

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, daß Dithizon geradezu als Mittel zum Nachweis von Spuren oxydierender Substanz angesprochen werden kann. Die auftretenden Gelb- bzw. orangefarbungen 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 cm<sup>3</sup>) 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 Dithizon<sup>11)</sup> 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 cm<sup>3</sup>  $CCl_4$  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-

<sup>11)</sup> H. Fischer, G. Leopoldi, loc. cit.

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 prüfen<sup>12)</sup>.

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 cm<sup>3</sup> Reagens (2–3 mg D./100 cm<sup>3</sup>  $CCl_4$ ) 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 Nachweireaktion 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.]

<sup>12)</sup> Man kann die Verunreinigungen gegebenenfalls durch wiederholte Extraktion mit Dithizollösung vollständig entfernen.

#### Berichtigung

zur Arbeit: Wölbling und Steiger: „Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen“, 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.