

Tabelle 4. Scheinbare und wahre Aktivität in bezug auf Jodjodkaliumlösung und Vergleich mit einer Standardkohle.

Kohlenmuster	Scheinbare Jodaktivität in % der Ausgangslsg.	Wahre Jodaktivität in % der Ausgangslsg.	Wahre Jodaktivität in % des Standards
Medizinalkohle I . .	28,2	30,9	183,0
Medizinalkohle II . .	31,1	34,5	204
A. Norit Breslau (Standard)	15,6	16,9	100
B. Norit Breslau . .	13,5	14,7	87
Norit R 1,2 Ø . . .	12,2	14,3	85
Norit R 2,5 Ø . . .	9,3	11,2	66
Norit I Holland . . .	17,5	19,2	114
Norit II Holland . . .	15,9	17,8	105
Eponit II 22, XII. . .	15,7	17,5	104
Eponit ES 300/289 . .	14,7	16,2	96
Eponit E 400/297 . .	15,1	17,0	101
Eponit E.G. 250/299 .	14,4	16,1	95
Eponit Ø 18, XII . . .	15,3	17,0	101
Karboraffin			
Werk Hruschau . .	21,7	25,7	152
Karboraffin Breslau .	21,3	24,4	144
Karboraffin I.G. A.G.	22,5	25,6	151
Esbitt Spezial . . .	11,2	13,3	79
Esbitt C.N.U. . . .	9,4	11,9	70
Akt IV Bayer I.G. A.G.	5,1	5,8	34
G-Kohle 1000,			
Werk Hruschau . .	10,7	12,6	74
Lindenkohle, gepulv.			
inaktiv . . . . .	0,8	1,16	6
Brilonit			
Öst. Hiag-Werke . .	24,1	24,9	147

### Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen.

Bemerkungen zu der obigen Arbeit von H. Wöbling und B. Steiger<sup>1)</sup>.

Von Dr. Hellmut Fischer, Berlin-Siemensstadt.

Zu den Ausführungen von Wöbling und Steiger in der obengenannten Arbeit möchte ich mir einige Bemerkungen erlauben:

1. Es wurde nicht erwähnt, daß oxydierende Stoffe mit Dithizonreagens eine der Quecksilberreaktion unter Umständen sehr ähnliche orangefärbung ergeben. Auf die dadurch bedingte Möglichkeit von Täuschungen habe ich in meinem Vortrag auf der diesjährigen Hauptversammlung in Würzburg hingewiesen<sup>2)</sup>. Oxydierende Stoffe sind also möglichst vorher zu entfernen. Es besteht jedoch die Möglichkeit einer nachträglichen Unterscheidung der Hg-Färbung von einer durch Oxydation hervorgerufenen Färbung durch Behandlung der Färbung mit 1%iger KCN-Lösung (vgl. die Angaben in meinem Vortrag<sup>3)</sup>).

2. Die Angabe von Wöbling und Steiger, daß eine Reaktion des Silbers bereits in Gegenwart sehr geringer Säuremengen nicht mehr eintritt, trifft nicht zu. Unter diesen Bedingungen reagiert das Silber zwar nicht mehr unter Ausbildung der violetten Flocken<sup>4)</sup>, es tritt jedoch ein Farbumschlag der grünen Reagenslösung nach Gelb ein, der von mir ebenfalls zum Nachweis von Silberspuren benutzt worden ist<sup>5)</sup>. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilber und Silber tritt zwar die Hg-Reaktion auch neben einem Ag-Überschuss bevorzugt ein, doch ist bei Anwendung sehr verdünnter Reagenslösung eine Verwechslung der beiden Färbungen möglich, so daß z. B. durch die Silberreaktion eine Anwesenheit von Quecksilber vortäuscht werden kann. Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen des Verfassers gelingt es in Zweifelsfällen, in folgender Weise zu entscheiden, ob eine Gelbfärbung von Silber oder Quecksilber herrührt: Man führt die Reaktion mit etwa 0,5 bis 1 cm<sup>3</sup> Reagenslösung im Reagensglas durch, trennt die gelb-

wurde willkürlich ein Norit von mittlerer Aktivität gewählt (Tabelle 4).

### Zusammenfassung.

1. Es wurden eine Reihe von verschiedenen Aktivkohlen des Handels, Entfärbungs- (E), Medizinal- (M), Adsorptions- (A) und Gasmasken- (G) Kohlen der Verbrennung nach Dennstedt unterworfen und auf ihren Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Aschegehalt untersucht und in bezug auf die Aktivierungsmaßnahmen diskutiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Analysenzahlen auf aschefreie Trockenkohle (Reinkohle) umgerechnet.

2. Mit den gleichen Probemustern wurden Entfärbungsversuche an  $\text{J}_{10}$  Jodjodkaliumlösung bei konstantem Volumen (50 cm<sup>3</sup>), aber mit variierenden Kohlenmengen, gleicher Schüttelzeit (10 min) durchgeführt.

3. Die Resultate der Entfärbungsversuche wurden mit der Freundlich'schen  $\lambda$ -Formel in Beziehung gebracht. Dabei wurden für verschiedene Kohleneinwaagen um so größere gesetzmäßige Abweichungen der  $\lambda$ -Werte festgestellt, je höher die Aktivität der Kohle war.

4. Die Entfärbungsversuche wurden weiter auf Grund der Veränderlichkeit der Verteilungskonstanten mit der jeweiligen Kohlenmenge auf eine normalisierte Einwaage 0,1 g durch graphische Ausmessung bezogen und auf diese einfache Weise für den Gebrauch der Praxis ausgewertet.

[A. 43.]

gefärbte CCl<sub>4</sub>-Lösung ab, wäscht sie zweimal mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1%) aus und schüttelt dann mit schwach angesäuert 1%iger Kalium-Rhodanid-Lösung gut durch. Die Gelbfärbung bleibt im Falle des Quecksilbers bestehen, während sie im Falle des Silbers sich sofort in Grün verwandelt. Bei Verwendung dieses Unterscheidungsmittels konnte nachgewiesen werden, daß erst beim Verhältnis Hg : Ag = etwa 1 : 9000 neben der Hg-Reaktion gleichzeitig die Ag-Reaktion auftritt.

3. Im Gegensatz zu den Angaben von W. und St. wurde gefunden, daß Hg auch in saurer Lösung neben Platin nachweisbar ist. Bei Ausführung der Reaktion im Probierröhrchen tritt die orangefärbung des Quecksilbers z. B. noch bei dem etwa 500fachen Platinüberschuss auf.

4. Die erwähnten Autoren geben an, daß durch KCN-Zusatz die Kupferreaktion mit Dithizon nicht genügend maskiert wird. Dies trifft nicht zu, wenn die Reaktion wie vorgeschrieben<sup>6)</sup> in neutraler (oder schwach alkalischer) Lösung ausgeführt und eine ausreichende KCN-Menge verwendet wird. Die Maskierung ist so weitgehend, daß man z. B. noch Hundertstel- bis Tausendstel-Prozente Blei in Kupfer quantitativ (colorimetrisch) mit Dithizon bestimmen kann<sup>7)</sup>.

Wenn Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, wie W. und St. angeben, beim bloßen Schütteln in KCN-Lösung eine rotbraune Färbung annimmt, so ist entweder das verwendete Kaliumcyanid oder das Reagens selbst unrein<sup>8)</sup>.

Bei Anwendung reiner Präparate muß die CCl<sub>4</sub>-Lösung durch KCN entfärbt werden. Da Quecksilber in neutraler (bzw. schwach alkalischer) Lösung ebenso vollständig wie Kupfer durch KCN maskiert wird<sup>9)</sup>, erübrigt sich von vornherein eine Diskussion über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Erhöhung der Spezifität des Quecksilbernachweises. In saurer Lösung tritt die Hg-Färbung bei KCN-Zusatz ebenso auf wie die Cu-Färbung, so daß hier ebenfalls kein Unterschied besteht.

<sup>1)</sup> H. Wöbling u. B. Steiger, diese Ztschr. 46, 279 [1933].

<sup>2)</sup> H. Fischer, diese Ztschr. 46, 442 [1933].

<sup>3)</sup> H. Fischer, loc. cit.

<sup>4)</sup> H. Fischer, Mikrochemie 8, 323 [1930].

<sup>5)</sup> H. Fischer, diese Ztschr., loc. cit.

<sup>6)</sup> H. Fischer, G. Leopoldi, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 12, I, 52 [1933].

<sup>7)</sup> Vgl. H. Fischer, diese Ztschr., loc. cit.

<sup>8)</sup> H. Fischer, G. Leopoldi, loc. cit. H. Fischer, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern, loc. cit.