, 86 [1951].

⁶⁸⁾ H. Flaschka, *Z. analyt. Chem.* 137, 107 [1952].

⁶⁹⁾ R. Pribil, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 16, 542 [1951].

⁷⁰⁾ J. A. Jimeno u. G. O. Redondo, *Inform. Quim. analit.* 10, 1 [1956].

⁷¹⁾ V. Patrovsky, *Chem. Listy* 47, 676 [1953].

⁷²⁾ V. I. Kuznetsov, *Shur. Anal. Khim.* 10, 276 [1955].

⁷³⁾ M. Theis, *Z. analyt. Chem.* 144, 192 [1955].

⁷⁴⁾ R. Pribil, J. Dolezal u. V. Simon, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 18, 780 [1953].

⁷⁵⁾ J. Dolezal u. P. Beran, *Chem. Listy* 48, 618 [1954].

⁷⁶⁾ H. Flaschka u. F. Sadek, *Z. analyt. Chem.* 150, 339 [1956].

⁷⁷⁾ A. A. M. Amin, *Chemist-Analyst* 46, 6 [1957].

⁷⁸⁾ W. Berger u. H. Elvers, *Z. analyt. Chem.* 154, 114 [1957].

⁷⁹⁾ K. L. Cheng, *Analytic. Chem.* 27, 1594 [1955].

⁸⁰⁾ V. Vasek u. V. Sedivec, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 15, 1076 [1950].

Direkte photometrische Bestimmungen

Bei den meisten photometrischen Bestimmungen, bei denen man AeDTE als farberzeugendes Reagens verwendet, wird sie im Überschuß zugesetzt und wirkt auch noch als Maskierungsmittel gegenüber anderen Bestandteilen der Lösung. Dies ist meist nicht besonders erwähnt. Hier seien nur Methoden erwähnt, bei denen AeDTE ausdrücklich als Tarnmittel zur Ausschaltung von Störungen zugesetzt werden muß.

Bei der in stark natronalkalischem Medium ausgeführten Nitrat-Bestimmung mit Phenyldisulfonsäure verhindert AeDTE Trübungen durch Magnesiumhydroxyd oder Calciumcarbonat^{81, 82}). Zum gleichen Zwecke setzt man AeDTE bei der photometrischen Bestimmung von Harnsäure zu⁸³). Von den etwa 20 Ionen, die mit Brenzcatechinviolett unter Farbänderung reagieren, lassen sich fast alle durch AeDTE maskieren. Zirkonium reagiert jedoch vollständig, so daß darauf eine hochselektive photometrische Bestimmung dieses Metalles begründet werden konnte⁸⁴).

Trennungen durch Extraktion Photometrieren der Extrakte

Viele Fällungen mit organischen Reagentien sind in organischen Solventien löslich, während bisher kein Metall-AeDTE-Komplex gefunden wurde, der extrahierbar ist. Darauf beruht eine beträchtliche Selektivierung von Extraktionsreaktionen, sei es zum Zwecke von Trennungen, Nachweisen oder aber, um den Extrakt einer photometrischen Bestimmung zuzuführen. Zwischen der Stabilität der Metall-AeDTE-Komplexe, dem Verteilungskoeffizienten und der Stabilität des zu extrahierenden Komplexes bestehen Beziehungen, die mathematisch formuliert wurden⁸⁵). An einigen Beispielen wurde die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und tatsächlich gefundenen Werten demonstriert. Die an ziemlich unzugänglicher Stelle aufgezeichneten Daten, sind anderwärts eingehend referiert worden⁷).

Zahlreiche Untersuchungen liegen auch hier wieder für das Beryllium vor, wobei vor allem die Zugabe von AeDTE den störenden Einfluß von Aluminium ausschließt. Beryllium kann als Sulfocyanat⁸⁶), Acetylacetonat^{87, 88}) oder Butyrat ausgeschüttelt werden, wobei in letzterem Falle die Störung durch Phosphat auf Zusatz von Zirkoniumsalz-Lösung verschwindet⁸⁹). Die Methoden wurden auf die Beryllium-Bestimmung in Urin^{90, 91}) und Beryllium Kupfer-Legierungen⁹²) angewandt. Auch eine fluorometrische Bestimmung ist möglich⁹³). Beryllium konnte in Titan-Legierungen einwandfrei bestimmt werden durch Extraktion seines Komplexes mit 4-(p-Nitrophenylazo)-orcinol, wobei das Titan durch Wasserstoffperoxyd und andere Metalle durch AeDTE in Lösung gehalten werden⁹⁴). In einer zusammenfassenden kritischen Übersicht wurden die AeDTE-Methoden als sehr zeitsparend und zuverlässig empfohlen⁹⁵).

Die im vorigen Abschnitt beschriebene qualitative Methode der Quecksilber-Extraktion mit Dithizon wurde auch zur photometrischen Bestimmung dieses Metalles herangezogen⁹⁶). Die Extraktion der Dithizonate von Silber⁹⁶) sowie Silber, Quecksilber und Kupfer neben AeDTE ist auch anderwärts untersucht worden⁹⁷).

Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit der hochselektiven Extraktion von Kupfer aus AeDTE-haltigen Lösungen mittels Diäthyl-dithiocarbamat, ein Verfahren, das erstmals durch Sedivec und Vasak⁹⁸) angewandt wurde. Die guten Ergebnisse wurden durch andere Autoren bestätigt^{99, 100, 101, 102}). Die Methode diente für die Bestimmung von Kupfer in Böden¹⁰³), Pflanzenaschen⁹⁹), Metallen¹⁰⁴) und Legierungen¹⁰⁵), für die es als generelle Methode empfohlen werden konnte; in Mineralwässern¹⁰⁶) können durch Extraktion aus 500 ml Probe noch 10⁻⁷% Cu bestimmt werden¹⁰⁷).

Über die Extrahierbarkeit verschiedenster Metalle mit Diäthyl-dithiocarbamat in An- und Abwesenheit von AeDTE liegen eingehende Untersuchungen von Bode vor, der auch den Einfluß des p_H-Wertes genau studierte¹⁰⁸). Zu den wenigen Metallen, die außer Kupfer in Gegenwart von AeDTE farbig extrahiert werden, gehört auch Wismut. Kupfer kann hierbei durch Kaliumcyanid maskiert werden. Im Anschluß an diese reinigende Vorextraktion wurde Wismut als Brucin-Jod-Komplex photometriert¹⁰⁹). Cheng teilte mit, daß nach einer derartigen Extraktion die Messung der Extinktion bei 400 m μ für Wismut spezifisch ist¹¹⁰).

Durch eine Diäthyl-dithiocarbamat-Extraktion läßt sich auch Kobalt in Stählen und Nickel-Salzen bestimmen¹¹¹). Man macht hierbei von der Tatsache Gebrauch, daß nach Zugabe von Calcium-Ionen wohl das Kobalt, nicht aber das Nickel soweit aus dem AeDTE-Komplex verdrängt wird, daß es mit Diäthyl-dithiocarbamat reagiert.

Auch andere organische Reagentien sind in Kombination mit AeDTE höchst nützlich. Vanadin läßt sich von Kupfer, welches maskiert wird, durch Extraktion als Cupferronat abtrennen¹¹²). Bei der Analyse von Legierungen läßt sich durch Einstellen verschiedener p_H-Werte und mehrfaches Aus- und Rückschütteln Aluminium als Oxinat praktisch spezifisch separieren¹¹³). Über Oxinat-AeDTE-Trennungen ist eingehend berichtet worden^{85, 114}).

In einer Reihe von Arbeiten hat Cheng eindrucksvolle Beispiele von Selektivitätssteigerungen durch AeDTE bei Extraktionen veröffentlicht. Das Ausschütteln von Palladium mit 2-Nitroso-1-naphthol wird durch Platinmetalle nicht mehr gestört¹¹⁵). Selen läßt sich einwandfrei auch in Spuren mittels 3,3'-Diamino-benzidin extrahieren¹¹⁶), was für seine Bestimmung in rostfreien Stählen und Kupfermetall äußerst wertvoll ist¹¹⁷). Gegen Pyridylazo-2-naph-

⁸¹) F. L. Hahn, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 7, 68 [1952].

⁸²) C. M. Johnson u. A. Ulrich, *Analytic. Chem.* 22, 1526 [1950].

⁸³) D. A. Norton, M. A. Plunkett u. F. A. Richards, *Analytic. Chem.* 26, 454 [1954].

⁸⁴) H. Flaschka u. M. Y. Farah, *Z. analyt. Chem.* 152, 401 [1956].

⁸⁵) R. P. Taylor, *Diss. Abstr.* 74, 1922 [1954], nach *Analytic. Abstr.*, [1955], Nr. 1111.

⁸⁶) H. V. Meeks u. C. V. Banks, *Analytic. Chem.* 22, 1512 [1950].

⁸⁷) J. A. Adams, E. Booth u. J. D. H. Strickland, *Analytic. chim. Acta* [Amsterdam] 6, 462 [1952].

⁸⁸) M. Sunderasan u. M. S. Das, *Analyst* 80, 697 [1955].

⁸⁹) S. Banerjee, A. K. Sundram u. H. D. Sharma, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 10, 256 [1954].

⁹⁰) R. G. Smith, A. J. Boyle, W. G. Federick u. B. Zak, *Analytic. Chem.* 24, 406 [1952].

⁹¹) G. A. Welford, G. Peterson, J. Fast u. H. J. Harley, ebenda 25, 517 [1953]; Vortr.-Referat.

⁹²) C. L. Luke u. M. E. Campbell, ebenda 24, 1056 [1952].

⁹³) H. A. Laitinen u. P. Kivalo, ebenda 24, 1467 [1952].

⁹⁴) L. C. Covington u. M. J. Miles, ebenda 28, 1728 [1956].

⁹⁵) J. A. Catoggio, *Ann. Dir. Naci. Quim.* [Buenos Aires] 5, 89 [1952].

⁹⁶) L. Erdey, G. Rady u. V. Fleps, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 5, 133 [1954].

⁹⁷) H. Friedberg, *Analytic. Chem.* 27, 305 [1955].

⁹⁸) V. Sedivec u. V. Vasak, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 75, 260 [1950].

⁹⁹) W. A. Forster, *Analyst* 78, 614 [1953].

¹⁰⁰) A. Jewsbury, ebenda 78, 363 [1953].

¹⁰¹) A. Claassen u. L. Bastings, *Z. analyt. Chem.* 135, 30 [1956].

¹⁰²) H. Bode, ebenda 144, 165 [1955].

¹⁰³) K. L. Cheng u. R. H. Bray, *Analytic. Chem.* 25, 655 [1953].

¹⁰⁴) H. J. Cluley, *Analyst* 79, 561 [1954].

¹⁰⁵) H. Pohl, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 72, 54 [1955].

¹⁰⁶) G. La Place, *Publ. Inst. Rech. Siderurg., Ser. A* 47, 61 [1952].

¹⁰⁷) E. N. Jenkins, *Analyst* 79, 209 [1954].

¹⁰⁸) H. Bode, *Z. analyt. Chem.* 142, 415 [1954]; 143, 182 [1954]; 144, 90 und 165 [1955].

¹⁰⁹) M. Oosting, *Mikrochim. Acta* 1956, 528.

¹¹⁰) K. L. Cheng, R. H. Bray u. S. W. Melsted, *Analytic. Chem.* 27, 24 [1955].

¹¹¹) R. Pribil, M. Kobrova u. J. Jenik, *Chem. Listy* 47, 842 [1953].

¹¹²) H. H. Willard, E. L. Martin u. R. Feltham, *Analyt. Chem.* 25, 1863 [1953].

¹¹³) A. Claassen, L. Bastings u. J. Visser, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 10, 373 [1954].

¹¹⁴) R. P. Taylor u. N. H. Furman, *Analytic. Chem.* 27, 309 [1955].

¹¹⁵) K. L. Cheng, *Analyt. Chem.* 26, 1894 [1954].

¹¹⁶) Ebenda 28, 1738 [1956].

¹¹⁷) K. L. Cheng, *Chemist-Analyst* 45, 67 [1956].

thol werden durch AeDTE alle Metalle maskiert¹¹⁸), mit Ausnahme von Uranyl-Ion, das als intensiv roter Komplex aus bicarbonat-gepufferter Lösung in höchst empfindlicher Reaktion mittels Dichlorbenzol ausgezogen werden kann¹¹⁹). Uranyl-Nachweis und Bestimmung mittels Dibenzoyl-methan werden durch Zusatz von Calcium-AeDTE-Komplex¹²⁰) oder AeDTE allein stark selektiviert und Erzanalysen auf kleinste Uran-Gehalte wesentlich vereinfacht¹²¹).

Bei der kolorimetrischen Bestimmung von Kupfer mit Diphenylrubeanwasserstoffsäure läßt sich die Störung durch Ni, Co und Pb durch AeDTE-Zusatz unterbinden¹²²).

Maskierung bei Titrationsen

Es werden nur Methoden beschrieben, bei denen AeDTE als Maskierungsmittel, als Titrationsmittel aber ein anderes Reagens gebraucht wird.

Das starke Absinken des Redoxpotentials in Eisen und Kupferlösungen¹²³) nach Zugabe von AeDTE bewirkt, daß die beiden Ionen gegen Jodid-Ion maskiert werden und keine Oxydation zu freiem Jod auftritt. Unbeeinflusst bleiben jedoch Chromat-, Permanganat- und Cer(IV)-Ionen, so daß man diese in Gegenwart von Eisen und Kupfer jodometrisch bestimmen kann^{124, 125}). Die Methode wurde auch auf die jodometrische Titration höherer Mangan- und Bleioxyde angewendet¹²⁶).

Eisen(II)-Ionen sind in Gegenwart von AeDTE ein starkes Reduktionsmittel und reduzieren Silber zum Metall, worauf eine potentiometrische Silber-Titration aufgebaut wurde. AeDTE maskiert gleichzeitig andere Metalle¹²⁷). Vorteilhaft wirkt sich auch die AeDTE-Tarnung von Störmetallen bei der jodometrischen Silber-Bestimmung aus¹²⁸).

In stark essigsaurer Lösung etwa bei p_H 2,5 bilden in Gegenwart von AeDTE nur Zink und, sehr empfindlich, Mangan Niederschläge mit Hexacyano-ferrat(II), wonach eine hochselektive Mangan-Titration ausgearbeitet wurde⁷⁹).

Neben AeDTE reagiert in geeignetem Milieu Quecksilber mit Diäthyl-dithiocarbamat, während andere Metalle maskiert bleiben, worauf die selektive heterometrische Titration von Quecksilber basiert¹²⁹).

Bei der acidimetrischen Borsäure-Bestimmung nach Mannit-Zusatz konnten Störungen nicht zu großer Fremdsalzmengen durch AeDTE ausgeschaltet werden, was bei der Bor-Bestimmung in Gläsern praktische Anwendung fand¹³⁰).

Zahlreiche Kationen können als Metallammoniumphosphate gefällt werden, wonach das Ammonium in den isolierten Niederschlägen mit Hypochlorit titrierbar ist. Bei diesen potentiometrischen und amperometrischen Titrationsen maskiert man das Kation gegen Wiederfällung durch Phosphat mit AeDTE¹³¹).

Polarographie und amperometrische Titrationsen

Die Literatur über Polarographie von AeDTE-Komplexen ist bereits äußerst umfangreich. Obwohl es sich bei der Unterdrückung oder Verschiebung von polarographischen

Wellen um tatsächliche Maskierungen handelt, können hier nur einige Beispiele gegeben werden, bei denen diese Erscheinungen unmittelbar auf analytische Probleme angewendet wurden. Es sei auf eine grundlegende Studie von *Pribil* und *Vicenova* verwiesen¹³²). Die Anwendungen sind vielseitig und noch lange nicht ausgeschöpft, besonders, wenn der Trägerelektrolyt außer der AeDTE noch andere Komplexbildner enthält. So lassen sich z. B. in AeDTE-Citrat-Medium die Wellen von Eisen, Kupfer und Wismut (p_H 9) aufschlüsseln¹³³). Durch Oxydation von Kobalt mittels Bleiperoxyd neben AeDTE wird das dreiwertige Kobalt komplex abgefangen, reduziert Blei maskiert und die Kobalt-Welle erscheint nunmehr um etwa 0,2 Volt negativer^{134, 135}). Thallium läßt sich neben Kupfer und Blei polarographieren, wenn letztere mit AeDTE getarnt sind¹⁴⁰), was auch eine amperometrische Titration des Thalliums mit Kaliumjodid gestattet¹³⁶). Das Verfahren wurde zur polarographischen Bestimmung von Thallium in biologischem Material herangezogen¹³⁷). Die Polarographie von Uran verläuft in Gegenwart von AeDTE wesentlich selektiver¹³⁸), und Störungen durch andere Metalle und große Mengen Calcium bei der Bestimmung von kleinen Gehalten an Mangan und Eisen wurden durch AeDTE erfolgreich bekämpft¹³⁹). Auch für die Bestimmungen von Molybdän¹⁴⁰), Vanadin¹⁴¹) und Niob¹⁴²) in AeDTE-haltigen Grundlösungen sind wesentliche Verbesserungen gefunden worden.

Verschiedene Anwendungen

Die Zersetzung mancher Substanzen wird durch Schwermetallspuren, vor allem Kupfer, stark katalysiert. Durch Komplex-Bildung mit AeDTE vermindert sich die Wirkung wesentlich. Dies wurde zur Ausschaltung von Zersetzung bei Ascorbinsäure-Lösungen für maÑanalytische Zwecke¹⁴³) sowie zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxyd-Lösungen herangezogen (*L. Erdey*).

Die sonst so umständliche Entfernung von Phosphat-Ionen vor dem Beginn einer qualitativen Kationenanalyse konnte *Kinnunen* erheblich vereinfachen, indem neben AeDTE die Phosphorsäure durch Beryllium niedergeschlagen wurde¹⁴⁵). Bei der Elektrolyse unter kontrolliertem Potential ließ sich bei p_H 3 in Gegenwart von AeDTE selbst bei beträchtlichen Wismut-Mengen reinstes Kupfer abscheiden¹⁴⁶). Auch in der Chromatographie kann mit AeDTE maskiert werden, wodurch sich die R_f -Werte ändern¹⁴⁷). In weitem Sinne ist auch die Änderung der Adsorptionsfähigkeit von Kationen an Austauschharzen eine Art von Maskierung und hat bei Trennungen diverser Gemische, vor allem von Seltenen Erden gute Ergebnisse gezeigt, doch würden Details darüber in diesem Zusammenhange zu weit führen.

¹¹⁸) K. L. Cheng u. R. H. Brav, *Analytic. Chem.* 27, 782 [1955].

¹¹⁹) K. L. Cheng, Privatmitt. über einen Vortrag, Pittsburgh Conference, März 1957.

¹²⁰) R. Pribil u. M. Jelinek, *Chem. Listy* 47, 1326 [1953].

¹²¹) P. Blanquet, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 16, 44 [1957].

¹²²) J. Xavier u. P. Ray, *Sci. and Culture* [India] 21, 170 [1955].

¹²³) R. Belcher, D. Gibbons u. T. S. West, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 12, 107 [1955].

¹²⁴) R. Pribil u. J. Sykora, *Chem. Listy* 45, 105 [1951].

¹²⁵) R. Pribil, V. Simon u. J. Dolezal, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 16, 573 [1952].

¹²⁶) R. Pribil u. J. Cihalik, *Chem. Listy* 49, 51 [1955].

¹²⁷) R. Pribil, J. Dolezal u. V. Simon, ebenda 47, 1017 [1953].

¹²⁸) J. Dolezal, V. Hencel u. V. Simon, ebenda 46, 267 [1952].

¹²⁹) M. Bobelsky u. R. Rafailoff, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 14, 339 [1956].

¹³⁰) R. Pribil u. L. Wunsch, *Chem. Listy* 46, 337 [1952].

¹³¹) V. Simon, I. Sekerka u. J. Dolezal, *Chem. Listy* 46, 613, 617 [1952].

¹³²) R. Pribil u. E. Vicenova, ebenda 46, 532 [1952].

¹³³) J. Faucherre u. P. Souchay, *Bull. Soc. chim. France* 16, 722 [1949].

¹³⁴) P. Souchay u. J. Faucherre, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 3, 252 [1949].

¹³⁵) P. Souchay u. M. Garizon, *Bull. Soc. chim. France* 19, 34 [1952].

¹³⁶) R. Pribil u. Z. Zabransky, *Chem. Listy* 46, 16 [1952].

¹³⁷) R. Pribil u. Z. Zabransky, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 16, 555 [1951].

¹³⁸) R. Pribil u. A. Blazek, ebenda 16, 567 [1951].

¹³⁹) M. Pleva, *Chem. Listy* 49, 262 [1955].

¹⁴⁰) R. Pribil u. A. Balzek, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 16, 561 [1951].

¹⁴¹) R. Pribil u. M. Kopanica, *Sbornik I. Celost. Práce, Konfer. Anal. Chem., Prag 1952*, 74.

¹⁴²) D. J. Ferret u. G. W. C. Milner, *J. chem. Soc. [London]* 1956, 1186.

¹⁴³) L. Erdey u. A. Bodor, *Z. analyt. Chem.* 136, 114 [1952].

¹⁴⁴) J. Kinnunen u. B. Wennerstrand, *Chemist-Analyst* 44, 51 [1955].

¹⁴⁵) H. Hayakawa, M. Ishibashi u. T. Fujinaga, *Japan Analyst* 4, 610 [1955].

¹⁴⁷) W. F. Pickering u. E. B. Jacobs, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 12, 436 [1955].

Schlußbemerkung

Es lag nicht in der Absicht des Autors, jede noch so versteckte Literaturstelle aufzuspüren und eine absolut vollständige Übersicht zu geben; doch wurde wohl nichts Wesentliches übersehen. Die Fülle des Materials bezeugt eindringlich, wie nutzbringend AeDTE als Maskierungsmittel verwendet werden kann und wie vielseitig die damit erzielbaren Effekte sind. Dabei sind die Möglichkeiten keineswegs auch nur annähernd erschöpft, und noch weitere Er-

folge auf diesem Gebiete werden zu verzeichnen sein. Es ist bemerkenswert, daß gerade bei der Kombination von AeDTE mit den unselektivsten Reagentien, wie Oxin, Dithizon, Brenzcatechinviolett oder Diäthyl-dithiocarbamat so beträchtliche Selektivitätssteigerungen, ja sogar Spezifität erreicht werden konnten. Dies macht es wohl wert, bereits bekannte, aber auch neue Reagentien systematisch daraufhin zu untersuchen.

Eingegangen am 20. März 1957 [A 804]

Zuschriften

Verflüssigung von Schlämmen silicatischer Tonminerale und anderer mineralischer Schlämme

Von Dr. K. DIETZ, Dipl.-Chem. R. GAUGLITZ
und Prof. Dr. H. E. SCHWIEDE

Aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der T.H. Aachen
und der Baustoff-Forschungsstelle der Farbwerke Hoechst AG.

Zur Klärung der Vorgänge bei der Verflüssigung von wäßrigen Schlickern und Schlämmen, d. h. der Herabsetzung des Wassergehalts eines Schlammes bei gleichbleibender Viskosität, wurden neuere Verflüssigungsmittel auf ihre Wirksamkeit untersucht.

Die Änderungen der Konsistenz von Schlickern durch Verflüssigerzusätze bestimmten wir mit dem registrierenden Strukturviscosimeter nach E. Helmes, das direkt die Fließkurve im Geschwindigkeitsgefälle/Schubspannungsdiagramm der zu messenden Substanz schreibt. Die Fließkurven von Tonschlämmen haben meist eine Fließgrenze. Der Auswertung legten wir die maximale Fließgrenze als Wert für die Verflüssigung bzw. Verdickung zugrunde. Die Verflüssiger wurden in 1 n wäßrigen Lösungen und in milli-Äquivalenten/100 g Feststoff zugesetzt und in einer Korrektur das in der Lösung enthaltene Wasser berücksichtigt; Meßgenauigkeit $\pm 5\%$.

Die Schlicker bzw. Schlämme wurden aus möglichst reinen und gut kristallisierten Mineralien hergestellt:

Kaolinit (Niedertiefenbach)	Kornfraktion	$d < 2 \mu$
Ca-Montmorillonit (Moosburg)	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Na-aktiv. Montmorillonit (Moosburg)	"	$d < 2 \mu$
Illit (Fithian, Illinois)	"	$d < 1 \mu$
Muskovit	"	$d < 2 \mu$
Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Bruцит $\text{Mg}(\text{OH})_2$	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Kieselsäure (Aerosil®)	"	$d < 20 \text{ m}\mu$
Kalkstein, Jura z (Herrlingen)	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Kreide (Hoistein)	"	$d < 2 \mu$

Die Versuche zeigten, daß anorganische und organische Polysäuren bzw. deren Alkalisalze, z. B. Na-tripolyphosphat, Carboxymethylcellulosen und Polyvinylsulfonat, gebräuchliche Stoffe wie NaOH, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 in ihrer Wirkung übertreffen. Günstig sind Verflüssigungsmittel, die mehr als 3 Säuregruppen tragen. Polymerisate monomerer Säuren wirken bis zu einem DP von ca. 170 zunehmend verflüssigend, bis die Verflüssigung bei hochpolymeren Säuren bzw. deren Salzen in verdickende Wirkung übergeht.

OH⁻-Ionen spielen demgegenüber eine untergeordnete Rolle.

Wie die Verflüssiger auf Tonteilchen wirken, kann am besten am Hydrargillit geklärt werden. Er ist besonders leicht durch Na-citrat zu verflüssigen. Bekannt ist, daß man Al^{3+} -Ionen mit Citronensäure als Komplexsalz in Lösung halten kann. Bei $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Na-citrat und Na-polyvinylsulfonat haben wir durch chemische Analyse festgestellt, daß das Anion des Verflüssigers am Ton adsorbiert und chemisch gebunden wird; an einigen Mineralen wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. An den Teilchenoberflächen bildet sich eine Verbindung aus dem Anion des verflüssigenden Zusatzes und dem Al^{3+} -Ion im Gitter. Ca^{2+} kann auch komplexartig gebunden werden, deshalb läßt sich Kalksteinschlamm verflüssigen. Vermutlich werden die Haft- bzw. Reibungskräfte direkt durch den Lösungsvorgang verringert. Die Säuregruppen erhöhen die negative Ladung der Teilchen. Damit verstärkt sich die Abstoßung, die Haftkräfte nehmen ab und die Micellbildung geht zurück. Das so frei werdende Wasser verringert die Viskosität.

Die Verflüssigung ist abhängig von der Korngröße der Feststoffteilchen, sie nimmt zu mit Zunahme der Korngröße bzw. Abnahme der spez. Oberfläche.

Die Kapillaraktivität organischer Verbindungen ist kein Anlaß für evtl. Verflüssigungseigenschaften. Sie haben jedoch viscositäts-herabsetzende Wirkung, wenn ihre chemische Konstitution der der Polysäuren ähnlich ist.

Eingegangen am 13. Juni 1957 [Z 517]

Zur Konstitution des beim alkalischen Aufschluß von SiO_2 -haltigen Bauxiten nach dem Bayer-Verfahren auftretenden Natrium-aluminium-silicates

Von Prof. Dr.-Ing. H. GINSBERG
und K. WEFERS*)

Versuchslaboratorium der Vereinigten Aluminiumwerke A.G.,
Bonn

Bei der technischen Darstellung von Aluminiumoxyd aus Bauxit nach dem Bayer-Verfahren treten abhängig vom SiO_2 -Gehalt der Bauxite Verluste an Al_2O_3 und Na_2O auf. Sie sind auf die Bildung einer in der Aufschlußlauge schwer löslichen Natrium-aluminium-silicat-Verbindung zurückzuführen. Dieser technisch als „Natrolith“ bezeichneten Verbindung wurde die Formel¹⁾ $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben, die nicht der Zusammensetzung des natürlichen Minerals Natrolith, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (rhom-bisch) entspricht. Es ist bekannt, daß als Kieselsäure-Träger in Bauxiten fast ausschließlich Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mkl.) auftritt. Es galt zu klären, welche Zusammensetzung und Struktur die Natriumaluminium-silicat-Verbindung besitzt und wie sie sich bildet. Verschiedene Wege zur Darstellung der Verbindung wurden beschritten:

1. Ein Bauxit mit 14,15 % SiO_2 , vorwiegend aus Böhmit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), Kaolinit und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zusammengesetzt, wurde in einem Filterkorb in einen Rollautoklaven eingesetzt und mit Natronlauge (360 g $\text{Na}_2\text{O/l}$) 8 h bei 220 °C aufgeschlossen. Nach dem Aufschluß wurde der Autoklav 110 h auf 135 °C belassen.

2. Ein Bauxit gleicher Herkunft und Mineralzusammensetzung aber mit 21,2 % SiO_2 wurde in feinkörnigem Zustand entsprechend aufgeschlossen, hier aber ohne Filterkorb.

3. Ein Kaolinit mit 37,4 % Al_2O_3 und 47,1 % SiO_2 wurde im Autoklaven mit einer Aluminatlauge (317 g Na_2O und 128 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$) 4 h bei 220 °C behandelt.

4. 180 g SiO_2 , 54 g Reinstaluminium und 270 g NaOH wurden mit 1,7 l H_2O in einen Autoklaven eingebracht und 1 h bei 150 °C behandelt.

Die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Produkte wich stets nur wenig vom Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ wie 1,35:1:2 ab.

Bei 1. waren an der Außenseite des Filterkorbes kleine Kristallaggregate aufgewachsen. Die optische Untersuchung der sehr feinkörnigen Aufschlußprodukte mit Hilfe des Phasenkontrastverfahrens ergab Lichtbrechungswerte zwischen $1,487 \pm 0,002$ bis $1,500 \pm 0,002$ für Natriumlicht. Die im Durchschnitt nur 1–3 μ großen Kristalle zeigten keine Doppelbrechung.

Die Röntgendiagramme der Natrium-aluminium-silicat-Verbindungen zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Diagrammen der Sodolithgruppe, und zwar traten in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen die Interferenzen des Sodolith ($3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{NaCl}$, kub.) bzw. des Nosean ($3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$, kub.) auf. Die Röntgenuntersuchung steht im Einklang mit den Ergebnissen der optischen Untersuchung.

Differential-thermoanalytisch zeigten die Proben zwischen 650 und 1050 °C eine endotherme (660–730 °C), eine exotherme (760–820 °C) und eine zweite endotherme (890–960 °C) Reaktion. Die Temperaturen der endothermen bzw. exothermen Peaks differierten um 50–70 °C. Der Kurvenverlauf wurde mit einer Hochtemperaturreinrichtung zum Röntgen-Zählrohrgoniometer verfolgt. Ab 650 °C setzte eine Umwandlung des Sodolith-Gitters ein, die bei etwa 900 °C mit dem Auftreten der Interferenzen des Nephelin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, hex.) abgeschlossen war. Optische