

skopisch eindeutig diagnostizierbare Kristalle bilden. 2. Die Reaktion der Titrierlösung mit der zu bestimmenden Lösung muß prompt und vollständig stattfinden, d. h. es darf keine Verzögerung in der Verbindung zwischen den beiden Substanzen eintreten.

Mit Hilfe der stagoskopischen quantitativen Analyse, die auch *prinzipiell* eine neue Methode der quantitativen chemischen Analyse darstellt, ist es demnach, wie die angegebenen Beispiele dartun, möglich, kleine Mengen bestimmter Stoffe zu erfassen. In den erwähnten Fällen wird man wohl seltener von ihr Gebrauch machen. Es wäre jedoch ohne weiteres möglich, daß sie in Zukunft zur Lösung gewisser Probleme herangezogen werden könnte, weshalb ihre kurze Bekanntgabe hier erfolgte.

Prof. Dr. ALPHONS SOLÉ, Wien 13, Auhofstraße 237.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Mainz.

Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthylthiocarbamate in der Analyse.

I. Mitteilung.

**Die Beständigkeit des Natrium-Diäthylthiocarbaminates
und seine Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung.**

Von

HELMUT BODE.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 12. April 1954.)

A. Die Beständigkeit des Natriumdiäthylthiocarbaminates in Lösungen unterschiedlichen pH-Wertes.

Die Angaben über den Einfluß des pH-Wertes auf das Verhalten des Diäthylthiocarbaminates* in Lösungen sind uneinheitlich. So schreibt COULSON³, daß der pH-Wert die Färbung der Kupfer-DDTC-Verbindung im pH-Bereich 5,7—9,2 kaum beeinflusst, während VENTURA und WHITE⁹ eine Konstanz der Färbung für den pH-Bereich 4,4—10 gefunden haben. Nach GLEU und SCHWAB⁴ werden Lösungen von Natrium-DDTC bei einem pH-Wert von etwa 5 schnell zersetzt. ČERNICHOV und DOBKINA² extrahieren mit Natrium-DDTC und Äthylacetat Wolfram bei $pH = 1$ bis 1,5 und Rhenium sogar aus einer Lösung in konzentrierter Salzsäure. Auch Wismut, Nickel und Blei sollen sich nach ihren Angaben in analoger Weise aus stark sauren Lösungen extrahieren lassen. Dagegen findet

* Im folgenden als DDTC bezeichnet.

MARTIN⁷ bei der Extraktion des Kupfer-DDTC mit Chloroform im p_H -Bereich 1—5 zu niedrige und stark schwankende Werte für Kupfer, was er auf eine Zersetzung des Reagenses zurückführt. An anderer Stelle gibt der gleiche Autor an⁶, daß bei p_H 1 nach 30 min 0,5 mg Natrium-DDTC vollkommen zersetzt sind. Bei p_H 6,2 soll das Reagens nach $\frac{1}{2}$ Std nur zu einem geringen Teil zersetzt sein, dann aber schnell zerfallen. Nach SANDELL⁸ ist die 1%ige wäßrige Lösung dieses Salzes einige Wochen stabil. Bei eigenen Versuchen zeigte sich beim Aufnehmen des Absorptionsspektrums einer 0,02%igen rein wäßrigen Lösung, daß diese sich, wenn auch langsam, zersetzt. Die folgenden Versuche dienen der Klärung dieser sich teilweise widersprechenden Angaben.

Reagenzien und Apparaturen.

1. *Wasser.* Gewöhnliches destilliertes Wasser enthält meist geringe Mengen an Schwermetallen: Kupfer, Zinn usw. Die Absorptionsspektren der DDTC-Verbindungen dieser Elemente sind durchweg so gestaltet, daß bei deren Anwesenheit auch in sehr kleinen Mengen eine einwandfreie Bestimmung der freien Diäthylthiocarbaminsäure nicht mehr möglich ist¹. Deshalb wurde zu allen Versuchen doppelt destilliertes Wasser genommen, das aus einem Jenaer Glaskolben durch einen Quarzkühler destilliert worden war.

2. *DDTC.* Es wurden verschiedene Präparate der Firma E. Merck-Darmstadt ohne weitere Reinigung verwendet. Dem Salz kommt die Formel $(C_2H_5)_2NCS_2Na \cdot 3H_2O$ zu. Die Gebrauchslösungen enthielten durchweg 1,0 mg des Salzes/ml in schwacher Sodalösung von p_H 8,5—9,0. (Über die Haltbarkeit solcher Lösungen siehe Seite 418.)

3. *Puffersubstanzen, Säuren, Basen.* Die 10fache Menge, der jeweils bei den einzelnen Versuchen angewandten Reagenzien wurde durch Extraktion mit DDTC und Tetrachlorkohlenstoff auf störende Verunreinigungen geprüft.

4. *Tetrachlorkohlenstoff.* Zur Vorbereitung des im Handel bezogenen CCl_4 , sowie zur Rückgewinnung des gebrauchten Lösungsmittels, wurde dieses zunächst solange mit frischen Anteilen konz. Schwefelsäure geschüttelt, bis beide Phasen nach der Trennung farblos blieben. Anschließend wurde einmal mit Wasser, zweimal mit n NaOH-Lösung und dann wieder mit Wasser durchgeschüttelt und schließlich von frisch gebranntem Kalk abdestilliert. (Wenn die durch Extraktion von Metall-DDTC-Verbindungen mit CCl_4 erhaltenen gefärbten Lösungen ausbleichen, was besonders bei wiederholt für die Extraktion KCN-haltiger Lösungen verwendetem Lösungsmittel beobachtet wird, so schließt man noch eine Reinigung mit frisch ausgeglühter Aktivkohle an.) Die Aufbewahrung erfolgt in einer braunen Flasche.

5. *p_H -Messung.* Es wurde das Gerät PHM 24 der Firma Radiometer, Kopenhagen, benutzt. Die verwendete Glaselektrode zeigt erst oberhalb von p_H 11,0 einen merklichen Alkalifehler, der Korrekturen notwendig gemacht hätte. Durch laufend eingeschaltete Kontrollmessungen an Standardpuffern, deren p_H -Wert nicht mehr als 1,5 Einheiten von dem zu messenden entfernt war, wurde die Richtigkeit der Anzeige überprüft.

6. *Spektralphotometer.* Alle Messungen wurden mit dem Spektralphotometer mit Monochromator M 4 Q der Firma Zeiss-Opton durchgeführt.

7. *Küvetten.* Es wurden Quarzküvetten mit einem Fassungsvermögen von etwa 9 ml ($d = 2,00$ cm) und etwa 20 ml ($d = 5,00$ cm) verwendet.

Möglichkeiten zur Bestimmung des DDTC.

Die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des DDTC kann so durchgeführt werden, daß man eine abgemessene Menge des Reagenses zu einer Pufferlösung von bekanntem p_H -Wert gibt, nach einiger Zeit alkalisch macht, um die Zersetzung des Reagenses zu stoppen und einen Überschuß einer Kupferlösung zugibt. Das sich bildende Kupfer-DDTC extrahiert man mit einem organischen Lösungsmittel und bestimmt aus der Farbtiefe dieses Extraktes die Menge des zum Zeitpunkte des Alkalisierungens noch unzersetzten DDTC. Dieses von MARTIN⁶ für einige Versuche angewandte Verfahren ist umständlich und zeitraubend.

Wesentlich einfacher und eleganter lassen sich die Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Zersetzung des Reagenses studieren, wenn man dessen Absorptionsspektrum verwendet und den Verlauf der Absorptionsminderung bei einer geeigneten Wellenlänge in Abhängigkeit vom p_H -Wert und von der Zeit messend verfolgt. Lösungen von Natrium-DDTC sind im Bereich des sichtbaren Lichtes nicht gefärbt, doch zeigen sie im UV-Licht ein charakteristisches Absorptionsspektrum, dessen verschiedene Maxima sich zu seiner quantitativen Bestimmung gut eignen.

Das Absorptionsspektrum wäßriger Lösungen von Natrium-DDTC.

Es wurden Lösungen mit Gehalten von 200, 40, 8, 2 und 0,8 μg Na-DDTC \cdot 3 H₂O/ml in schwacher Sodalösung hergestellt und ihre

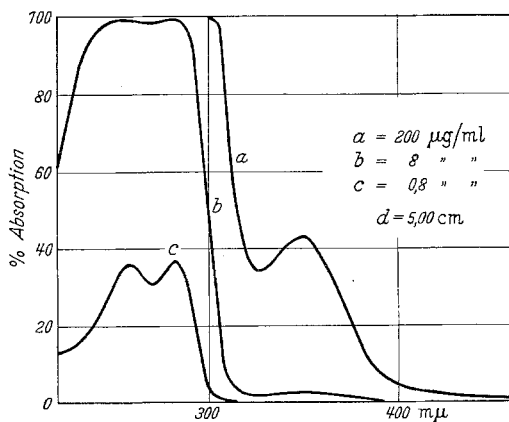


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Natrium-Diäthylthiocarbamins in wäßriger Lösung.

Absorptionsspektren gegen Sodalösungen gleicher Konzentration gemessen. Einige für verschiedene Konzentrationsbereiche charakteristische Kurven sind in Abb. 1 dargestellt. Unter Verwendung der bei 350 $m\mu$ und 282 $m\mu$ gemessenen Absorptionswerte wurden Eichkurven gezeichnet. Im untersuchten Gebiet gilt bei den genannten Wellenlängen das BEER-LAMBERTSche Gesetz, wie sich aus Messungen der Absorption von Lösungen

mit dazwischenliegenden Gehalten bei den angegebenen Wellenlängen ergab.

Die Absorptionsbande, deren Maximum bei 350 $m\mu$ liegt, läßt sich zur Bestimmung von etwa 2—100 mg Natrium-DDTC je 100 ml Lösung bei

einer Schichtdicke $d = 5,00$ cm verwenden, während die wesentlich empfindlicheren Banden bei $282\text{ m}\mu$ und $256\text{ m}\mu$ für kleinere Mengen geeignet sind.

Versuchsdurchführung bei der Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des DDTC.

In 2 Quarzküvetten ($d = 5,00$ cm) wurden je 19 ml Pufferlösung gegeben. (Acetatpuffer vom p_H 4,0, 4,5, 5,0, 5,5; Phosphatpuffer vom p_H 6,0, 7,0; Boratpuffer vom p_H 8,5.) In die eine Küvette wurde 1 ml Wasser einpipettiert, in die zweite Küvette 1 ml einer frisch bereiteten wäßrigen Lösung von 5,0 mg/ml Natrium-DDTC. Nach dem Durchmischen wurde bei einer Temperatur von 18 bis 20°C die zeitliche Änderung der Absorption dieser Lösungen bei $350\text{ m}\mu$ bzw. bei

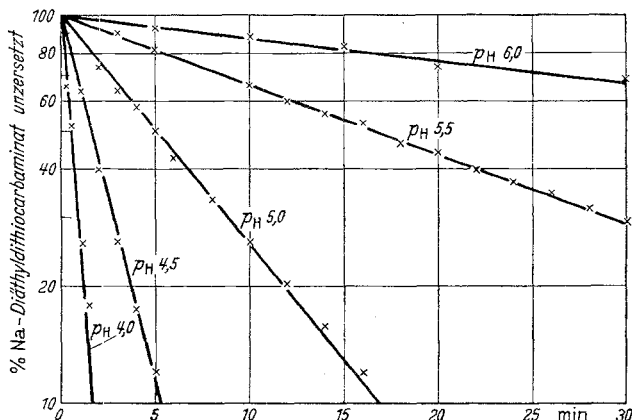


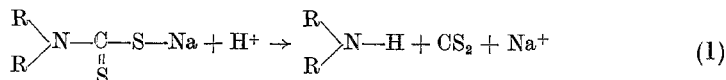
Abb. 2.

Einfluß des p_H -Wertes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Natriumdiäthylthiocarbaminates.

$282\text{ m}\mu$ verfolgt. Die zur Zeit der jeweiligen Messung noch unzersetzte Menge an Reagens wurde unter Verwendung der vorher hergestellten Eichkurven ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 2 graphisch aufgetragen.

Diskussion der Ergebnisse.

Durch Konstanthalten der H-Ionenkonzentration wird die bimolekulare Zerfallsreaktion:



auf das Schema einer unimolekularen Reaktion zurückgeführt. Bei ausreichender Pufferkapazität wird sie demnach den Gesetzen für den Ablauf einer Reaktion erster Ordnung folgen. Dies wird durch den exponentiellen Verlauf der Zerfallskurven bestätigt.

Wegen des Zusammenhanges $T = \frac{1}{k} \times \ln 2$ kann die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung als anschaulicher Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls betrachtet werden. Trägt man die

Logarithmen der Halbwertszeiten gegen den p_H -Wert auf, so erhält man eine Gerade. Die Halbwertszeit nimmt von p_H -Wert zu p_H -Wert um eine Zehnerpotenz zu. Demnach ist die Zerfallsgeschwindigkeit der H-Ionenkonzentration direkt proportional, ein Zusammenhang, der bei Betrachtung von Gleichung (1) ohne weiteres einleuchtet. Die Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Halbwertszeiten des DDTC bei verschiedenen p_H -Werten. Die mit + versehenen Werte sind extrapoliert.

Tabelle 1. Halbwertszeit des Zerfalls von Na-DDTC bei verschiedenen p_H -Werten.

p_H -Wert	Halbwertszeit		p_H -Wert	Halbwertszeit	
2,0	0,3 sec	+	6,0	51 min	
3,0	3 sec	+	7,0	8,3 Std	
4,0	30 sec		8,0	3,5 Tage	+
4,5	1,5 min		8,5	11 Tage	
5,0	4,9 min		9,0	35 Tage	+
5,5	16,5 min				

Aus den angeführten Versuchsergebnissen läßt sich natürlich nichts über die Stabilität einmal gebildeter schwerlöslicher Metall-DDTC-Verbindungen sagen. Die Angabe, daß aus einer einen Kupferüberschuß enthaltenden Lösung von $p_H = 1,0$ bei unmittelbarer Extraktion nach Zugabe der Reagenslösung eine Menge an Kupfer-DDTC extrahiert werden kann, die etwa 60% der angewandten Reagensmenge entspricht⁶, steht darum durchaus nicht im Widerspruch zu den mitgeteilten Ergebnissen, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kupfer-DDTC ist sicher von der der freien Säure verschieden. Andererseits dürfte aber sicher sein, daß ein Arbeiten in stark sauren Lösungen, wie es vorgeschlagen wurde², zum mindesten für quantitative Zwecke völlig ungeeignet ist.

Folgerungen für die praktische Anwendung des DDTC.

Für die analytische Praxis ergibt sich aus diesen Versuchen, daß man beim Arbeiten mit Natrium-DDTC möglichst p_H -Werte von etwa 6 oder darüber wählen sollte. Hier beträgt die Halbwertszeit des Reagens 50 min oder mehr. Bei einigermaßen raschem Arbeiten bleibt also seine Zersetzung in erträglichen Grenzen. Die wäßrige Reagenslösung wird man zweckmäßig immer schwach alkalisch machen, um eine ausreichende Beständigkeit der Lösung zu sichern. Ist man aus irgendeinem Grunde genötigt, bei p_H -Werten unterhalb von etwa 6 zu arbeiten, so muß bei der Bemessung der Reagensmenge die jeweilige Zersetzungsgeschwindigkeit in Rechnung gesetzt und durch möglichst schnelles Arbeiten eine zu weitgehende Zersetzung ausgeschlossen werden.

Die Beständigkeit anderer dissubstituierter Dithiocarbaminsäuren.

Da der Zerfall des DDTC an der N-C-Bindung ansetzt, ist anzunehmen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit dissubstituierter Dithiocarbamin-

säuren durch die am N stehenden Substituenten R in der einen oder in der anderen Richtung beeinflußt wird. GLEU und SCHWAB⁴ geben bei der qualitativen Überprüfung des Verhaltens verschiedener substituierter Dithiocarbamate an, daß hinsichtlich der Beständigkeit dieser Verbindungen beim Erhitzen in einer Lösung vom p_H 5 graduelle Unterschiede bestehen. Als besonders stabil wird von ihnen das Pyrrolidin-dithiocarbaminat bezeichnet. Nach MARTENS und GITHENS⁵ ist auch die Dibenzylverbindung der Diäthylverbindung hinsichtlich ihrer Stabilität bemerkenswert überlegen.

Um über diese nur qualitativen Bemerkungen hinaus zahlenmäßige Angaben über die Unterschiede in der Beständigkeit derartiger Verbindungen zu erhalten, wurde die Zerfallsgeschwindigkeit der Pyrrolidin-dithiocarbaminsäure in analoger Weise wie bei der Diäthylverbindung bestimmt. Im Wellenlängenbereich oberhalb 300 $m\mu$ unterscheiden sich die Absorptionsspektren beider Verbindungen nur unwesentlich. Die bei der Untersuchung der Zerfallsgeschwindigkeit der Pyrrolidinverbindung erhaltenen Ergebnisse sind den für die Diäthylverbindung beschriebenen völlig analog. Der Zerfall geht bei ausreichender Pufferkapazität der wäßrigen Lösung ebenfalls nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung vor sich. Die Halbwertszeit verringert sich auch hier um eine Zehnerpotenz, wenn der p_H -Wert um eine Einheit erniedrigt wird. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist jedoch wesentlich geringer als bei der Diäthylverbindung; so wurde bei $p_H = 2,4$ eine Halbwertszeit von 69 min, bei $p_H = 3,0$ von 270 min gefunden. Die p_H -Werte gleicher Zersetzungsgeschwindigkeit beider Verbindungen liegen um 3,7 p_H -Einheiten auseinander. Danach ist ein Arbeiten mit der Pyrrolidinverbindung bis herunter zu etwa $p_H = 2,3$ noch durchaus möglich, ohne daß die Zersetzlichkeit des Reagens lästig fällt.

Es erscheint durchaus denkbar, daß bei systematischer Untersuchung andere disubstituierte Dithiocarbamate gefunden werden, die ein Arbeiten in noch stärker sauren Lösungen gestatten. Hierdurch würde sich für die Analyse einer Reihe von Elementen, die nur in sauren Lösungen Dithiocarbamate bilden, wo DDTC wegen seiner zu großen Zersetzlichkeit für analytische Zwecke unbrauchbar ist, neue Möglichkeiten ergeben.

B. Die Verteilung der Diäthylthiocarbaminsäure zwischen wäßriger Phase und Tetrachlorkohlenstoff in Abhängigkeit vom p_H -Wert.

Bei der Extraktion von DDTC-Lösungen mit Tetrachlorkohlenstoff wurde beobachtet, daß aus sauren Lösungen merkliche Mengen an DDTC extrahiert werden, aus alkalischen dagegen nicht. Diese Beobachtung ist im Hinblick auf die mögliche Verwendung der UV-Spektren von DDTC-Verbindungen einer Reihe von Elementen für deren quantitative

Bestimmung interessant. Mit Ausnahme von Kupfer-DDTC, dessen Lösung in CCl_4 bei $436 \text{ m}\mu$ die stärkste Absorption zeigt, nimmt nämlich die Lichtabsorption sämtlicher Metall-DDTC-Verbindungen, soweit sie sich oberhalb von pH 4 mit CCl_4 extrahieren lassen, zum UV hin stark zu¹. Nun absorbiert aber das DDTC im Spektralbereich unterhalb von etwa $390 \text{ m}\mu$ selbst in einem solchen Maße, daß Messungen gegen reines CCl_4 nicht mehr möglich sind, falls bei der Extraktion der Metall-DDTC-Verbindung mit CCl_4 oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel merkliche Mengen des Reagenses mit extrahiert werden.

Versuchsdurchführung.

Eine an Natriumacetat und KH_2PO_4 jeweils 1 m wäßrige Lösung wurde durch tropfenweises Zugeben von 2 n Natronlauge bzw. 2 n Essigsäure auf einen pH -Wert zwischen 5,2 und 7,0 gebracht. 24 ml dieser Lösung und 25 ml CCl_4 wurden in einen Scheidetrichter gegeben, dann 1 ml einer frisch bereiteten DDTC-Lösung, enthaltend 5,0 mg Reagens, zugesetzt und sofort 3 min lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Trennen der Phasen wurde sowohl das CCl_4 als auch die wäßrige Phase durch kleine trockene Papierfilter (Sch. & Sch. Nr. 589/1) filtriert, um suspendierte Wasser- bzw. CCl_4 -Tröpfchen zu beseitigen und die Absorption jeder der beiden Lösungen unverzüglich gegen reines CCl_4 bzw. reine Pufferlösung bei $350 \text{ m}\mu$ gemessen.

Ermittlung der extrahierten Mengen.

Wegen der zu geringen Löslichkeit des Natrium-Salzes des DDTC in CCl_4 , war die Herstellung einer Eichkurve für DDTC- CCl_4 -Lösungen nicht möglich. Da aber das Absorptionsspektrum der durch Extraktion schwach

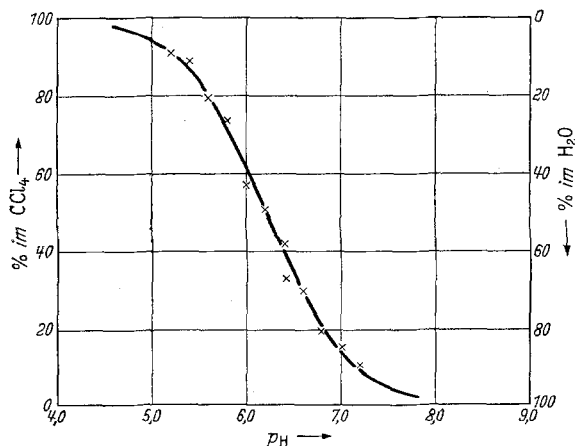


Abb. 3. Verteilung von Diäthylthiocarbaminsäure zwischen wäßriger Phase und Tetrachlorkohlenstoff.

saurer DDTC-Lösungen mit CCl_4 erhaltenen Extrakte im Bereich 400 bis $300 \text{ m}\mu$ dem in wäßrigen DDTC-Lösungen gemessenen vollkommen entsprach, erschien es berechtigt, für die Auswertung der im CCl_4 gemessenen Absorptionen die Eichkurven für Messungen an wäßrigen Lösungen bei $350 \text{ m}\mu$ zu benutzen. Die in wäßrigen Lösungen gefundenen Maxima bei $282 \text{ m}\mu$ und $256 \text{ m}\mu$ lassen sich

wegen der merklich abnehmenden Durchlässigkeit des reinen CCl_4 in diesem Gebiet hier nicht auswerten.

Die im Augenblick der Messung im CCl_4 bzw. in der Pufferlösung vorhandenen DDTC-Mengen wurden unter Verwendung einer Eichkurve aus den bei $350 \mu\text{g}$ gemessenen Absorptionen ermittelt. Beiden unterhalb $\text{pH } 6,0$ durchgeführten Versuchen mußte der Zerfall des Reagenses während der Versuchsdauer in Rechnung gesetzt werden; daher wurden die so gefundenen Mengen unter Berücksichtigung der vorher ermittelten Zersetzungsgeschwindigkeiten (Abb. 2, S. 417) auf die Ausgangszeit extrapoliert. Als Dauer des Zerfalls wurde bei den CCl_4 -Extrakten die Schütteldauer von 3 min, bei den Pufferlösungen die Zeit vom Reagenszusatz bis zur Messung eingesetzt. In den Versuchen bei $\text{pH } 6,0$ und höher konnte diese Korrektur vernachlässigt werden, da die Zersetzung des Reagenses bis zum Zeitpunkte der Messung nur gering war. Die Mittelwerte aus den so in den CCl_4 -Extrakten und in den dazugehörigen extrahierten wäßrigen Phasen bei den verschiedenen pH -Werten gefundenen DDTC-Mengen sind in Abb. 3 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Verteilung des DDTC zwischen den beiden Phasen sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen:

(Im folgenden ist die undissoziierte Diäthylthiocarbaminsäure mit AH, das Diäthylthiocarbaminsäure-Ion mit A^- bezeichnet, die Indices aq bzw. org kennzeichnen die in den wäßrigen Pufferlösungen bzw. die in den CCl_4 -Extrakten gelösten Anteile.)

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = K_1 \quad (\text{I}),$$

$$\frac{[\text{AH}]_{\text{aq}}}{[\text{AH}]_{\text{org}}} = K_2 \quad (\text{II}),$$

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{A}^-]_{\text{org}}} = K_3 \quad (\text{III}).$$

Setzt man

$$[\text{AH}] = [\text{AH}]_{\text{org}} + [\text{AH}]_{\text{aq}} = [\text{AH}]_{\text{org}} + K_2 \cdot [\text{AH}]_{\text{org}}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{org}} = [\text{A}^-]_{\text{aq}} + \frac{1}{K_3} \cdot [\text{A}^-]_{\text{aq}}$$

und berücksichtigt, daß $K_2 \cdot [\text{AH}]_{\text{org}}$ und $\frac{1}{K_3} \cdot [\text{A}^-]_{\text{aq}}$ sicher erheblich kleiner sind als $[\text{AH}]_{\text{org}}$ bzw. $[\text{A}^-]_{\text{aq}}$, wenn man die Voraussetzung macht, daß in der organischen Phase überwiegend undissoziierte Diäthylthiocarbaminsäure, in der wäßrigen Phase hingegen im wesentlichen die Ionen der Säure vorkommen, so kann man in erster Näherung setzen:

$$[\text{AH}] \approx [\text{AH}]_{\text{org}} \quad \text{und} \quad [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-]_{\text{aq}}.$$

Danach ergibt sich aus (I):

$$\frac{[\text{AH}]_{\text{org}}}{[\text{A}^-]_{\text{aq}}} \approx K \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{IV}).$$

Diese Gleichung sagt aus, daß unter der oben gemachten Voraussetzung der Quotient aus der in der organischen und der in der wäßrigen

Phase gelösten DDTC-Menge der H-Ionenkonzentration direkt proportional ist. Die Zahlen der Tab. 2 zeigen, daß diese Bedingung in ausreichendem Maße erfüllt wird.

Tabelle 2. Verteilung der DDTC als Funktion der H-Ionenkonzentration.

pH-Wert	% extrahiert gefunden	$\frac{[AH]_{org}}{[A^-]_{aq}}$	$[H] \cdot 10^7$	$K \cdot 10^{-7}$	% extrahiert berechnet
5,2	91,5	10,17	63,1	0,170	91,2
5,4	88,0	7,33	39,8	0,184	86,8
5,6	80,5	4,13	25,2	0,164	80,6
5,8	74,5	2,92	15,9	0,183	72,4
6,0	57,0	1,33	10,0	0,133	62,2
6,2	51,2	1,05	6,31	0,167	50,9
6,4	42,0	0,723	3,98	0,182	39,5
6,4	32,9	0,523	3,98	0,132	39,5
6,6	29,1	0,410	2,52	0,163	29,2
6,8	19,3	0,239	1,59	0,151	20,7
7,0	14,3	0,170	1,00	0,170	14,1

Mittel: 0,164

Die in Spalte 6 der Tab. 2 angegebenen Werte wurden unter Verwendung des Wertes $K_{Mittel} = 0,164 \cdot 10^{-7}$ mit Hilfe der Gleichung (IV) errechnet.

Folgerungen für die praktische Anwendung von DDTC.

Dies Verhalten des DDTC ist sowohl bei seiner Anwendung zu Trennungen als auch der zu quantitativen Bestimmungen von Interesse. Hat man bei höheren pH-Werten Elemente unter Verwendung von DDTC durch Extraktion abgetrennt, so werden bei einem anschließenden Ansäuern der extrahierten wäßrigen Lösung diejenigen Elemente als DDTC-Verbindungen ausfallen, die bei höheren pH-Werten mit DDTC nicht mehr reagieren, was sowohl erwünscht als auch störend sein kann.

Für die quantitative photometrische Bestimmung von Metall-Ionen ist von Bedeutung, daß nur dann Bestimmungen von Elementen als DDTC-Verbindungen in CCl_4 bei Wellenlängen unterhalb von $390 m\mu$ gemacht werden können, wenn die Extraktion bei einem pH-Wert oberhalb von 8,0 durchgeführt worden ist, da bei niedrigeren pH-Werten wachsende Mengen DDTC in die organische Phase mit übergehen und ebenfalls bei diesen Wellenlängen adsorbieren. Die mit abnehmendem pH-Wert zunehmende Unsicherheit läßt sich auch dann nicht beseitigen, wenn man den CCl_4 -Extrakt der Analysenlösung gegen den Extrakt einer Blindlösung mißt, die vom gleichen pH-Wert wie die Probelösung ist und mit derselben Reagensmenge versetzt war. Es sind im wesentlichen 3 Faktoren, die Fehler verursachen können: 1. Durch Bildung der Metall-DDTC-Verbindung wird Reagens verbraucht, wodurch die Blindlösung gegenüber der Probe einen zu hohen Reagensgehalt bekommt. 2. Geringe Unterschiede im pH-Wert von Probe- und Blindlösung haben einen

nennenswerten Einfluß auf die Menge des extrahierten DDTC. 3. Die Zersetzung des Reagenses kann, vor allem bei p_H -Werten unterhalb von 6 im Zeitpunkte der Extraktion in Probe- und Blindlösung nicht gleich weit fortgeschritten sein.

Zusammenfassung.

Die Zersetzung des DDTC verläuft bei konstanter Wasserstoff-Ionenkonzentration nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist der H-Ionenkonzentration direkt proportional. Bei p_H -Werten oberhalb etwa 6 sind Störungen beim analytischen Arbeiten durch die Zersetzlichkeit des Reagenses nicht mehr zu erwarten.

Die Verteilung des DDTC zwischen wäßriger Phase und CCl_4 ist p_H -abhängig. Der Anteil der extrahierten Reagensmenge nimmt mit steigendem p_H -Wert ab und ist oberhalb etwa p_H 8,5 vernachlässigbar klein. Das Verteilungsverhältnis DDTC im CCl_4 :DDTC in der wäßrigen Phase ist der H-Ionenkonzentration direkt proportional.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. GEILMANN für Anregungen und sein dauerndes förderndes Interesse, Herrn Prof. Dr. F. STRASSMANN für die Bereitstellung von Geräten und Institutsmitteln.

Literatur.

¹ BODE, H.: Diese Z., erscheint demnächst. — ² ČERNICHOV, JU. A., u. B. M. DOBKINA: *Zawodskaja Laborat. (Betriebslab.)* **15**, 1143 (1949); siehe auch diese Z. **132**, 282 (1951). — ³ COULSON, E. J.: *J. Assoc. off. agric. Chemists* **20**, 178 (1937). — ⁴ GLEU, K., u. R. SCHWAB: *Angew. Chem.* **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — ⁵ MARTENS, R. J., u. R. E. GITHENS: *Analyt. Chemistry* **24**, 991 (1952); vgl. diese Z. **139**, 62 (1953). — ⁶ MARTIN, A. E.: *Analyt. Chemistry* **25**, 1260 (1953). — ⁷ MARTIN, A. E.: *Analyt. Chemistry* **25**, 1853 (1953). — ⁸ SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, S. 224. Interscience Publ. Inc., New York 1944. — ⁹ VENTURA, S., u. J. C. WHITE: *Analyst (London)* **79**, 39 (1954).

Dr. HELMUT BODE, Hannover, Wunstorfer Straße 76.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Szeged (Ungarn).

Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxy Schwefelsäure (CAROSCHER Säure) und Peroxydischwefelsäure nebeneinander.

Vorläufige Mitteilung.

Von

L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOŠI.

(Eingegangen am 22. April 1954.)

Es ist bekannt, daß die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mittels einer oxydierenden Meßlösung, z. B. Kaliumpermanganat in Anwesenheit von Peroxy Schwefelsäure und Peroxydischwefelsäure keine genauen