

BODE u. NIKOLOVSKI: Untersuchungen über substituierte Dithiocarbamidate. X 49

Chem. **5**, 87 (1957). — [27] MOORE, F. L.: Anal. Chem. **28**, 997 (1956); vgl. diese Z. **155**, 367 (1957). — [28] MOORE, F. L.: Anal. Chem. **30**, 908 (1958); vgl. diese Z. **166**, 142 (1954). — [29] MOORE, F. L.: Anal. Chem. **32**, 1075 (1960); vgl. diese Z. **182**, 214 (1961). — [30] NACHTRIEB, N. H., and R. E. FRYXELL: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3552 (1948). — [31] NACHTRIEB, N. H., and R. E. FRYXELL: J. Am. Chem. Soc. **71**, 4035 (1949). — [32] NELIDOV, I., and R. M. DIAMOND: J. Phys. Chem. **59**, 710 (1955). — [33] POSKANZER, A. M.: Ph. D. Thesis, Mass. Inst. Technol. 1957. — [34] RAIS, J., S. PODEŠVA, and M. KYRŠ: Anal. Chim. Acta **36**, 90 (1966). — [35] RUDENKO, N. P., u. J. STARÝ: Radiochimiya **1**, 52 (1959). — [36] SCHERFF, H. L., u. G. HERRMANN: Radiochim. Acta **6**, 53 (1966). — [37] STARIK, J. JĚ.: Grundlagen der Radiochemie, 1. Aufl., S. 85. Berlin: Akademie-Verlag 1963. — [38] STARÝ, J.: Anal. Chim. Acta **28**, 132 (1963); vgl. diese Z. **206**, 289 (1964). — [39] TROICKI, K. V.: Ž. Anal. Chim. **12**, 349 (1957); vgl. diese Z. **161**, 124 (1958). — [40] WILLIAMS, J. F., R. E. THIERS, and J. H. YOE: In: J. H. YOE and H. J. KOCH: Trace Analysis, 1. Aufl. New York 1957. — [41] WOOLLEY, J. F.: Analyst **83**, 477 (1958); vgl. diese Z. **169**, 217 (1959). — [42] YOUNG, R. S., and A. J. HALL: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 264 (1946); vgl. diese Z. **128**, 346 (1948).

Prof. Dr. R. BOCK
 Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
 der Universität
 65 Mainz, Joh. Joachim Becher-Weg

Untersuchungen über substituierte Dithiocarbamidate

X. Mitteilung*

Photometrische Titration von Quecksilber mit α -Carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidsäure**

HELMUT BODE und ALEKSANDER NIKOLOVSKI

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Hannover

Eingegangen am 9. November 1966

Summary. A method is described for the photometric titration of Hg^{2+} using α -carboxy-N,N-cyclotetramethylenedithiocarbamidate (PDTC). During the titration the three complexes $\text{Hg}(\text{PDTC})$, $\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4$ and $\text{Hg}(\text{PDTC})_2$ are formed one after another. As the absorptivity of $\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4$ at any wavelength from 280 nm to 420 nm is much higher than that of the two other complexes, it is possible to locate the end-point merely by measuring the absorptivity during the titration. No special indicator is necessary. The absorptivity of $\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4$ increases with decreasing wavelength. Thus, by choosing the suitable wavelengths it is possible to titrate Hg quantities which differ by the factor 1000, using the same apparatus.

* Herrn Prof. Dr. F. STRASSMANN zum 65. Geburtstag gewidmet.

** IX. Mitteilung: diese Z. **190**, 48 (1962).

1. Aufgabenstellung

Substituierte Dithiocarbamidsäuren¹ sind bereits früher zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers verwendet worden. WICKBOLD [9] verwendete Na-Diäthyl-DTC, durch dessen Zusatz aus Hg-Lösungen farbloses, schwerlösliches $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$ ausgefällt wird. Den Endpunkt indizierte er dadurch, daß er der zu titrierenden Lösung eine kleine Menge einer Cu-Salz-Lösung zugab. Da $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$ schwerer löslich ist als das intensiv gelbbraun gefärbte $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$, fällt letzteres erst nach Zugabe einer dem vorhandenen Hg äquivalenten Menge an Na-DDTC aus und zeigt durch das Auftreten einer Gelbfärbung den Titrationsendpunkt an. Bei kleineren Hg-Mengen ist dieser trotz einer gewissen Erschwerung durch das suspendierte $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$ gut zu erkennen. Eine schärfere Anzeige des Titrationsendpunktes erzielt man, wenn man nach einem anderen Vorschlag des gleichen Autors [9] bei der Titration als zweite Phase CHCl_3 zusetzt und nach jedem Zusatz an Maßflüssigkeit durchschüttelt, um das gebildete $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$ zu extrahieren. ŠEDIVEC [8] arbeitete ebenfalls mit NaDDTC und Cu-Salz-Zusatz zur Indikation, vermied aber das Ausfallen eines Niederschlages dadurch, daß er der wäßrigen Phase mindestens das gleiche Volumen Pyridin zusetzte. FRITZ u. SUTTON [7] versuchten, dadurch eine bessere Löslichkeit des $\text{Hg}(\text{DTC})_2$ zu erreichen, daß sie anstelle des DDTC das Diäthanol-DTC als Reagens verwendeten, doch ist der löslichkeitssteigernde Effekt der beiden —OH-Gruppen nicht sehr groß, weswegen sie die Titration in einer Lösung durchführten, welche 30 Vol-% Aceton enthielt.

Obwohl diese Verfahren durchaus praktikabel sind, wäre es zweifellos angenehmer, wenn man einen Titranten verwenden könnte, dessen Hg-Komplexe in Wasser leicht löslich sind, so daß man auf den Zusatz eines organischen Lösungsmittels als zweite Phase (z. B. Chloroform) oder als Lösungsvermittler (z. B. Pyridin) verzichten kann.

In einer früheren Arbeit [6] wurde die Darstellung einiger disubstituierter DTCH beschrieben, deren Metallkomplexe in Wasser gut löslich sind, und einiges über Eigenschaften dieser Verbindungen mitgeteilt. Von diesen Verbindungen zeichnete sich die PDTC durch besonders gute Beständigkeit gegen den allgemein bei DTCH zu beobachtenden zersetzenden Einfluß der H^+ -Ionen aus. Wir versuchten deshalb, diese Verbindung zur maßanalytischen Bestimmung des Hg zu verwenden.

2. Reagentien und Apparaturen

PDTC-Maßlösung. Sie kann entweder aus CaPDTC, dessen Darstellung früher beschrieben wurde [6], durch Umsetzen mit Na_2CO_3 -Lösung in geringem Über-

¹ Zur Abkürzung werden im folgenden verwendet: DTCH = Dithiocarbamidsäure, DTC = Anion der Dithiocarbamidsäure oder auch Dithiocarbamidat, PDTCH = α -Carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidsäure, PDTC = α -Carboxy-N,N-cyclotetramethylenlenthithiocarbamidat.

schoß hergestellt werden, oder durch Auflösen von K_2 PDTC in Wasser, dem man zur Verbesserung der Haltbarkeit des PDTC etwa 50 mg Na_2CO_3 /100 ml Lösung zusetzt.

Zur Bereitung einer $\sim 0,02$ m PDTC-Maßlösung löst man 5,4 g K_2 PDTC zu 1 l (Mol-Gew. von K_2 PDTC: 267,44). Die Ermittlung des Faktors der Lösung geschieht durch photometrische Titration gegen eine Hg-Lösung bekannten Gehaltes nach der Vorschrift, wie sie später für die Bestimmung des Hg gegeben wird. Die Einstellung kann auch durch photometrische Titration einer Co-Salzlösung bekannten Gehaltes bei pH 4,6 und 650 nm geschehen; maximale Extinktion ist hier erreicht, wenn je 1 Mol Co 3 Mole PDTC zugegeben wurden.

Darstellung von K_2 PDTC: 10 g Pyrrolidin-2-carbonsäure(l-Prolin) und 12 g KOH werden in 60 ml Methanol gelöst. Dazu gibt man 140 ml Aceton. Dann läßt man im Laufe von 2 Std bei Zimmertemperatur unter Rühren eine Lösung von 6,6 g Schwefelkohlenstoff in 30 ml Aceton hinzutropfen und setzt das Rühren eine weitere Stunde fort. Den ausgefallenen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn 2 mal mit Isobutanol und 3 mal mit Aceton. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wenig Methanol, fällt es daraus durch Zusatz von Isobutanol, wäscht mit Isobutanol und trocknet im Vakuumexsiccator. Das K_2 PDTC (Di-Kaliumsalz der α -Carboxy-N,N-dithiocarbamidsäure) wird so in größerer Reinheit (Wirkungswert $\geq 99,3\%$ des aus Einwaage und Formelgewicht errechneten Wertes) erhalten als die nach der früher gegebenen Vorschrift dargestellte Ca-Verbindung. K_2 PDTC ist hygroskopisch und zersetzt sich beim Liegen im feuchten Zustand. Bei trockener Aufbewahrung war nach 1 Jahr keine Zersetzung feststellbar.

Metallsalzlösungen. $Hg(NO_3)_2$ - bzw. $HgCl_2$ -Lösungen in 0,02 n salpetersauren bzw. salzsauren Lösungen wurden durch Auflösen von HgO in der berechneten Menge Salpetersäure bzw. Salzsäure und Auffüllen mit Wasser zum geforderten Volumen hergestellt. Der Hg-Gehalt der Lösungen wurde aus der jeweils eingewogenen HgO-Menge berechnet. Er betrug 1–3 mg Hg/ml. Die für die einzelnen Versuche eingesetzten Hg-Mengen wurden entweder mit Vollpipetten, oder mit der Wägebürette abgemessen.

Hinsichtlich der Herstellung der sonst genannten Metallsalzlösungen kann auf eine frühere Arbeit verwiesen werden [4].

Pufferlösungen. Acetatpuffer, 0,1 m und 0,02 m pH 4,6 und 5,0. Formiatpuffer 0,1 m pH 3,6.

Spektralphotometer. Zeiss PMQ II.

Registrierendes Spektralphotometer. Zeiss RPQ 20 A.

Küvette für photometrische Titration. Sonderanfertigung passend für Zeiss PMQ II. Über die Bauart der Küvette soll in einer Kurzmitteilung gesondert berichtet werden.

3. Maßanalytische Bestimmung des Hg mit visueller Indikation des Äquivalenzpunktes

Abgemessene Mengen der Hg-Salzlösungen, die etwa 10 mg Hg enthielten, wurden nach Zusatz von 10 ml Pufferlösung und etwas $CuSO_4$ -Lösung, die etwa 100 μ g Cu enthielt, mit Wasser auf ein Volumen von etwa 50 ml gebracht und mit 0,02 m PDTC-Lösung titriert. Bei Lösungen, die mit Puffer von pH 4,6 oder 5,0 versetzt worden waren, oder denen etwas Ammoniumacetat anstelle der Pufferlösung zugesetzt worden war, wurde nach Zusatz eines dem vorhandenen Hg äquivalenten Volumens an PDTC-Lösung (2 Mole PDTC je 1 Mol Hg) ein Farbumschlag nach grün

beobachtet. Bei weiterem Zusatz von PDTC wird die zunächst rein grüne Farbe gelbstichig, um schließlich in ein reines Gelbbraun überzugehen.

Dies zwischenzeitliche Auftreten einer Grünfärbung, das von dem für die Verwendung von DDTC als Maßflüssigkeit beschriebenen [9], abweicht, hat seine Ursache darin, daß zunächst nur 1 PDTC als Ligand an das Cu-Ion angelagert wird. Dieser 1:1-Komplex ist grün gefärbt (Absorptionsmaximum bei 380 nm). Er wird bei weiterem Zusatz an Maßflüssigkeit unter Anlagerung eines zweiten PDTC zunehmend in den 1:2-Komplex des Cu mit PDTC übergeführt, der, wie alle 1:2-Komplexe des Cu mit substituiertem DTCH gelbbraun gefärbt ist (Absorptionsmaximum 436 nm). Bei Zusatz von DDTC zu wäßrigen Cu-Lösungen wird hingegen der 1:1-Komplex nicht beobachtet. Offenbar ist das $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ als undissoziiertes Molekül in Wasser derart schwer löslich, daß selbst bei einem beträchtlichen Überschuß an Cu, über ein molares Verhältnis $\text{Cu}:\text{DDTC} = 1:1$ hinaus, die mit dem dann gebildeten $[\text{Cu}(\text{DDTC})_1]^+$ im Gleichgewicht stehende, äußerst geringe Konzentration an $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ diese Löslichkeit bereits überschreitet, wodurch schließlich praktisch das gesamte zugesetzte DDTC als gelbbraunes $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ ausfällt bzw. vom CHCl_3 gelöst wird.

Die Indikation des Titrationsendpunktes durch das Auftreten der grünen Farbe des $\text{Cu}(\text{PDTC})_1$ ist nicht sonderlich scharf. Deshalb versuchten wir, die Umsetzung des Hg mit PDTC als photometrische Titration durchzuführen.

4. Photometrische Titration des Quecksilbers

4.1. Die Verwendung der Cu-PDTC-Komplexe als Indicator

Zur Indikation des Titrationsendpunktes bei der photometrischen Titration erschien die Messung der Extinktion des gebildeten $\text{Cu}(\text{PDTC})_1$ oder des $\text{Cu}(\text{PDTC})_2$ nicht besonders günstig zu sein. Weil je nach der Größe der über den Titrationsendpunkt hinaus zugegebenen Menge an Maßflüssigkeit beide Komplexe in unterschiedlichen Verhältnissen nebeneinander vorliegen, ist die Extinktion der Lösung nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes nur dann eine lineare Funktion des Reagenszusatzes, wenn man bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes der Absorptionsspektren beider Verbindungen mißt. Bei dieser Wellenlänge (393 nm) ist aber der molare dek. Extinktionskoeffizient für Cu nur etwa $4000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, d.h. die Titrationskurven, welche man erhält, wenn man die gemessenen Extinktionen als Funktion der zugegebenen Menge an Maßflüssigkeit aufträgt, steigen nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes der Hg-Bestimmung nicht sonderlich steil an, was im Interesse einer genauen Lokalisierung des Titrationsendpunktes erwünscht sein würde. Setzt man aber größere Mengen an Cu hinzu, um den Anstieg der Extinktionswerte nach dem Äquivalenzpunkt bis zu größeren Extinktions-

werten hin zu verfolgen — was natürlich eine genauere Ermittlung des Titrationsendpunktes erlauben würde —, so macht sich ein anderer Effekt störend bemerkbar. Die Stabilitätskonstante des Komplexes $\text{Hg}(\text{PDTC})_2$ ist zwar erheblich größer als diejenige des Komplexes $\text{Cu}(\text{PDTC})_2$, doch wird schon vor dem Zugeben einer dem vorhandenen Hg äquivalenten Menge an Cu kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes eine kleine Menge an Cu-Komplex gebildet. Dieses um so mehr, je größer die zur Indikation zugegebene Cu-Menge ist. Ob dies ausschließlich seinen Grund darin hat, daß die Stabilitätskonstanten der konkurrierenden Komplexe nicht verschieden genug sind oder ob dieser Effekt seine Ursache darin hat, daß die Verdrängung des Cu aus dem an der Eintropfstelle zunächst gebildeten Cu-PDTC-Komplex durch das nur noch in recht geringer Konzentration vorliegende Hg nur recht langsam erfolgt, mag dahingestellt bleiben, wiewohl letzteres aufgrund früher [5] durchgeführter Verdrängungsversuche als wahrscheinlich angesehen werden muß. Auf alle Fälle führt diese Erscheinung dazu, daß die Lokalisierung des Titrationsendpunktes nicht so exakt geschehen kann, wie man es wünschen möchte, denn die Titrationskurve erhält so am Endpunkt anstelle eines scharfen Knicks ein deutlich ausgerundetes Übergangsstück.

4.2. Die Verwendung des Ni-PDTC-Komplexes als Indikator

Ein schärferes Umknicken der photometrischen Titrationskurve im Titrationsendpunkte war zu erwarten, wenn zu dessen Indikation ein Element zugesetzt werden würde, dessen PDTC-Komplexe von geringerer Stabilität sind als die des Cu. Um einen genügend steilen Anstieg der photometrischen Titrationskurve zu erhalten, sollte der zur Indikation des Titrationsendpunktes verwendete M-PDTC-Komplex in einem Wellenlängenbereich, in welchem das $\text{Hg}(\text{PDTC})_2$ nur kleine Extinktionskoeffizienten besitzt, möglichst große Extinktionskoeffizienten haben. Unter Berücksichtigung der bekannten Eigenschaften der M-DDTC-Komplexe [1, 2, 4, 5] kam hierfür in erster Linie das Ni in Frage. In der von Job vorgeschlagenen Weise wurden Versuche zur Ermittlung der Zahl und der Art der zwischen Ni^{2+} und PDTC gebildeten Komplexe angestellt. Hierbei waren die Lösungen durch Ammoniumacetatzusatz auf $\text{pH} \sim 7$ gebracht. Die Gesamtkonzentrationen an Ni bzw. PDTC lagen zwischen 0,0 und $2,3 \cdot 10^{-5}$ m bzw. $2,3 \cdot 10^{-5}$ und 0,0 m. Dabei konnte kein Anzeichen dafür gefunden werden, daß ein anderer Komplex als $\text{Ni}(\text{PDTC})_2$ auftritt. Die Verhältnisse liegen also hier anders als beim Cu und für den hier verfolgten Zweck günstiger, da bei Verwendung von Ni die photometrische Titration bei beliebiger Wellenlänge durchgeführt werden kann, während man bei der Verwendung von Cu auf die Wellenlänge des isosbestischen Punktes angewiesen war.

Versuchsdurchführung. Abgemessene Volumina einer 0,02 n salzsauren HgCl_2 -Lösung, enthaltend bis zu 10,0 mg Hg^{2+} , 2,0 ml einer wäßrigen NiSO_4 -Lösung, enthaltend 200 μg Ni^{2+} und 10,0 ml Acetatpufferlösung (pH 4,6) wurden mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt und in einer Titrationsküvette ($d = 4,0$ cm) mit 0,02 m K_2PDTC -Lösung titriert. Es wurde jeweils die Extinktion bei 400 nm gemessen.

Die so für 10,0 mg Hg erhaltene Titrationskurve ist in Abb.1 wiedergegeben. Man erkennt 3 scharfe Knicke der Kurve. Ein Knickpunkt bei einem Verbrauch von 4,62 ml Maßlösung war erwartet worden, denn dieses Volumen entspricht stöchiometrisch der vorgelegten Hg-Menge,

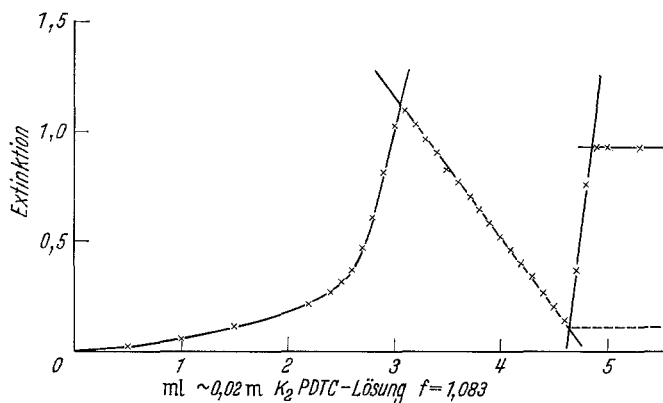


Abb.1. Photometrische Titration von Hg mit PDTC. 10,0 mg Hg als HgCl_2 , pH 4,6; $d = 4,00$ cm, $\lambda = 400$ nm, 200 μg Ni zur Indikation. Anfangsvolumen 50 ml

sofern man annimmt, daß PDTC, welches über das Molverhältnis $\text{Hg}:\text{PDTC} = 1:2$ hinzugegeben wird, mit dem zugesetzten Nickel reagiert. Ebenso entspricht das Auftreten eines Knickpunktes bei einem Zusatz von 4,84 ml Maßlösung der Erwartung; er zeigt an, daß hier alles zugesetzte Ni in $\text{Ni}(\text{PDTC})_2$ übergegangen ist. Unerwartet ist hingegen das Auftreten eines weiteren Knickpunktes bei einem Verbrauch von 3,07 ml Maßlösung. Die Lage dieses Knickes entspricht einem Molverhältnis $\text{Hg}:\text{PDTC} = 1:1,33$. Auffallend war auch das Auftreten so hoher Extinktionen bei der Reaktion zwischen Hg und PDTC, denn die Extinktionskoeffizienten des $\text{Hg}(\text{DDTC})_2$ im Wellenlängenbereich oberhalb etwa 360 nm sind recht gering [1,2]. Da das Ni, wie die Titrationskurve ausweist, erst nach dem Hg mit PDTC reagiert, können die im Verlaufe der Titration auftretenden hohen Extinktionen ihre Ursache nur darin haben, daß ein oder mehrere Komplexe des Hg mit weniger als 2 PDTC als Liganden gebildet werden. Dies ist nicht nur theoretisch interessant, sondern hat auch für das hier untersuchte Titrationsverfahren Bedeutung. Dadurch wird es nämlich möglich, die photometrische Titration des Hg ohne Zusatz eines Indicatormetalles durchzuführen. Die Extinktionen

würden in diesem Falle nach dem Äquivalenzpunkt praktisch konstant bleiben, wie es in Abb. 1 durch die gestrichelte Gerade angedeutet ist.

4.3. Die Komplexe des Hg mit PDTC

Um zu ermitteln, in welchem Molverhältnis Hg und PDTC unter Komplexbildung zusammentreten, wurde das Verfahren der kontinuierlichen Variation des Molverhältnisses, wie es von JOB angegeben wurde, verwendet.

Arbeitsweise. Zu je 5,0 ml Na-Acetatpufferlösung (pH 4,6) wurden wechselnde Mengen 0,02 n salpetersaurer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen und K_2PDTC -Lösungen gegeben. Die Mengen an diesen Lösungen waren so bemessen, daß die Summe der Mole an Hg + PDTC stets $1,0 \cdot 10^{-6}$ war. Dann wurde mit Wasser auf 25,0 ml aufgefüllt. Nach 2stündigem Stehen wurde die Extinktion der Lösungen bei 300 nm in 2,0 cm-Quarzküvetten gegen Pufferlösung gleicher Konzentration gemessen.

Die in Abb. 2 eingezeichneten Meßergebnisse lassen erkennen, daß 3 verschiedene Komplexe zwischen Hg und PDTC gebildet werden, nämlich:

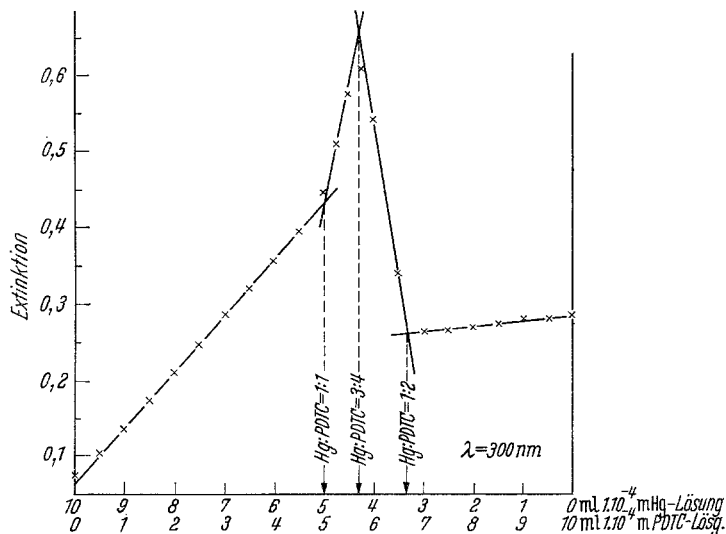


Abb. 2. Job-Kurve für das System Hg-PDTC. Summe der Mole (Hg + PDTC) = $1,0 \cdot 10^{-6}$, Volumen 25,0 ml, pH 4,6, $\lambda = 300$ nm, $d = 2,00$ cm

1. $\text{Hg}(\text{PDTC})$, 2. $\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4$ und 3. $\text{Hg}(\text{PDTC})_2$. Aus potentiometrischen Messungen ließen sich die Stabilitätskonstanten dieser drei Komplexe für Lösungen der Ionenstärke $I = 0,5$ berechnen. Es wurde gefunden für

$$\frac{[\text{Hg}(\text{PDTC})]}{[\text{Hg}][\text{PDTC}]} = 1,8 \cdot 10^{25}$$

$$\frac{[\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4]}{[\text{Hg}]^3 \cdot [\text{PDTC}]^4} = 2,2 \cdot 10^{93}$$

$$\frac{[\text{Hg}(\text{PDTC})_2]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{PDTC}]^2} = 1,6 \cdot 10^{35}$$

(In den vorstehenden Gleichungen sind die Ladungen der Ionen bzw. der Komplexe nicht mitgeschrieben worden.)

Im einzelnen soll hierüber an anderer Stelle berichtet werden [3].

Für die praktische Aufgabe der Titration des Hg mit PDTC interessierte besonders die Änderung des Absorptionsspektrums einer Hg-Lösung bestimmter Konzentration bei zunehmendem Zusatz von PDTC-Maßlösung. Dementsprechend wurden die Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich oberhalb 280 nm für Hg-PDTC-Lösungen mit verschiedenen Gesamt-Hg-Konzentrationen aufgenommen; diese betrug 40, 80, 120, 440, 1000 und 5430 $\mu\text{g Hg}$, jeweils in 50 ml acetatpufferter Lösung vom pH 4,6. Zu diesen Lösungen wurden in jedem Falle unterschiedliche Mengen an PDTC gegeben, so daß die Molverhältnisse zwischen Hg:PDTC = 1:0,1 bis 1:2,2 variiert wurden. In keinem Falle zeigte sich ein Absorptionsmaximum. Bei allen Hg-Konzentrationen aber zeigte diejenige Absorptionskurve im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich die höchsten Extinktionswerte, bei welcher das Molverhältnis der gemessenen Lösung dem Verhältnis Hg:PDTC = 3:4 am nächsten lag.

Wenn die Hg-Konzentration größer als 500 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ war, traten beim Arbeiten mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen gelegentlich, bei wesentlich größeren Hg-Mengen stets Trübungen auf, wenn mittlere PDTC-Mengen zugesetzt worden waren. Diese Trübungen verschwanden bei PDTC-Zusätzen, die dem Molverhältnis Hg:PDTC = 1:2 nahe kamen oder größer waren. In chloridhaltigen Lösungen wurden dagegen keine Trübungen beobachtet, auch wenn 20 mg Hg/50 ml Lösung vorgelegt worden waren.

4.4. Versuche mit anderen Komplexbildnern und anderen Pufferlösungen

Wir versuchten zu klären, ob auch andere disubstituierte Dithiocarbaminsäuren mit Hg einen Komplex der Zusammensetzung $\text{Hg}_3(\text{DTC})_4$ bilden.

In Wasser-Äthanol- und in Wasser-Aceton-Gemischen jeweils in den Volumenverhältnissen 2:1, 1:1, 1:2 und 1:3, die entweder Na-acetatpufferlösung von pH 4,6 oder Ammoniumacetat enthielten, versuchten wir, Hg photometrisch mit wäßrigen Lösungen von NaDDTC bzw. Na-Diäthanol-DTC zu titrieren. Dabei war jeweils 1 mg Hg/50 ml vorgelegt worden. Bei den meisten Versuchen traten Trübungen auf, so daß die Messungen nicht auswertbar waren. Bei denjenigen Versuchen, bei denen die titrierten Lösungen klar blieben, war die Indikation des Titrationsendpunktes nicht sonderlich scharf. Aus dem Verlauf der Titrationskurven ließ sich wohl auf eine nacheinander erfolgende Bildung der Komplexe $\text{Hg}(\text{DTC})_1$ und $\text{Hg}(\text{DTC})_2$ schließen, doch konnte keine Andeutung für das Auftreten eines 3:4-Komplexes gefunden werden.

Man könnte danach entweder annehmen, daß die Bildung eines 3:4-Komplexes dann unterbleibt, wenn nicht in rein wäßrigen Lösungen son-

dern bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel gearbeitet wird, oder aber, daß die Carboxyl-Gruppe des PDTCH an der Bildung des 3:4-Komplexes beteiligt ist.

Versuche zur Titration des Hg mit PDTCH in Gemischen von Wasser mit Aceton machten deutlich, daß die Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels in diesem Zusammenhange nicht ohne Bedeutung ist, denn das Extinktionsmaximum in der Nähe des Molverhältnisses Hg:PDTCH = 3:4 ist dann längst nicht so scharf ausgeprägt wie bei einer Titration unter analogen Verhältnissen in rein wäßriger Lösung, und die Extinktionen im Maximum nehmen mit zunehmendem Acetonzusatz ab. Immerhin liegen aber auch bei einem Mischungsverhältnis Wasser:Aceton = 1:3 die Extinktionswerte bei einem Molverhältnis Hg:PDTCH = 3:4 noch beträchtlich über den Extinktionen beim Molverhältnis 1:2.

Um auch einen Vergleich mit einer Dithiocarbamidsäure durchführen zu können, deren hydrophile Gruppe eine geringere Tendenz zur Komplexbildung als die —COOH-Gruppe hat, stellten wir aus Methyltaurin, CS₂ und KOH das K-Salz der Methyl-2-sulfoäthyl-DTCH her. Die Extinktionskurven photometrischer Titrationsen, die mit 500—1000 µg Hg in jeweils 50 ml mit Na-acetat auf pH 4,6 gepufferter Lösung durchgeführt wurden, unterschieden sich praktisch nicht von solchen Kurven, die unter analogen Bedingungen mit PDTCH als Reagens erhalten worden waren.

Danach ist es zum mindesten fraglich, ob die Carboxylgruppe an der Bildung des 3:4-Komplexes beteiligt ist.

Um zu ermitteln, ob für die Durchführung der Titration die Anwesenheit des Acetat-Ions erforderlich ist, wurde eine bekannte HgCl₂-Menge in einer Lösung, die durch Zusatz von Aluminiumsulfat-Lösung auf pH 4,0 eingestellt war, mit Na-PDTCH-Maßlösung photometrisch titriert. Die erhaltene Titrationskurve unterschied sich praktisch nicht von denen, die in acetatgepufferter Lösung von pH 4,6 unter sonst gleichen Bedingungen erhalten wurden.

4.5. Die Titration des Hg bei verschiedenen pH-Werten

Der p_K -Wert der PDTCH beträgt etwa 3,2. Im Interesse einer möglichst vollständigen Komplexbildung und dementsprechend scharfen Indikation des Äquivalenzpunktes sollte die zur Titration verwendete Säure unter Titrationsbedingungen praktisch vollständig dissoziiert vorliegen. Das ist bei pH 4,6 angenähert der Fall. Titrationsen bei pH 3,6, die in formiatgepufferten Lösungen durchgeführt wurden, zeigten dann auch, daß hier die Indikation weniger scharf ist. Besonders nachteilig wirkt sich zusätzlich aus, daß die Extinktionen nach jedem Reagenszusatz nur zögernd konstanten Werten zustreben, während dies bei pH 4,6 praktisch momentan geschieht.

In wäßrigen, stärker sauren Lösungen zersetzen sich alle Dithiocarbamid-säuren, sofern sie nicht komplex an metallische Kationen gebunden sind, mehr oder weniger rasch. So beträgt die Halbwertszeit für den Zerfall der PDTCH bei pH 3 nur etwa 10 min, während sie bei pH 4,6 über 100 min liegt. Man wird auch deshalb eine Titration in Lösungen mit einem pH-Wert $< 4,6$ vermeiden. Bei pH-Werten zwischen 7 und 8 beträgt die Halbwertszeit für die Zersetzung der PDTCH größenordnungsmäßig 10^5 min. Allein von der Haltbarkeit des Reagenses her sollte man es vorziehen, Titrationsen in diesem pH-Bereich durchzuführen. Versuche, die mit Veronal-Puffern durchgeführt wurden, zeigten, daß dies prinzipiell zwar möglich ist, daß jedoch die Schärfe des Äquivalenzpunktes nicht so gut ist wie bei etwa 4,6–5,0. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Versuche bei pH 4,6 in acetatgepufferter Lösung durchgeführt.

4.6. Titration des Hg mit PDTC bei Anwesenheit anderer Kationen und Anionen

4.6.1. Der Einfluß von Halogenidionen. Wie bereits erwähnt, hatte es sich bei der Titration etwas größerer Hg-Mengen als zweckmäßig erwiesen, der Lösung gewisse Mengen an Chlorid zuzusetzen, da so das Ausfallen einer Trübung verhindert wird. Wir untersuchten deshalb den Einfluß unterschiedlicher Chloridkonzentrationen auf das Verhalten der Lösungen bei der Titration und auf die Form der erhaltenen Titrationskurven.

Versuchsdurchführung. 3,0 mg Hg [als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gelöst], wurden mit 10 ml Acetatpuffer von pH 4,6 (0,02 m), wechselnden Mengen an NaCl und so viel NaClO_4 -Lösung versetzt, daß die Ionenstärke 1,0 betrug. Dann wurde mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und mit PDTC-Lösung titriert, wobei die Extinktionen bei 360 nm gemessen wurden.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb.3 zusammengefaßt. Soweit die Kurven durchgezogen sind, sind sie durch die erhaltenen Meßpunkte gelegt worden; in denjenigen Teilen, in denen sie gestrichelt gezeichnet sind, sind sie mindestens für eine der Titrationsen extrapoliert. Um die Übersicht zu erhalten, sind die einzelnen Meßpunkte nicht eingezeichnet. Die Meßpunkte für alle Titrationsen liegen von einem Verbrauch an Maßflüssigkeit von 11,5 ml an so gut auf der gezeichneten Kurve, daß eine Abweichung, die größer als der Meßfehler wäre, nicht erkennbar ist. Die Schärfe in der Indikation des Titrationsendpunktes durch den Knick bei einem Verbrauch von 15,0 ml ist also für alle hier gemachten NaCl-Zusätze gleich. Ein deutlicher Unterschied in den Titrationskurven macht sich aber im Laufe des ersten Teiles der Titration bemerkbar. Je größer der NaCl-Zusatz wird, um so mehr wird der Knick, der beim Molverhältnis $\text{Hg}:\text{PDTC} = 1:1$ angedeutet ist, abgeflacht und um so stärker steigen am Beginn die Werte der Extinktionen an. Offensichtlich

enthalten die bei Zugabe von PDTC zu chloridhaltigen Hg-Lösungen entstehenden Komplexe neben PDTC auch Cl.

Der Einfluß, den das Bromidion ausübt, ist erwartungsgemäß wesentlich stärker als der des Chlorids. In Abb. 3 ist als Kurve *f* die Titrationskurve eingezeichnet, die man erhält, wenn man anstelle des NaCl soviel Na.Br zusetzt, daß die Lösung daran 0,1 n ist und im übrigen arbeitet,

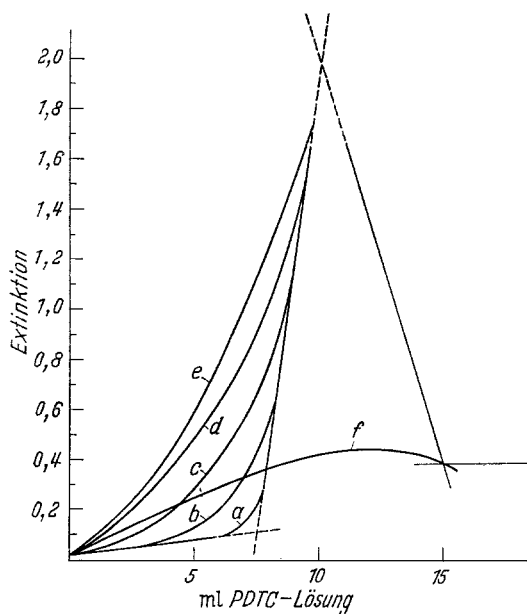


Abb. 3. Titrationskurven für Hg und PDTC ohne Halogenidzusatz, bei Anwesenheit von Chlorid und bei Anwesenheit von Bromid. 3,0 mg Hg als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, pH 4,6. Ionenstärke (durch NaClO_4 -Zusatz) = 1,0; Anfangsvolumen 50 ml; $d = 4,00$ cm; $\lambda = 360$ nm. *a* ohne Halogenidzusatz; *b* 0,00025 m an NaCl; *c* 0,00075 m an NaCl; *d* 0,005 m an NaCl; *e* 0,1 m an NaCl; *f* 0,1 m an Na.Br

wie bei den Versuchen zum Einfluß von Chlorid beschrieben. Wenn die Br^- -Konzentration jedoch nicht wesentlich größer als 0,01 n ist, läßt sich der Endpunkt der Titration beim Molverhältnis $\text{Hg}:\text{PDTC} = 1:2$ einwandfrei erkennen. Jodidionen machen sich allerdings in noch geringerer Konzentration als 0,01 n störend bemerkbar. Sie sollten vermieden werden.

Um Störungen durch Niederschlagsbildung zu vermeiden, wurde bei allen weiteren Titrationsen so viel NaCl zugesetzt, daß die Lösung daran 0,02 n war.

4.6.2. Der Einfluß anderer Ionen. Versuchsdurchführung. 3,0 mg Hg [als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gelöst] wurden mit 10 ml Acetatpuffer (pH 4,6) und 10 ml 1 n NaCl-Lösung versetzt. Nachdem abgewogene Mengen eines Salzes des zu prüfenden Kations oder Anions zugegeben waren, wurde mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und mit PDTC-Maßlösung titriert. Die Extinktionsmessung geschah bei 360 nm.

Folgende Salze wurden in den angegebenen Mengen zugesetzt (in allen Fällen war der Titrationsendpunkt durch einen scharfen Knick beim Molverhältnis Hg:PDTC = 1:2 einwandfrei zu ermitteln, wenn auch in einzelnen Fällen die Werte nahe dem Absorptionsmaximum beim Molverhältnis Hg:PDTC = 3:4 auf bis zu $\frac{2}{3}$ desjenigen Extinktionswertes absanken, bei welchem der Schnittpunkt der durch Extrapolation erhaltenen Kurvenäste lag; falls erforderlich wurde durch Zugeben von NaOH der pH wieder auf 4,6 eingestellt): NaCl (2,9 g); NaClO₄ (6,1 g); Na₂SO₄ (2,3 g); Na₂HPO₄ · 2 H₂O (1,9 g); CaCl₂ (1,4 g); Al₂(SO₄)₃ (1,4 g bei gleichzeitiger Anwesenheit von 2,1 g Weinsäure oder 3,1 g Citronensäure); FeCl₃ (0,15 g bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1,0 g Citronensäure); Pb(NO₃)₂ (0,02 g); As₂O₃ (0,16 g); ZnSO₄ (0,5 g); SeO₂ (0,28 g).

5. Arbeitsvorschrift und Anwendungsbereich

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung, welche Hg als Chlorid oder Nitrat enthalten kann, wird je 50 ml Endvolumen mit 10 ml 1 n NaCl-Lösung und 10 ml 0,1 n Acetatpuffer von pH 4,6 versetzt. Falls Elemente vorhanden sind, welche bei diesem pH-Wert infolge Hydrolyse Niederschläge bilden, kann man bis zu 3 g Citronensäure zugeben. Gegebenenfalls prüft man den pH-Wert und stellt ihn durch Zugeben von NaOH bzw. HCl auf 4,6–5,0 ein. Dann titriert man mit eingestellter K₂PDTC-Lösung². Während der Titration mißt man nach jedem Zusatz an Maßflüssigkeit die Extinktion der Lösung. Dabei steigen die Extinktionswerte so lange an, bis etwa zwei Drittel der bis zum Äquivalenzpunkt erforderlichen Menge an Maßflüssigkeit zugesetzt worden ist. Der Titrationsendpunkt ist dann erreicht, wenn bei weiterem Zusatz an Maßflüssigkeit die Extinktion der Lösung entweder nahezu konstant bleibt, oder aber wieder ansteigt.

Die Wellenlänge, bei welcher die Extinktion verfolgt wird, wählt man je nach der Menge des zu bestimmenden Quecksilbers. Bei einer wirksamen Schichtdicke der Titrationsküvette von 4,0 cm und einem Volumen von 50 ml sind folgende Wellenlängen geeignet:

für	100 µg Hg	300 nm
für	400 µg Hg	325 nm
für	1500 µg Hg	350 nm
für	6000 µg Hg	385 nm
für	20000 µg Hg	415 nm.

Die kleinste von uns unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen titrierte Hg-Menge betrug 20,2 µg ($\lambda = 290$ nm), gefunden wurden 20,9 µg. Die größte von uns titrierte Hg-Menge betrug dagegen 20,0 mg ($\lambda = 420$ nm). Hier war die Lösung in der Nähe des Molverhältnisses Hg:PDTC = 3:4 intensiv gelb gefärbt, am Titrationsende war die Lösung wieder farblos. Die Genauigkeit, mit welcher die Ermittlung des Äquivalenzpunktes bei Milligramm-Mengen an Hg möglich ist, mag aus

² Der Titer der Lösung ist täglich nach dieser Vorschrift gegen bekannte Hg-Mengen einzustellen.

den Kurven, die in Abb. 1 und 3 gezeichnet sind, entnommen werden. Praktisch hängt die Genauigkeit, mit welcher der Titrationsendpunkt ermittelt werden kann, nur von den erreichten Meßgenauigkeiten bei der Volumenablesung und bei der Extinktionsmessung ab.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur photometrischen Titration des Hg^{2+} mit α -Carboxy-N,N-cyclotetramethyldithiocarbamidat (PDTC) beschrieben. Im Laufe der Titration bilden sich nacheinander: $\text{Hg}(\text{PDTC})_1$, $\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4$ und $\text{Hg}(\text{PDTC})_2$. Da $\text{Hg}_3(\text{PDTC})_4$ bei allen Wellenlängen oberhalb 280 nm das Licht stärker absorbiert als beide anderen Komplexe, ist eine scharfe Indikation des Titrationsendpunktes ohne Zusatz eines besonderen Indicators möglich. Je nach der Wellenlänge, bei welcher gemessen wird, können bei gleicher Versuchsanordnung die Mengen, die titriert werden, um den Faktor 1000 z. B. von 20 μg Hg/50 ml bis zu 20 mg Hg/50 ml geändert werden.

Der eine von uns (A. N.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Sachbeihilfen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

- [1] BODE, H.: diese Z. **143**, 182 (1954); II. Mitt. dieser Reihe. — [2] BODE, H.: diese Z. **144**, 165 (1955); IV. Mitt. dieser Reihe. — [3] BODE, H., u. E. GERDES: demnächst zur Veröffentlichung. — [4] BODE, H., u. F. NEUMANN: diese Z. **172**, 1 (1960); VIII. Mitt. dieser Reihe. — [5] BODE, H., u. K. J. TUSCHE: diese Z. **157**, 414 (1957); VI. Mitt. dieser Reihe. — [6] BODE, H., K. J. TUSCHE u. H. F. WAHRHAUSEN: diese Z. **190**, 48 (1962); IX. Mitt. dieser Reihe. — [7] FRITZ, J. S., and S. A. SUTTON: Anal. Chem. **28**, 1300 (1956); vgl. diese Z. **155**, 357 (1957). — [8] ŠEDIVEC, V.: Chem. Listy **51**, 1471 (1957); vgl. diese Z. **161**, 119 (1958). — [9] WICKBOLD, R.: diese Z. **152**, 262 (1956).

Prof. Dr. HELMUT BODE

Anorgan.-chem. Institut der Technischen Hochschule
3 Hannover, Callinstr. 46