

Man erkennt ohne weiteres, daß sowohl der Ölgehalt wie die Jodzahl des Öles stark abhängig sind von der Herkunft der Saat. Immerhin ist zweifellos, daß für die Mehrzahl der Leindotteröle die Jodzahlen vergleichsweise niedrig liegen, und daß man nur für Öle aus ost- bzw. nordosteuropäischen Saaten mit den von *Boekenooogen* gefundenen höheren Jodzahlwerten zu rechnen hat. Für solche Saat findet der *Shukoffsche* Jodzahlwert 152 bis 153 nunmehr natürlich Bestätigung.

Die jetzt bekannten Kennzahlen von Leindotter verschiedener Herkunft stellen lehrreiche Beispiele für die Theorie *Ivanovs* über die Abhängigkeit der Eigenschaften von Pflanzenölen vom Klima dar. Für Mitteilung weiterer gesicherter Werte wäre ich dankbar.

Zusammenfassung. Ölgehalt von Leindotter-saaten und Jodzahl der daraus gewonnenen Öle hängen stark vom Standort der Pflanzen ab. Russische Leindotter-öle haben Jodzahlen, die den Wert 154 erreichen können.

[A. 58.]

Analytische Untersuchungen

Dithizon als Hilfsmittel zum Nachweis von Schwermetallspuren.

Von Dr. HELLMUT FISCHER, Berlin-Siemensstadt.

(Eingeg. 2. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie, anlässlich der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg am 8. Juni 1933.

Ein für die Spurensuche geeignetes analytisches Nachweisverfahren hat vier wesentliche Bedingungen nach Möglichkeit zu erfüllen: Erstens soll der Nachweis eine möglichst niedrige Erfassungsgrenze besitzen, zweitens soll dabei seine Grenzkonzentration möglichst günstig liegen, d. h. also, die nachzuweisende Spur soll noch in einem möglichst großen Quantum des Lösungsmittels erkennbar sein. Als dritte, besonders wichtige Bedingung ist eine hohe Spezifität zu nennen, welche die ungestörte Ausführung des Nachweises neben den meisten anderen Metallen gestattet. Im Zusammenhang damit steht die vierte Forderung nach einem möglichst günstigen Grenzverhältnis des nachzuweisenden Stoffes zu anderen Elementen, welches also den Nachweis der Spur noch in einer möglichst großen Gewichtsmenge der vorherrschenden Elemente zu führen gestattet. Eine weitgehende Erfüllung dieser letzteren Bedingung erscheint für die Spurensuche besonders angebracht.

Den beiden erstgenannten Anforderungen genügen heute bereits eine größere Anzahl mikrochemischer Nachweisverfahren in gleicher Weise, wie z. B. die Spektralanalyse. Auch für die dritte Bedingung, die Forderung nach Eindeutigkeit des Nachweisverfahrens, lassen sich in der Mikrochemie, besonders unter den Farbreaktionen, eine Anzahl guter Beispiele angeben. Es wird hier allerdings die Tatsache oft zu wenig beachtet, daß man, streng genommen, einen Unterschied zwischen spezifischen Reagenzien und spezifisch einstellbaren Reaktionen machen muß. Die Zahl der spezifischen Reagenzien ist heute noch relativ gering. Eine ganze Reihe an sich vieldeutiger Reaktionen kann jedoch durch gewisse Veränderungen der Ausführungsbedingungen, z. B. durch „Maskierung“ ähnlich reagierender Elemente, spezifisch geleitet werden. Es dürfte daher, wie übrigens schon von anderen Fachgenossen betont wurde, richtiger sein, Angaben über Spezifität künftig überhaupt nur auf die in bestimmter Weise ausgeführte Reaktion, nicht aber auf das Reagens zu beziehen.

In diesem Zusammenhang erscheint es vielleicht angebracht, zu den bisher bestehenden „Bestimmungsstücken“ eines analytischen Nachweises, die sich auf die Empfindlichkeit beziehen, noch einen weiteren, zahlenmäßig erfaßbaren Ausdruck für die Spezifität zuzugesellen, für den ich die Bezeichnung „*Mehrdeutigkeit*“ vorschlagen möchte. Als Maß für die Mehrdeutigkeit eines Nachweises gilt die Zahl der Elemente oder Elementgruppen, die unter den Bedingungen des Nachweises gleichfalls reagieren und den Nachweis stören. Die Nachweisreaktion eines Elementes hat z. B. unter

bestimmten Bedingungen die Mehrdeutigkeit 2, wenn sie unter diesen Bedingungen von zwei weiteren Elementen gegeben und durch diese gestört wird. Die Mehrdeutigkeit 0 würde dann einer Spezialreaktion zukommen. Bei einer geringen Mehrdeutigkeit wird man zweckmäßig hinter die Zahl die Symbole der betreffenden Elemente oder Elementgruppen in Klammern setzen.

Die vierte Voraussetzung für die Eignung eines Nachweises zur Spurensuche, die Nachweisbarkeit der Spur in möglichst großen Mengen anderer Elemente, schien bisher von der Mikrochemie im allgemeinen weniger vollkommen erfüllt zu sein als von der Spektralanalyse. Angesichts der Fortschritte, welche die Technik der spezifischen Reaktionseinstellung in der letzten Zeit gemacht hat, dürften die mikrochemischen Nachweise künftig auch in dieser Beziehung durchaus zu ähnlichen Leistungen wie die physikalischen Verfahren befähigt sein. Daß dies in gewissem Grade schon heute der Fall ist, möchte ich an der Verwendung des Dithizons für die Spurensuche in den folgenden Ausführungen näher erläutern.

Das Dithizon (Diphenyl-thiocarbazon), über dessen analytische Eignung schon früher mehrfach berichtet wurde¹⁾, bildet bekanntlich mit einer großen Zahl von Schwermetallen stark innerkomplexe Verbindungen, deren besondere Kennzeichen völlige Unlöslichkeit in Wasser, hingegen ungewöhnlich leichte Löslichkeit in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. CCl_4 , CS_2 usw., und intensive Färbung dieser Lösungen sind. Für die Zwecke des Nachweises mit kleinsten Substanzmengen können die Reaktionen mit einem oder mehreren Tropfen der zu untersuchenden Lösung und wenigen Tropfen des in CCl_4 mit grüner Farbe gelösten Reagens (2–4 mg/100 cm³) ausgeführt werden. Bei inniger Verteilung der CCl_4 -Schicht in der wäßrigen Schicht schlägt die grüne Farbe in die für das betreffende vorhandene Schwermetall typische Färbung um. Die Ausführung geschieht am besten in kleinen Probirröhrchen (z. B. 5 mm innerer Dmr., etwa 50 mm Länge) mit eingeschliffenem Glasstopfen, in denen man die Reagenslösung mit der wäßrigen Lösung durch kräftiges Durchschütteln in innige Berührung bringt. Man kann die Reaktionen auch auf der Tüpfelplatte ausführen, wobei Reagens und Versuchslösung gut miteinander verrührt werden müssen und der verdunstete Tetrachlorkohlenstoff durch 1–2 Tropfen dieses Lösungsmittels ersetzt wird. Da besonders beim Nach-

¹⁾ H. Fischer, Mikrochemie 8, 325 [1930]; diese Ztschr. 42, 1025 [1929]; Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 4, II, 158 [1926].

weis geringster Spuren längere Durchmischung (z. B. 10–20 Sek.) erforderlich ist, und der Kontakt der beiden Lösungen auf der Tüpfelplatte weniger günstig ist²⁾, gelingen insbesondere Reaktionen nahe der Erfassungsgrenze im Probierröhrchen besser und sind auch in der Färbung deutlicher erkennbar.

Die Erfassungsgrenzen der verschiedenen mit Dithizon ausführbaren Reaktionen liegen zwischen 10^{-7} bis 10^{-8} g; sie gehören damit zu den empfindlichsten Nachweisen der Mikrochemie. In den Grenzkonzentrationen, die beim Tropfennachweis zwischen 1:500 000 und 1:6 000 000 liegen, übertreffen sie die meisten Mikroreaktionen. Berücksichtigt man ferner die auf der Extraktion mit organischen Mitteln beruhende Eigenart der Dithizonverfahren, so wird verständlich, daß man bei Anwendung großer Volumina wäßriger Lösung auf kleine Volumina Reagenslösung die Konzentrationen, in denen ein Metall in wäßriger Lösung nachweisbar ist, noch ganz erheblich verringern kann. Bei Ausführung der Reaktionen in Volumenverhältnissen von z. B. 50:1 oder 100:1 gelingt der Nachweis von einem Teil Metall vielfach sogar in 10 bis 50 Millionen Teilen wäßriger Lösung, bisher unerreichte Verhältnisse, die sich gegebenenfalls noch verbessern lassen. Der Begriff „Grenzkonzentration“ verliert also in diesem Falle seinen Sinn, wenn man ihn nicht auf bestimmte Volumenverhältnisse bezieht.

Wie schon erwähnt wurde, ist zur Eignung einer Nachweisreaktion für die Spurensuche außer genügender Empfindlichkeit auch eine hohe Spezifität erforderlich. Die vielseitige Reaktionsfähigkeit des Dithizons mit einer großen Zahl von Metallen schien anfangs die Gefahr der Vieldeutigkeit in sich zu bergen. Eine solche Befürchtung ist jedoch unbegründet. Die mit Dithizon ausführbaren Nachweise sind ein Schulbeispiel für die schon eingangs aufgeworfene Frage, ob man Reagens oder Reaktion spezifisch nennen soll. Das Dithizon ist zweifellos kein spezifisches Reagens; durch besondere Einstellung der Reaktionsbedingungen gelingt es jedoch, den Nachweis bei einer Reihe von Metallen spezifisch zu führen. Die verschiedenartigen Möglichkeiten, die sich für eine solche spezifische Reaktionseinstellung bieten, seien an einigen Beispielen näher erläutert.

In der folgenden Tabelle (Tab. 1) wird der eingangs erwähnte, zahlenmäßig erfaßbare Begriff der „Mehrdeutigkeit“ bereits praktisch verwendet und durch Zahlenwerte ausgedrückt. Wie man erkennt, gelingt es beim Blei nachweis durch Anwendung von KCN als Maskierungsmittel (in neutraler oder sehr schwach alkalischer Lösung) die Mehrdeutigkeit von 14 auf 2 herabzusetzen und durch vorherige Überführung des Zinns bzw. Thalliums in die höheren Wertigkeitsstufen sogar zu einer Spezialreaktion zu gelangen. Auch beim Kupfer nachweis ergeben sich je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Mehrdeutigkeiten. Führt man ihn in NaOH-alkalischer Lösung aus, so entsteht die bereits früher von mir beschriebene³⁾ gelbbraune Färbung mit der Mehrdeutigkeit 4. In saurer Lösung erhält man eine violette Färbung. Dieser Nachweis besitzt eine außerordentlich niedrige Erfassungsgrenze von 0,008 γ (Grenzkonzentration 1:6 000 000) mit der Mehrdeutigkeit 5. Es stören ihn die Metalle, die edler als Kupfer sind. Durch Verwendung komplexbildender Stoffe, z. B. KSCN oder KJ (10%ige Lösungen, in saurer Lösung)

²⁾ Beim Verdunsten des CCl_4 kann sich wasserunlösliches Dithizon bilden, das sich schwerer umsetzt.

³⁾ H. Fischer, loc. cit.

Tabelle 1.
Mehrdeutigkeit einiger Nachweisverfahren mit Dithizon, bei verschiedener Reaktionseinstellung.

Nachzuweisendes Metall	Reaktionseinstellung	Mehrdeutigkeit
Blei	Neutrale Lösung	14
	KCN-Lösung	2 (Sn, Tl)
	KCN-Lösung, vorh. oxydiert	0
Kupfer	Alkalische Lösung	4 (Ag, Hg, Au, Pt)
	Saure Lösung	5 (Ag, Hg, Au, Pd, Pt)
	Saure Lösung + KCNS	3 (Hg, Au, Pt)
	Saure Lösung + KJ	3 (Au, Pd, Pt)
Silber	Saure Lösung + KCNS + KCN	2 (Hg, Pt)
	Alkalische Lösung	2 (Hg, Au)
	Saure Lösung + Acetat	4 (Hg, Au, Pt, Pd)
Cadmium	Neutrale Lösung	8
	Alkalische Lösung	3 (Hg, Ag, Cu)
	Alkalische Lösung + Hydroxylaminchlorid	1 (Cu)
Quecksilber	Mineralsaure Lösung	3 (Pd, Au, Cu)
	Ameisensaure Lösung	2 (Pd, Au)
	Mineralsaure Lösung + KSCN + KCN	1 (Cu)

kann die Mehrdeutigkeit verringert werden. Sie erreicht den Wert 2 (Pt, Hg) bei Verwendung von gleichen Teilen KCNS und KCN (5%ige Lösungen), ein Nachweis, der sich vornehmlich zur Erkennung von Cu neben Au eignet (Abzug!). Es wird hierbei nur schwach (mit 2%iger H_2SO_4) angesäuert⁴⁾. Praktisch läßt sich also Cu durch verschiedenartige Reaktionseinstellung direkt neben jedem Element außer Pt nachweisen. Beim Silber erhält man in NaOH-alkalischer Lösung die bereits früher beschriebenen violetten Flocken, in saurer, zweckmäßig acetatgepufferter Lösung eine Gelbfärbung. Die Reaktion in alkalischer Lösung ist spezifischer, die weniger eindeutige Reaktion in saurer Lösung dafür noch empfindlicher. Die Rotfärbung, welche Cadmium in neutraler Lösung ergibt, ist keineswegs spezifisch. In NaOH-alkalischer Lösung (0,3 cm³ 50%ige Seignettesalzlösung + 0,4 cm³ 10%ige NaOH-Lösung auf einen Tropfen zu untersuchender Lösung) besitzt diese Reaktion jedoch nur die Mehrdeutigkeit 3. Setzt man Hydroxylaminchlorid (0,25 cm³ 50%ige Lösung + 1 cm³ 10%ige NaOH-Lösung) hinzu, so kann man das Cadmium direkt neben den ausgefällten Edelmetallen nachweisen. Auch beim Quecksilber, das in saurer Lösung eine von Wölbling und Steiger⁵⁾ kürzlich näher untersuchte Orangefärbung ergibt, ist die Mehrdeutigkeit günstig. In ameisensaurer Lösung wird sie neben Cu ausführbar; durch Maskierung mit KSCN + KCN kann sie die Mehrdeutigkeit 1 erlangen.

Auch mit einer hohen Empfindlichkeit und Spezifität allein vermag ein Nachweis noch nicht den besonderen Anforderungen der Spurensuche zu genügen. Hier wird vor allem die Nachweisbarkeit der Spuren neben einem gewaltigen Überschuß anderer Elemente, d. h. also ein besonders günstiges Grenzverhältnis des nachzuweisenden Elementes zu dem im Überschuß vorhandenen Element verlangt. Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind die physikalischen Methoden den mikrochemischen in dieser Beziehung bisher häufig überlegen gewesen. So ist man bei der Mehrzahl der chemischen Nachweismethoden auch heute noch gezwungen, zunächst irgend-

⁴⁾ Das komplexe Goldcyanid ist nur in Gegenwart von wenig Säure genügend beständig; bei stärkerem Ansäuern tritt die Au-Reaktion schon ein.

⁵⁾ H. Wölbling, B. Steiger, diese Ztschr. 46, 279 [1933].

welche Anreicherungsverfahren einzuschalten, sogenannte „Spurenfänger“ anzuwenden, in denen dann erst die angereicherte Spur des gesuchten Elementes nachgewiesen werden kann.

Bei Verwendung der Dithizonverfahren gelingt es wegen der überaus günstigen Grenzverhältnisse in vielen Fällen schon ohne solche Anreicherungsprozesse auszukommen und die Metallspuren direkt neben außerordentlich großen Überschüssen anderer Elemente zu erkennen, wofür im folgenden einige Beispiele gegeben werden. Die praktische Durchführung der in den Tabellen niedergelegten Untersuchungen erfolgte größtenteils gemeinsam mit *G. Leopoldi*. Tabelle 2 enthält die

Tabelle 2.

Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Bleinachweises mit Dithizon (als Tropfennachweis).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Pb im Element
—	0,1	—	—
Zn	0,1	1:11 700	8,6 · 10 ⁻³
Cd	0,1	1:16 000	6,3 · 10 ⁻³
Sb	0,1	1:9 300	1,1 · 10 ⁻²
Sn ⁶⁾	0,1	1:50 000	2 · 10 ⁻³
Bi	2,5	1:400	2,5 · 10 ⁻¹
Ni	0,1	1:16 000	6,3 · 10 ⁻³
Ag	0,2	1:58 000	1,1 · 10 ⁻³
Cu	0,1	1:18 000	5,6 · 10 ⁻³
Au	0,1	1:36 000	2,8 · 10 ⁻³

Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Bleinachweises mit Dithizon neben einer Anzahl anderer Metalle. Die mitgeteilten Zahlen gelten für den Nachweis in einem Tropfen der Versuchslösung. Der Nachweis wird in Gegenwart von KCN (5–10%ige Lösung) als Maskierungsmittel ausgeführt. Die Versuchslösungen müssen vor dem Zusatz des Kaliumcyanids neutralisiert werden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, lassen sich 0,1 bis 0,2 γ Pb in Konzentrationen von größenordnungsmäßig 10⁻³% in anderen Metallen nachweisen. Von besonderer praktischer Bedeutung ist der Nachweis von Blei in Silber und in Gold, worin noch Tausendstelprozente Pb erkennbar sind, ferner der Bleinachweis in Zink, der ebenso z. B. auch im Zinkspritzguß und anderen Zinklegierungen zu führen ist, in denen Pb-Spuren bekanntlich bereits schädlich wirken. Der Pb-Nachweis ist naturgemäß in gleicher Weise auch in organischen Substanzen möglich und kann z. B. in der Gewerbehygiene zur Erkennung von Bleivergiftungen, für Wasseruntersuchungen, biologische Arbeiten usw. verwendet werden. Das Verfahren ist übrigens neuerdings auch zu einer quantitativen colorimetrischen Bestimmungsmethode ausgebildet worden, die sehr schnell und sicher entsprechend geringere Pb-Konzentrationen in anderen Metallen zu ermitteln gestattet⁷⁾.

Tabelle 3 gibt einige Zahlen für die Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Silbernachweises mit Dithizon bei Ausführung als Tropfenreaktion wieder. Silber kann mit Dithizon in zweifacher Weise reagieren; in alkalischer Lösung entstehen violette Flocken der in CCl₄ unlöslichen Silberverbindung, in schwach saurer Lösung schlägt die grüne Farbe des Tetrachlorkohlenstoffes in Gelb um. Die schon früher beschriebene⁸⁾ Reaktion in alkalischer Lösung ist spezifischer, andererseits ist die Reaktion in saurer Lösung

⁶⁾ Durch Abbrauchen mit Br₂/HBr-Gemisch (auf dem Wasserbade zur Trockne) zu Sn(4) oxydiert, das sich gleichzeitig verflüchtigt.

⁷⁾ H. Fischer, G. Leopoldi, Wissenschaftl. Veröff. Siemens-Konzerns 12, I, 52 [1933].

⁸⁾ H. Fischer, Mikrochemie, loc. cit.

Tabelle 3.

Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Silbernachweises mit Dithizon (als Tropfenreaktion).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Ag im Element
—	0,04	—	—
Pb	0,1	1:62 000	1,5 · 10 ⁻³
Zn	0,1	1:74 000	1,5 · 10 ⁻³
Cd	0,1	1:53 000	2 · 10 ⁻³
As	0,08	1:87 500	1,2 · 10 ⁻³
Sb	0,08	1:20 000	5 · 10 ⁻³
Sn(4)	0,06	1:75 000	1,3 · 10 ⁻³
Bi	0,6	1:5 750	1,8 · 10 ⁻²
Co	0,1	1:45 000	2,2 · 10 ⁻³
Ni	0,08	1:50 000	2 · 10 ⁻³
Fe(3)	0,15	1:14 000	7 · 10 ⁻³
Cu ^{*)}	0,9	1:3 300	3 · 10 ⁻²
Pt ^{*)}	0,8	1:2 500	4 · 10 ⁻²
Pd ^{*)}	1,0	1:1 200	8,3 · 10 ⁻²

^{*)} Nachweis in alkalischer Lösung

empfindlicher und weist im allgemeinen günstigere Grenzverhältnisse auf. Die Erfassungsgrenzen der Silbernachweise liegen mit durchschnittlich 0,1 γ ebenso wie die Grenzverhältnisse günstiger als bei anderen bisher bekannten Silbernachweisen. In Kupfer sind Hundertstelprozente, im Blei, wie übrigens in der Mehrzahl der anderen Elemente, noch Tausendstelprozente Silber nachweisbar. Die Silberreaktion läßt sich z. B. auch zur quantitativen Bestimmung von Silberspuren in oligodynamischen Wässern verwenden. Hierüber sowie über den weiteren Ausbau der quantitativen Bestimmung wird in einer späteren Arbeit berichtet werden. Der qualitative Nachweis ist zwar nicht direkt neben Gold ausführbar, doch gelingt bekanntlich eine Abtrennung des Silbers vom Au durch Behandlung der gemeinsam mit einem Reduktionsmittel ausgefällten Metalle mit HNO₃ verhältnismäßig leicht.

Die entsprechenden Angaben für einen Nachweis des Cadmiums sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Wie schon oben erwähnt, reagiert Cd in NaOH-alka-

Tabelle 4.

Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Cadmiumnachweises mit Dithizon (als Tropfenreaktion).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Cd im Element
—	0,01	—	—
Zn	0,8	1:23 700	4 · 10 ⁻³
Pb	0,04	1:135 000	8 · 10 ⁻⁴
As	0,03	1:166 000	6 · 10 ⁻⁴
Sb	0,02	1:90 000	1,1 · 10 ⁻³
Sn	0,04	1:65 000	1,5 · 10 ⁻³
Bi	0,03	1:113 000	9 · 10 ⁻⁴
Ni	0,2	1:5 000	2 · 10 ⁻²
Co	0,4	1:5 000	2 · 10 ⁻²
Fe	0,1	1:20 000	5 · 10 ⁻³
Ag	0,05	1:60 000	1,7 · 10 ⁻³
Hg	0,04	1:90 000	1,1 · 10 ⁻³
Au	0,4	1:5 000	2 · 10 ⁻²

lischer Lösung mit roter Farbe. Für die sehr empfindliche Tropfenreaktion ergeben sich wiederum recht günstige Grenzverhältnisse.

In der Mehrzahl der Fälle lassen sich Mengen von 0,1 γ Cd in Konzentrationen von 10⁻³% in anderen Metallen durch Tropfenreaktion noch nachweisen. In einigen Fällen, z. B. in Gegenwart von Pb, As, Bi, werden sogar Größenordnungen von 10⁻⁴% erreicht. Besonderes praktisches Interesse verdient der Nachweis von Cd im Zn, der noch mit etwa 4 · 10⁻³% gelingt.

Der Nachweis stellt insofern eine Ausnahme dar, als er nicht mit einem Tropfen Versuchslösung, sondern mit etwa 5 bis 6 cm³ Lösung im Schüttelzylinder mit Glasstopfen auszuführen

ist, der 3–4 cm³ 10%ige NaOH-Lösung und 0,5 cm³ 20%ige Seignettesalzlösung zugesetzt werden. Die Volumina der wässerigen und der CCl₄-Lösung sollen sich dabei zweckmäßig wie etwa 5 : 1 verhalten. Beim Schütteln verteilt sich das Dithizon auf die wässerige und die CCl₄-Lösung in der Weise, daß das Cadmium im CCl₄ mit roter Farbe, das Zink in der wässerigen Schicht mit purpurroter Farbe reagiert. Der Dithizonanteil in wässriger Lösung ist um so größer, je größer der Zinküberschuß und das Volumen der wässerigen Lösung ist. Es lassen sich noch ein Teil Cd neben 23 000 Teilen Zn durch die Rotfärbung des Cd im CCl₄ erkennen. Reines Zn allein gibt unter diesen Bedingungen im CCl₄ keine Reaktion.

Als Tropfenreaktion wird der Cd-Nachweis im Probierröhrchen (s. o.) mit einem Tropfen der Versuchslösung unter Zusatz von 0,3 cm³ 50%iger Seignettesalzlösung und etwa 0,3 cm³ 10%iger NaOH-Lösung ausgeführt. Es wird mit 3–4 Tropfen Reagenslösung (etwa 5–6 mg D/100 cm³ CCl₄) geschüttelt. Ni und Co ergeben gelbbraune, das Rot des Cd verdeckende Färbungen, die jedoch in Gegenwart von SnCl₂ verschwinden und der Cd-Färbung Platz machen. Auf einen Tropfen Versuchslösung kommen in diesem Falle 0,2 cm³ 50%ige Seignettesalzlösung, 0,3 cm³ 10%ige Sn-Cl₂-Lösung und etwa 1 cm³ 10%ige NaOH-Lösung. Die Cd-Reaktion ist bei Auftreten einer deutlichen Rotfärbung eindeutig⁹⁾. Zur Ausführung des Nachweises neben Ag und Hg wird die Seignettesalzlösung durch 0,25 cm³ 50%ige Hydroxylaminchloridlösung ersetzt, und der NaOH-Zusatz auf 1,2 cm³ 10%ige NaOH-Lösung erhöht. Das ausgeschiedene Silber oder Quecksilber ballt sich zusammen und schwimmt in der Regel auf der Oberfläche der CCl₄-Schicht, deren Rotfärbung deutlich zu erkennen ist. Neben Au läßt sich Cd ohne Reduktion erkennen, wenn man einen Tropfen der Versuchslösung mit etwa 0,5 cm³ 10%iger NaOH schüttelt (um eine klare Lösung zu erhalten), dann mit 2 cm³ H₂O verdünnt und mit 0,5 cm³ Reagenslösung durchmischt. Die Rotfärbung tritt nach kurzem Schütteln auf; sie ist jedoch in Gegenwart von Au nur kurze Zeit haltbar.

Als weiteres Beispiel sei schließlich in Tabelle 5 noch der Nachweis des Kupfers berücksichtigt. Es wurde schon oben erwähnt, daß der in saurer Lösung durch eine violette Färbung gekennzeichnete Nach-

Tabelle 5.
Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Kupfernachweises mit Dithizon (als Tropfenreaktion).

Gleichzeitig vorh. Elemente	Erfassungsgrenze γ	Grenzverhältnis	Gew.-% Cu im Element
—	0,008	—	—
Ni	0,015	1 : 266 000	4 · 10 ⁻⁴
Co	0,015	1 : 250 000	4 · 10 ⁻⁴
Zn	0,015	1 : 373 000	2,6 · 10 ⁻⁴
Cd ^{*)}	0,05	1 : 144 000	7 · 10 ⁻⁴
Pb ^{*)}	0,05	1 : 246 000	4 · 10 ⁻⁴
Bi	0,08	1 : 21 500	5 · 10 ⁻³
Fe ⁽³⁾	0,04	1 : 12 500	8 · 10 ⁻³
Ag	0,2	1 : 25 000	4 · 10 ⁻³
Hg	0,06	1 : 60 000	1,7 · 10 ⁻³
Au	0,4	1 : 10 000	1 · 10 ⁻³

^{*)} Nachweis in schwach alkalischer Lösung (Seignettesalz-Zusatz).

weis eine außergewöhnliche Empfindlichkeit besitzt. So reagiert bereits das in käuflichem destillierten Wasser häufig vorhandene Kupfer, weshalb man zum Nachweis kleinster Cu-Spuren von nochmals destilliertem Wasser ausgehen muß. Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen beim Cu-Nachweis sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung besonders günstige Grenzverhältnisse vor. So sind im Zn noch 0,015 γ Cu in der geringen Konzentration von 2,6 · 10⁻⁴% nachweisbar. Fast ebenso niedrig liegen die noch erkennbaren Cu-Konzentrationen in den Metallen Ni, Co, Pb und Cd. In den meisten anderen Metallen sind noch Tausendstelprozente Cu nachweisbar.

⁹⁾ Eine kaum merkliche Rosafärbung kann u. U. von Ni oder Co herrühren.

Der Nachweis von Cu neben Ag erfolgt in Gegenwart von KSCN in schwach saurer Lösung. Hierbei reagiert das Kupfer in einwertiger Form mit rotbrauner Farbe, während das Silber keine Reaktion zeigt. Man setzt zu einem Tropfen Versuchslösung einen Tropfen verdünnte H₂SO₄-Lösung (5–10%ig) sowie 10%ige KSCN-Lösung, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und schüttelt mit 2–3 Tropfen Reagenslösung (2–3 mg D/100 cm³) durch. In Gegenwart von Quecksilber führt man den Cu-Nachweis unter Zusatz von etwa 0,2 cm³ 10%iger KJ-Lösung aus, wobei die violette Cu-Reaktion ohne Störung durch Hg gegeben wird. Gold, Palladium und auch Silber lassen sich durch Anwendung einer Mischung von KCNS und KCN in schwach saurer Lösung maskieren, wobei Cu violett reagiert (auf 0,05 cm³ Versuchslösung je 0,3 cm³ 5%ige KCN- bzw. KCNS-Lösung, neutralisiert mit verdünnter NH₃-Lösung und bis zur schwach sauren Reaktion mit 2%iger H₂SO₄-Lösung angesäuert; geschüttelt mit 2–3 Tropfen Reagenslösung). In Gegenwart großer Fe⁽³⁾-Mengen wird der Cu-Nachweis in saurer Lösung insofern etwas beeinflusst, als unter Gelbfärbung eine teilweise Oxydation des Dithizons eintritt. Die violetten bis roten Mischfarben zeigen jedoch das Kupfer noch deutlich an.

Allgemein ist zum Cu-Nachweis in saurer Lösung zu bemerken, daß die Umsetzung mit der Reagenslösung, insbesondere nahe der Erfassungsgrenze, langsamer erfolgt als in alkalischer Lösung, so daß u. U. etwas längere Zeit geschüttelt werden muß (10–30 Sek.).

Die violette Cu-Reaktion läßt sich übrigens auch zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung verwenden, über die vor kurzem berichtet wurde¹⁰⁾. Das Kupfer ist nach diesem Verfahren noch in Konzentrationen von 10⁻³% in anderen Metallen quantitativ bestimmbar. Angesichts der überaus niedrigen Erfassungsgrenze der Reaktion wird es verständlich, daß z. B. schon geringste Korrosionserscheinungen an Kupfer und Kupferlegierungen in Berührung mit Gebrauchswässern usw. mit Dithizon durch Ermittlung der in Lösung gegangenen minimalen Cu-Spuren erkannt und messend verfolgt werden können.

Die bisher mitgeteilten Zahlenangaben bezogen sich, wie schon erwähnt, auf die Ausführung der Nachweise als Tropfenreaktionen, welche immer dann am Platze sind, wenn von dem zu untersuchenden Material nur sehr wenig für die Analyse zur Verfügung steht. Sind jedoch größere Substanzmengen in gelöster Form vorhanden, so kann man zum Nachweis noch wesentlich geringerer Konzentrationen die bei Anwendung der Dithizonverfahren gegebene gleichzeitige Extraktionsmöglichkeit ausnutzen. Führt man die Reaktionen unter Anwendung möglichst großer Volumina konzentrierter Versuchslösungen und möglichst kleiner Volumina Reagenslösungen durch, so gelingt es durch „extraktive Anreicherung“, Metallspuren in extrem niedrigen Konzentrationen nachzuweisen. In der folgenden Tabelle 6 werden hierzu einige Beispiele gegeben. Es gelingt noch, Metallmengen von 1–3 γ in einem millionenfachen Überschuß

Tabelle 6.
Erhöhung der Grenzverhältnisse durch „extraktive Anreicherung“ bei der Spurensuche mit Dithizon.

Nachzuweisendes Element γ	Im Überschuß vorh. Element mg	Verhältnis der Elemente	Gew.-% nachgewiesenes Element
Cu : 1,0	Zn : 1 695	1 : 1 695 000	6 · 10 ⁻⁵
Cu : 2,0	Ni : 4 180	1 : 2 090 000	5 · 10 ⁻⁵
Cu : 1,5	Al : 1 200	1 : 800 000	1,2 · 10 ⁻⁴
Cd : 2,0	Pb : 3 240	1 : 1 620 000	6 · 10 ⁻⁵
Ag : 3,0	Pb : 5 400	1 : 1 800 000	5,5 · 10 ⁻⁵
Pb : 3,0	Ag : 3 170	1 : 1 057 000	9,9 · 10 ⁻⁵

¹⁰⁾ H. Fischer, G. Leopoldi, loc. cit.

an anderen Metallen nachzuweisen. Das Prinzip der „extraktiven Anreicherung“ läßt sich naturgemäß auch auf eine große Zahl anderer Fälle praktischer Anwendung der Dithizonreaktionen ausdehnen. Es wäre allgemeiner analytischer Anwendung fähig, wenn es eine genügende Anzahl Reaktionen gäbe, bei denen die Verteilung der gelösten Substanz ähnlich günstig nach der Seite des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels verschoben wäre, wie dies bei den Dithizonreaktionen in einzigartiger Weise der Fall ist.

Es soll zum Schluß noch kurz auf eventuelle Störungen der Dithizonreaktionen durch Oxydationsmittel, sowie ganz allgemein auf die zweckmäßigste Art der Ausführung der Nachweise eingegangen werden.

Als Abkömmling des Phenylhydrazins ist Dithizon naturgemäß leicht oxydierbar. Bei innigem Kontakt der grünen Reagenslösung mit einem Oxydationsmittel erhält man je nach Stärke desselben einen Farbumschlag nach Orange bis Gelb. Bei Anwendung einer sehr verdünnten Reagenslösung (z. B. 6 mg D/l) sind schon Spuren der bekannten Oxydationsmittel wirksam, z. B. $K_2Cr_2O_7$, Halogene, HNO_3 , $KMnO_4$ sowie größere Mengen Fe (III). Verdünnte HNO_3 wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Diese Reaktion ist so empfindlich, das Dithizon geradezu als Mittel zum Nachweis von Spuren oxydierender Substanz angesprochen werden kann. Die auftretenden Gelb- bzw. Orangefärbungen könnten u. U. einen nicht vorhandenen Gehalt an Silber oder Quecksilber vortäuschen. Muß eine Lösung vor Ausführung der Reaktion oxydiert werden, so ist daher der Überschuß des Oxydationsmittels, z. B. durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, möglichst restlos zu entfernen.

Ist man im Zweifel, ob eine Gelbfärbung von Quecksilber bzw. Silber oder von einer Oxydation herrührt, so führt man die Reaktion mit einem etwas größeren Volumen Reagenslösung (z. B. 0,5 cm³) und entsprechend größeren angewandten Mengen im Stöpselzylinder durch, trennt die gelbe CCl_4 -Lösung im Scheidetrichter ab, wäscht sie mit verd. H_2SO_4 (1%) und mehrmals mit dest. H_2O und schüttelt dann mit 5%iger KCN-Lösg. durch. Handelt es sich um eine Hg- oder Ag-Färbung, so verschwindet die Gelbfärbung sofort, während sie bei Vorliegen des gelben Oxydationsproduktes unverändert bleibt.

Im Hinblick auf die Empfindlichkeit des Dithizons gegen Oxydation ist noch zu bemerken, daß die im Handel erhältlichen Präparate oft bereits durch geringe Mengen des mit gelber Farbe löslichen Oxydationsproduktes verunreinigt sind. Für die Zwecke der quantitativen Bestimmung kann ein gelblicher Ton der Lösung bereits stören. In der kürzlich erschienenen Arbeit über die quantitative Bestimmung von Blei und Kupfer mit Dithizon¹¹⁾ ist für diese Zwecke ein Reinigungsverfahren angegeben. Es sei auf die dort gemachten Angaben verwiesen.

Es ist zweckmäßig, mit nicht allzu verdünnten Dithizonlösungen zu arbeiten, da diese sich wesentlich leichter oxydieren können als stärkere, wobei die entstehenden Gelbfärbungen den Nachweis geringerer Spuren unsicher machen. Es empfiehlt sich, mit der Konzentration der Reagenslösung nicht unter 2 mg D./100 cm³ CCl_4 herunterzugehen.

Eine gereinigte grüne Dithizonlösung in CCl_4 muß sich beim Schütteln mit einer 5%igen KCN-Lösung vollständig entfärben. Eine zurückbleibende schwache Rosafärbung würde auf eine Verunreinigung des KCN durch Pb-Spuren deuten. Bei der entsprechend behandelten Lösung von ungereinigtem Dithizon kann jedoch eine mehr oder minder schwache Gelbfärbung zurückbleiben, die von dem Oxydationsprodukt gegeben wird. Bei qualitativen Untersuchungen stört diese Färbung kaum.

Die Ausführung der Nachweise als Tropfenreaktionen ist bei Vorhandensein geringster Substanzmengen angebracht. Auf die zweckmäßige Verwendung von Probier-

röhrchen wurde schon oben hingewiesen. Selbstverständlich erfordern diese Nachweise peinlichste Sauberkeit. Beim Nachweis geringster Spuren empfiehlt sich die Anwendung von doppelt destilliertem Wasser. Die verwendeten Reagenzien sind vorher mit Dithizon auf störende Verunreinigungen zu prüfen¹²⁾.

Sind von der Versuchslösung mehrere Kubikzentimeter verfügbar, so ist die Durchführung der Reaktion im Reagensglas mit Glasschliffstopfen zur schnellen Information zweifellos am einfachsten. Bei Anwendung von etwa 0,5 cm³ Reagens (2–3 mg D./100 cm³ CCl_4) gelingt in der Regel der Nachweis von Mengen herab bis zu 1 γ Metall. Hat man es mit äußerst geringen Konzentrationen zu tun, so arbeitet man zweckmäßig nach dem Prinzip der extraktiven Anreicherung. Will man die Größenordnung der vorhandenen Metallmengen schätzen, so wendet man die Versuchslösung in verschiedenen Verdünnungsgraden auf ein stets gleichbleibendes Volumen Reagenslösung an und vergleicht die etwa entstehenden Mischfarben mit solchen, die man mit Lösungen bekannten Metallgehaltes erzielt hat. Näheres über eine derartige Verwendung der Mischfarben-Colorimetrie wird im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen über quantitative Dithizonverfahren berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Zur Beurteilung der Spezifität einer Nachweisreaktion wird Einführung des Begriffes „*Mehrdeutigkeit*“ vorgeschlagen, der durch die Zahl entsprechend reagierender und daher störender Elemente ausgedrückt wird. Bei geringer „*Mehrdeutigkeit*“ werden die entsprechenden Elementsymbole in Klammern hinter die Zahl der Mehrdeutigkeit gesetzt.

2. Für die als Beispiele gegebenen Nachweise von Pb, Ag, Cd, Cu mit Dithizon werden genauere Angaben über Erfassungsgrenzen, Grenzkonzentrationen, Mehrdeutigkeit und Grenzverhältnisse gemacht. Die Nachweise übertreffen vor allem in der Empfindlichkeit und in den Grenzverhältnissen zu anderen Elementen die bisher für die Spurensuche verwendeten mikrochemischen Verfahren.

3. Die Dithizon-Reaktionen sind bei Anwendung komplexbildender Stoffe wie KCN, KJ, KCNS usw. spezifisch einstellbar. Einzelne Metalle (z. B. Ag, Cu) reagieren in alkalischen und in sauren Lösungen mit verschiedenen Färbungen.

4. Die in andern Elementen noch nachweisbaren Konzentrationen lassen sich durch Arbeiten in bestimmten Volumenverhältnissen mit Hilfe der „extraktiven Anreicherung“ ganz außergewöhnlich verringern.

5. Die Dithizonnachweise werden durch Gegenwart starker Oxydationsmittel gestört; oxydierende Stoffe sind daher vorher zu entfernen.

Über die analytische Verwendung der Dithizonreaktionen sind weitere systematische Untersuchungen im Gange, über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll.

[A. 59.]

¹²⁾ Man kann die Verunreinigungen gegebenenfalls durch wiederholte Extraktion mit Dithizonlösung vollständig entfernen.

Berichtigung

zur Arbeit: Wölbling und Steiger: „Zur Kenntnis der Dithizonreaktionen“, Angew. Chem. 46, 279 [1933]. Auf Seite 279, rechte Spalte, Zeile 14, und Seite 280, rechte Spalte, Absatz 5, Zeile 2, muß es heißen statt 0,25 0,0025. Ferner: Seite 281, linke Spalte, Absatz 2 muß lauten:

Der Dithizonnachweis von Cd neben Zn läßt sich dadurch führen, daß durch Schwefelwasserstoffbehandlung beider Dithizonverbindungen, nur die Cd-Verbindung, unter Bildung von CdS, zerstört wird.

¹¹⁾ H. Fischer, G. Leopoldi, loc. cit.