

Dithizonverfahren in der chemischen Analyse

Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre

Von Dr. phil. HELLMUT FISCHER, Berlin-Siemensstadt

Eingelegt 3. Juli 1937

Im Jahre 1934 ist in dieser Zeitschrift ein zusammenfassender Bericht über die Anwendungsmöglichkeiten der Dithizonverfahren, insbes. in der Mikrochemie, gegeben worden [H. Fischer (20)]¹⁾. Seitdem hat dieses analytisch interessante Arbeitsgebiet in mehr als 50 Veröffentlichungen, in denen von dieser oder jener der vielen Möglichkeiten des Dithizonverfahrens Gebrauch gemacht wird, wertvolle Förderung und Bereicherung erfahren. Die verhältnismäßig große Zahl der Arbeiten, die mit diesem Gegenstand in Beziehung stehen, zeugt von dem Interesse, welches heute Chemiker, Biologen, Mediziner, Pharmazeuten usw. dem Nachweis und der Bestimmung kleiner Metallmengen mit Dithizon entgegenbringen.

Es dürfte daher an der Zeit sein, einen neuen und nicht unerheblich erweiterten Überblick über die Fortschritte auf diesem Gebiet zu geben. Der folgende Bericht über die wichtigsten Ergebnisse der neueren Untersuchungen soll stellenweise auch durch noch unveröffentlichte eigene Erfahrungen und Versuchsergebnisse ergänzt werden.

Die Dithizonmethoden zur Spurenanalyse bestechen vor allem wegen der Einfachheit ihrer Ausführung. Man bedarf zu ihrer Anwendung keiner komplizierten physikalischen Apparate, sondern kann sie mit den einfachen Hilfsmitteln, die jedem analytischen Laboratorium zur Verfügung stehen, ausführen. Rasche Einarbeitung, auch von Hilfskräften, ist möglich. Die zur Ausführung von Analysen notwendigen Vorarbeiten erfordern meist einen denkbar geringen Zeitaufwand. Daher können die Dithizonverfahren besonders bei der Ausführung von Einzelanalysen z. B. mit den oft erst bei Reihenanalysen genügend wirtschaftlichen spektrographischen oder polarographischen Methoden durchaus erfolgreich in Wettbewerb treten, ohne diesen Verfahren i. allg. an Empfindlichkeit und Genauigkeit nachzustehen.

Das Dithizonreagens in seinen verschiedenen Formen.

Bei Anwendung des Extraktionsverfahrens wird Dithizon in Form einer Lösung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel verwendet. Grundsätzlich ist die Mehrzahl der organischen Lösungsmittel geeignet; auszunehmen sind z. B. die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, welche Dithizon fast nicht lösen. Praktisch wird fast ausschließlich Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform verwendet. Ausschlaggebend für diese Wahl ist, abgesehen davon, daß es sich um fast in jedem Laboratorium vorrätige Stoffe handelt, das hohe spezifische Gewicht. Beide Mittel sind schwerer als Wasser und können im Scheidetrichter nach rascher Entmischung leicht abgetrennt werden, wobei die Extraktion beliebig oft wiederholt werden kann, ohne daß dabei die wäßrige Schicht aus dem Scheidetrichter entfernt werden muß.

Bemerkenswert ist die außergewöhnliche Färbe Kraft des Dithizons in diesen Lösungen. Nach P. A. Clifford u. H. J. Wichmann (52) ergibt ein Teil Dithizon z. B. noch in 40 Millionen Teilen Chloroform eine erkennbare Grünfärbung. In anderen Lösungsmitteln beobachtet man eine ähnliche Wirkung. Die Lösungen des

Reagens zeigen bekanntlich die Erscheinung des Dichroismus, d. h. von einer bestimmten Konzentration an erscheinen sie im durchfallenden Licht rot und im auffallenden Licht grün gefärbt. Verdünntere Lösungen zeigen unabhängig von der Betrachtungsweise grüne Färbung. Für analytische Zwecke verwendet man zweckmäßig die verdünnteren Lösungen, da man Dithizon von rot gefärbten Dithizonaten natürlich viel leichter durch die Grünfärbung unterscheiden kann. Clifford u. Wichmann fanden, daß der Dichroismus oberhalb einer ziemlich scharfen Grenze der Konzentration bzw. Schichtdicke eintritt. Eine Säule Dithizonlösung, die im durchfallenden Licht gerade eben rot gefärbt erscheint, wird durch eine Konstante bestimmt, die gleich dem Produkt aus Schichtdicke (in cm) und Konzentration (in mg/l) ist. In CHCl_3 beträgt die Konstante etwa 380, in CCl_4 etwa 950. Der Dichroismus zeigt sich also in CCl_4 erst bei der etwa 2,5fachen Konzentration oder Dicke der CHCl_3 -Lösung.

Die spektrale Absorption einer Lösung von Dithizon in CCl_4 wurde von H. Fischer u. W. Weyl (28) untersucht. Abbildung 1 gibt die

Extinktionskurve einer Lösung von 1,4 mg Dithizon in $100 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$ im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet wieder. Zum Unterschied von Lösungen der Dithizonate (s. w. unten) ergibt die Lösung des reinen Dithizons in CCl_4 eine Kurve mit zwei Maxima (Kurve a), bei 450 und bei $618 \mu\text{m}$. Kurve b zeigt das Verhalten einer gelben, durch Oxydation des Dithizons erhaltenen Lösung (s. w. unten). Das von Clifford u. Wichmann untersuchte Absorptionspektrum einer Lösung von Dithizon in CHCl_3 weicht bei etwa gleicher Verdünnung praktisch kaum vom Spektrum der Lösung in CCl_4 ab. Mit steigender Dithizonkonzentration erweitern sich die Absorptionsbanden, bis das durchgelassene Licht beim Auftreten des Dichroismus vorwiegend rot ist.

Je nach der Art des organischen Mittels können die Farbtöne der Dithizonlösungen oder der Lösungen ein und desselben Dithizonates mehr oder weniger voneinander abweichen. Kaum merklich sind die Unterschiede, wenn das Lösungsmittel eine unpolare Verbindung mit dem Dipolmoment Null ist, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. In solchem Falle ist eine Feldwirkung zwischen Dithizonmolekülen und Molekülen des Lösungsmittels, welche eine Abweichung im Farbton herbeiführen würde, kaum vorhanden. In Lösungsmitteln von polarem Charakter kann man hingegen gewisse Unterschiede in den Färbungen, oft bereits mit dem Auge, wahrnehmen. Die grüne Lösung von Dithizon in CHCl_3 erscheint bläulicher als die entsprechende Lösung in CCl_4 ; die Lösungen der Dithizonate in CHCl_3 sind oft etwas violettbläuer als die CCl_4 -Lösungen. Stark polare Stoffe, z. B. Nitrobenzol oder Nitromethan, ergeben z. T. ganz abweichende Färbungen; z. B. löst sich Dithizon in Nitromethan mit gelber Farbe, und die Dithizonatlösungen sind mehr oder weniger gelblich gefärbt²⁾.

¹⁾ Eine kurze Übersicht wurde außerdem an anderer Stelle 1936 von W. E. White (51) gegeben.

²⁾ Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen von H. Fischer u. G. Leopoldi.

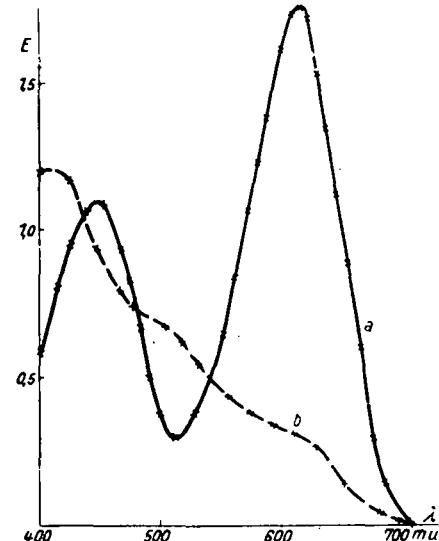


Abb. 1. Absorption des Dithizons (a) und seines Oxydationsproduktes (b) [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

Die Natur des Lösungsmittels beeinflußt natürlich auch die Löslichkeit des Dithizons oder der Dithizonate mehr oder weniger deutlich. In dem unpolaren Tetrachlorkohlenstoff sind Dithizon und manche Dithizonate nur beschränkt löslich, andere sogar unlöslich. Ein noch geringeres Lösevermögen besitzen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Chloroform hingegen vermag bedeutend größere Mengen Dithizon oder Dithizonat als Tetrachlorkohlenstoff aufzunehmen. Noch stärker polare Stoffe, z. B. Nitrobenzol, lösen sogar die in CHCl_3 unlösliche Enolverbindung des Silbers²⁾.

Aus den Unterschieden in der Lösefähigkeit, insbes. von CCl_4 und CHCl_3 , ergibt sich für die Praxis eine Anzahl bemerkenswerter Folgerungen, die teilweise bisher wenig beachtet worden sind. CCl_4 eignet sich z. B. besser als CHCl_3 für die qualitative Analyse, weil es eine größere Mannigfaltigkeit in den Unterscheidungsmöglichkeiten der verschiedenen Dithizonate ergibt. Sie beruhen darauf, daß man mit in CCl_4 gelöstem Reagens neben gefärbten Lösungen auch bei manchen Metallen gefärbte charakteristische Niederschläge erhält, die in Form von Flocken in der meist farblosen oder schwach gefärbten CCl_4 -Phase verteilt sind. Diese Unterschiede fallen bei Verwendung von CHCl_3 weg.

Das größere Lösevermögen des Chloroforms macht sich bei der quantitativen colorimetrischen Bestimmung dadurch bemerkbar, daß z. B. überschüssiges Dithizon mit schwach alkalischen Mitteln viel schwerer aus dem Extrakt ausgewaschen werden kann als bei Verwendung von CCl_4 .

Während z. B. beim Waschen einer Lösung von Dithizon in CCl_4 mit einer wäßrigen Lösung vom pH 8 bereits Dithizon in die wäßrige Phase übergeht, bleibt eine entsprechende Lösung von Dithizon in CHCl_3 beim Waschen mit einer Lösung von pH 9,5 noch unangegriffen. Nach Clifford u. Wichtmann (52) beträgt der

Verteilungskoeffizient $\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{CCl}_4}$ für Dithizon bei einer Verteilung des Reagens zwischen $20 \text{ cm}^3 \text{CHCl}_3$ und 10 cm^3 wäßriger NH_4OH -Lösung (1 Tl. konz. Lsg. + 100 Tl. H_2O) durchschnittlich 1,76 (30%). Bei Anwendung von CCl_4 statt CHCl_3 bei einer Verteilung zwischen $25 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$ und 5 cm^3 der gleichen NH_4OH -Lösung (31%) beträgt der Verteilungskoeffizient hingegen durchschnittlich 41,1. Die wäßrige Phase nimmt also in diesem Falle gegenüber CHCl_3 die etwa 25fache Menge Dithizon auf.

Je nachdem, ob man z. B. bei der colorimetrischen Bestimmung einen Dithizonüberschuß mit einer geringen Menge Waschlösung möglichst vollständig entfernen will, oder ob man umgekehrt, z. B. beim Mischfarbenverfahren (vgl. bei Pb, S. 927, und Bi, S. 928), vermeiden will, daß Dithizon in die wäßrige Phase übergeht, wählt man entweder CCl_4 oder CHCl_3 als Lösungsmittel.

Den ziemlich engen Beständigkeitsbereich mancher Dithizonate (z. B. des Thalliums, Wismuts usw.) in CCl_4 -Lösung kann man bei Anwendung von CHCl_3 u. U. um ein oder mehrere pH in das alkalische Gebiet hinein erweitern. Andererseits kann diese Erweiterung des Bereichs wiederum unerwünscht sein, wenn man z. B. ein anderes Metall im alkalischen Gebiet neben dem Metalldithizonat, dessen Stabilität durch Anwendung von CHCl_3 erhöht wird, bestimmen will. Dies ist z. B. bei der Bestimmung von Cd neben Zn in alkalischer Lösung der Fall. Es ist möglich, Cd z. B. noch neben dem zehntausendfachen Zn-Überschuß quantitativ zu bestimmen, wenn man Tetrachlorkohlenstoff zur Extraktion verwendet [H. Fischer, G. Leopoldi (57)]. Es reagiert in der CCl_4 -Phase im wesentlichen nur Cd, während noch ein gewisser Anteil Zn in der wäßrigen Phase Dithizonat bildet. Bei Verwendung von Chloroform wird hingegen überwiegend Zn-Dithizonat in der CHCl_3 -Phase gebildet, wodurch die Cd-Reaktion verdeckt bzw. unterdrückt wird.

In den meisten Fällen, wo CHCl_3 keine Vorteile vor CCl_4 bietet, wird man i. allg. CCl_4 bevorzugen, weil es weniger flüchtig ist, ein höheres spezifisches Gewicht besitzt und daher nach der Extraktion sich leichter aus der beim Schütteln bewirkten Emulsion entmischt. Es löst sich außerdem weniger in H_2O als CHCl_3 (etwa 0,08% statt 0,8% beim CHCl_3) und wirkt weniger stark narkotisierend als CHCl_3 . (Ständige Arbeiten mit CCl_4 muß man jedoch ebenfalls unter dem Abzug ausführen).

In Tabelle 1 sind diejenigen häufiger vorkommenden Fälle der analytischen Praxis noch einmal zusammengestellt, in welchen entweder CCl_4 oder CHCl_3 eindeutig von Vorteil ist (mit Pluszeichen versehen).

Tabelle 1.

Verwendung von CCl_4	Verwendung von CHCl_3	Anwendungsgebiet	Vorteile
+		Qualitative Nachweise	Färbungen leichter erkennbar und unterscheidbar.
+		Colorimetris. (Einfärben-) Verfahren	Leichtere Auswaschbarkeit des Dithizonüberschusses.
+	+	Mischfarbenverfahren ¹⁾ (von pH 7 bis 9,5)	Noch kein Übergang von Dithizon in die wäßrige Phase.
+	+	Direkte Titration ²⁾ (von pH 7 bis 9,5)	Noch kein Übergang von Dithizon in die wäßrige Phase.
+		Titration von Ag und (indirekt) anderen Metallen (über Ag)	Keine merkliche HCl-Abspaltung. Raschere Entmischung verglichen mit CHCl_3 .
+		Metalltrennungen in alkalischer Lösung (z. B. Cd/Zn)	Möglichkeiten zu schärferer Trennung.
	+	Abtrennung von Metallmengen über etwa 100 γ	Größeres Lösungsvermögen im Vergleich zu CCl_4 .

¹⁾ Z. B. zur Bestimmung von Pb, vgl. S. 927.

Zur colorimetrischen oder maßanalytischen Bestimmung muß das handelsübliche Dithizon bekanntlich von einem als Verunreinigung beigemengten Oxydationsprodukt gereinigt werden [vgl. S. 921; ferner H. Fischer, G. Leopoldi (9, 18); H. Fischer, G. Leopoldi, H. v. Uslar (27)]. Eine geeignete Vorschrift zur Regeneration von gebrauchtes Dithizon enthaltendem CHCl_3 (oder CCl_4) wurde von D. A. Biddle (53) angegeben.

Fehlermöglichkeiten und ihre Vermeidung.

Drei Umstände können — vornehmlich bei der quantitativen Analyse — den Analysenfehler vergrößern oder die Richtigkeit der Analyse überhaupt in Frage stellen:

1. Störende Verunreinigungen in den Reagenzien und Geräten.
2. Gegenwart adsorbierender Stoffe.
3. Gegenwart oxydierender Stoffe.

Von der Reinheit der Reagenzien überzeugt man sich, soweit möglich, durch eine Reaktion mit Dithizon. Häufig vorkommende Verunreinigungen sind Cu⁺⁺, Zn⁺⁺ und Pb⁺⁺. Bei der Spurenanalyse tut man gut daran, für alle Reaktionen mit Dithizon doppelt destilliertes Wasser und desgleichen CCl_4 bzw. CHCl_3 zu verwenden (Destillationsgeräte aus Jenaer oder Pyrex-Glas). Alle sonst verwendeten Lösungen werden unter Verwendung reinster Chemikalien mit doppelt dest. Wasser angesetzt.

Besonders wichtig ist die Reinheit der schwach alkalischen Waschlösungen, die z. B. bei der colorimetrischen Bestimmung (oder indirekten Titration) zur Entfernung des Dithizonüberschusses verwendet werden. Die in der Waschlösung enthaltenen Schwermetallspuren setzen sich beim Waschen mit dem überschüssigen Dithizon zu Dithizonat um, welches im Extrakt verbleibt. Man beobachtet beim Colorimetrieren störende Änderungen des Farbtöns und kann zu hohe Werte für das zu bestimmende Metall erhalten.

In der schwach ammoniakalischen Waschlösung, die z. B. bei der Bestimmung des Kupfers, Silbers, Quecksilbers usw. verwendet wird, kann ausnahmslos jedes mit Dithizon reagierende Schwermetall stören (vgl. unter Kupfer, S. 922). In der cyanidhaltigen Waschlösung (z. B. bei der Bestimmung des Bleis oder Wismuts), stört eine Verunreinigung durch Pb, Bi, Tl oder Sn (II); in Natronlauge (für die Cd-Bestimmung) hindern die in alkalischer Lösung reagierenden Metalle. Bei der zur Zn-Bestimmung verwendeten Natriumsulfidlösung machen sich Verunreinigungen nicht störend bemerkbar (s. unter Zink).

Ist bei der Prüfung aller dieser Waschlösungen mit Dithizon (in CCl_4) eine bleibende Färbung in der CCl_4 -Schicht wahrzunehmen, so ist die Waschlösung ungeeignet. Allenfalls wäre sie noch für die Bestimmung nicht zu kleiner Metallmengen ($> 20 \gamma$) zuzulassen, wenn es sich nur um eine sehr schwache Färbung (Bruchteile eines Gamma Metall) handelt.

Eine Ammoniaklösung von ausreichender Reinheit kann gegebenenfalls auch durch Destillation erhalten werden. Clifford u. Wichmann (52) destillieren konz. NH_3 -Lösung (Pyrex- oder Jenaer Glas) und fangen das Destillat in eisgekühltem, doppelt dest. Wasser auf. Nach Ermittlung der Dichte des Destillates wird auf die vorgeschriebene Konzentration mit doppelt dest. Wasser verdünnt (Aufbewahrung in Pyrex- oder Jenaer Glas).

Annähernd neutrale wie auch schwach alkalische Lösungen (z. B. KCN -Lösungen) können durch, wenn nötig, mehrfache Extraktion mit Dithizonlösung von störenden Verunreinigungen befreit werden. Für die Reinigung der schwach alkalischen Lösungen empfiehlt es sich, Dithizon gelöst in CHCl_3 zu verwenden.

Flüchtige Säuren, wie HCl , HNO_3 oder Essigsäure, können, falls erforderlich, ebenfalls durch Destillation gereinigt werden. Handelt es sich um die Extraktion der in mineralsauren Lösungen beständigen Dithizonate (des Cu, Ag, Hg, Au, Pd), so genügt meist eine Reinigung der verdünnten Säure durch Extraktion mit Dithizonlösung. Im übrigen enthalten die Säuren, wenn sie mit doppelt dest. Wasser verdünnt werden, meist nur belanglose Spuren von Verunreinigungen.

Sofern die erwähnten Reinigungsmethoden nicht in Betracht kommen, z. B. bei nicht flüchtigen Säuren, stärker alkalischen Lösungen usw., besteht gegebenenfalls Möglichkeit zur Reinigung durch Umkristallisation (aus doppelt dest. Wasser) oder, in saurer Lösung, durch Sulfidfällung. Man scheidet die Schwermetallverunreinigungen gemeinsam mit einigen Milligramm Cu durch Einleiten von H_2S als Sulfide ab, filtriert den Niederschlag ab und verkocht den H_2S -Überschuß sorgfältig.

Welche Mengen an Verunreinigungen man noch zulassen kann, hängt natürlich von der geforderten Genauigkeit ab. Gehalte an störenden Schwermetallen von mehr als insgesamt 1–2 γ in den verwendeten Reagensmengen wird man meist zu vermeiden suchen. Bei der Bestimmung von Spuren (z. B. unter 10 γ) ist es zweckmäßig, parallel zur eigentlichen Analyse eine Blindprobe mit den gleichen Reagensmengen unter auch sonst gleichen Bedingungen anzusetzen und die etwa gefundenen Metallmengen beim Analysenergebnis in Rechnung zu setzen.

Als Gefäßmaterial sollte man möglichst Jenaer Glas oder Pyrexglas verwenden. Nach Clifford u. Wichmann (52) gibt Pyrexglas noch Pb-Spuren ab, die sich z. B. in dest. Wasser bei längerer Aufbewahrung nachweisen lassen. Die Verwendung von Porzellan, z. B. für die Bestimmung von Pb-Spuren, ist wegen der oft schwermetallhaltigen Glasur nicht zu empfehlen. Steinzeug und Steingut sind aus demselben Grunde zu verwerfen, hingegen kann Quarz unbedenklich verwendet werden.

Alle für die Spurenanalyse verwendeten Geräte müssen sorgfältig gereinigt werden. Neue Glasgeräte reinigt man z. B. mit warmer 10%iger Natronlauge, dann mit heißer verd. Salpetersäure und schließlich mit doppelt dest. Wasser. Scheidetrichter werden zweckmäßig unmittelbar vor dem Gebrauch noch einmal mit einer Mischung von verd. NH_3 -Lösung und Dithizonreagens durchgeschüttelt, dann wird mit verd. Salpetersäure und schließlich mit doppelt dest. Wasser nachgespült. Gummi- und Korkstopfen sind zu vermeiden. Am besten werden die Gefäße, soweit nötig, mit eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Als Schmiermittel kann reinste Vaseline oder Glycerin dienen.

Bei der Bestimmung minimaler Metallmengen muß gegebenenfalls auch berücksichtigt werden, daß Papierfilter Schwermetallspuren abgeben können. Man wäscht das Filter vor Gebrauch zweckmäßig mit verd. Salpetersäure und mit doppelt dest. Wasser. Ebenso verfährt man beim Gebrauch von Glasfiltern.

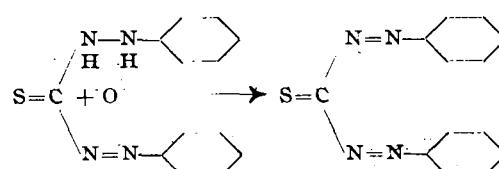
Die zweite, oben erwähnte Fehlerquelle betrifft die Anwesenheit adsorbierender Niederschläge oder Trübungen, welche bei der Extraktion Schwermetallverluste verursachen können. Man sollte daher nur vollständig klare Lösungen verwenden. Die Bildung störender Hydroxydfällungen oder -trübungen kann durch vorherigen Zusatz von Tartrat oder Citrat vermieden werden.

Diese Fehlermöglichkeiten kommen vor allem bei der Untersuchung von biologischem Material in Betracht, wenn z. B. organische Kolloide vorher nicht vollständig

durch Oxydation zerstört wurden, oder wenn sich schwerlösliche Phosphate ausscheiden (vgl. auch S. 931).

Wenn es nicht gelingt, bei der zur Extraktion erforderlichen Reaktionseinstellung (z. B. saure, neutrale oder alkalische Lösung usw.) die Entstehung eines Niederschlags oder einer Trübung zu verhindern, so kann man die Schwermetallspuren häufig zunächst durch Mitfällung an Sulfid (vgl. weiter oben), unter Bedingungen isolieren, die die Bildung von Niederschlägen oder Trübungen nicht zulassen. Man bestimmt dann die Schwermetallmenge nach Abtrennung, Auflösung des Sulfidniederschlags usw.

Die dritte erwähnte Fehlermöglichkeit ergibt sich aus der Anwesenheit oxydierend wirkender Stoffe, welche das Dithizon oder manche Dithizonate teilweise oder ganz zersetzen können [vgl. H. Fischer (8, 20)]. Unter milden Bedingungen der Oxydation kann das Diphenyl-Thiocarbazon in das Diphenyl-Thiocarboazon³⁾ übergehen.



Diese Verbindung besitzt keine Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen mit Metallen mehr. Ihre Entstehung zeigt sich durch eine Gelbfärbung der CCl_4 - oder CHCl_3 -Phase an. Sie ist in organischen Mitteln gut löslich, hingegen löst sie sich nicht in Wasser, Laugen und Säuren. Zum Unterschied von den Gelbfärbungen, welche z. B. Ag und Hg in saurer Lösung in der CCl_4 bzw. CHCl_3 -Phase ergeben, bleibt sie beim Waschen mit KCN -Lösung unverändert [H. Fischer (10)].

Liegen stark wirkende Oxydationsmittel vor, so bleibt die Reaktion nicht beim Carbodiazon stehen, sondern wahrscheinlich wird auch der Schwefel angegriffen und möglicherweise das Molekül in verschiedene Bruchstücke gespalten. Die CCl_4 - bzw. CHCl_3 -Phase wird hierbei entfärbt.

Während man nämlich aus dem Carbodiazon durch Einwirkung geeigneter Reduktionsmittel wieder das Carbazon zurückhalten kann, gelingt dies natürlich nicht mehr, wenn die Oxydation weiter gegangen war.

Zur Rückbildung des Dithizons aus dem Carbodiazon eignen sich z. B. die wässrigen Lösungen folgender Stoffe: Schweflige Säure, Thiosulfate, Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid, Hydroxylaminchlorid (in saurer Lösung) usw.²⁾. Schüttelt man die gelbe Lösung des Carbodiazons in CCl_4 oder CHCl_3 mit diesen Lösungen, so färbt sie sich wieder grün bzw. bei alkalischer Reaktion geht das Dithizon sogleich in die wässrige Phase über, die sich dabei gelb färbt.

In schwach alkalischen Lösungen, insbes. bei Anwesenheit von Alkalicyanid, oxydieren z. B. in nicht zu großen Mengen Ferricyanide, Nitrite, Chromate das im organischen Mittel gelöste Dithizon meist nur zu Carbodiazon. Diese Verbindung entsteht z. B. auch bei der Oxydation von Dithizon durch Fe^{++} in saurer Lösung in Gegenwart von Cu^{++} [E. Stolze (55), vgl. auch unter Kupfer, S. 922]. Carbodiazon ist oft auch als Verunreinigung in käuflichem Dithizon enthalten, aus dem es entfernt werden muß (vgl. S. 920). Ebenso kann es bei der Oxydation von Dithizonlösungen an Luft unter Einwirkung von Licht entstehen. Hingegen wird Dithizon z. B. von salpetriger Säure, Chromsäure, freiem Halogen, Permanganat (in alkalischer und saurer Lösung), Wasserstoffperoxyd (in alkalischer Lösung) so weit zerstört, daß eine Rückbildung in der erwähnten Weise nicht gelingt²⁾.

²⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 212, 316 [1882]; E. Bamberger, R. Padova, E. Ormond, ebenda 446, 260 [1925].

Zuweilen aus anscheinend unerklärlichen Gründen auftretende Oxydationswirkungen (insbes. in CN-haltiger Lösung), lassen sich häufig auf die Anwesenheit von Fe⁺⁺⁺ zurückführen. Bei der Metallanalyse ist auch zu beachten, daß beim Auflösen mancher Metalle und Legierungen in Salpetersäure salpetrige Säure entstehen kann.

Oxydierende Stoffe müssen also möglichst vor Ausführung der Dithizonreaktion entfernt werden. Zur Beseitigung solcher Stoffe kann man z. B. die wäßrige Lösung mit einer ausreichenden Menge Hydroxylaminchlorid versetzen, kurz aufkochen und dann abkühlen lassen. Wird die Extraktion in mehr oder weniger alkalischer Lösung durchgeführt, so kann man an Stelle von Hydroxylaminchlorid auch Thiosulfat verwenden²⁾. Diese Reduktionsmittel kann man selbstverständlich nur anwenden, wenn das zu bestimmende Metall dabei nicht reduziert wird. Salpetrige Säure kann man bekanntlich auch durch Kochen mit Harnstoff (schwermetallfrei!) zerstören.

Nachweis und Bestimmung der einzelnen Elemente mit dem Dithizonverfahren.

Kupfer. Für den qualitativen Nachweis kann sowohl die Keto- als auch die Enolverbindung des Kupfers dienen. Am häufigsten verwendet man den Nachweis mit Hilfe der Ketoverbindung in saurer Lösung (Säure zweckmäßig $n/10$)⁴⁾, der auf einer Violettfärbung der CCl_4 -Phase beruht [H. Fischer (8)]. E.G.⁵⁾ 0,008 γ (Tropfennachweis). Über Spezifität und spezifische Einstellung durch Tarnung vgl. H. Fischer (8, 20). In manchen Fällen kann der Nachweis auch mittels der Enolverbindung (gelbbraune Färbung) in alkalischer Lösung zweckdienlich sein [H. Fischer (6, 4, 3, 1)]. E.G. 0,02 γ (Tropfennachweis). Es stören Ag und Hg in jedem Verhältnis, Au, Co, Cd, Pd erst bei mehr als hundertfachem Überschuss. Grenzkonzentrationen und Grenzverhältnisse können beim Cu wie bei allen Dithizonverfahren je nach dem Umfang der Anwendung des Prinzips der extraktiven Anreicherung [H. Fischer (8, 20)] sehr verschieden sein (z. B. G.K.⁶⁾ bis zu 10^{-8} und G.V.⁷⁾ bis zu 10^{-4}).

Zur quantitativen Cu-Bestimmung wurde ein colorimetrisches Verfahren unter Verwendung der Ketoverbindung von H. Fischer u. G. Leopoldi (9, 18) beschrieben. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde von E. Stolze (55) bestätigt. Er bestimmte Cu-Mengen zwischen etwa 20 und 1 γ. Es lassen sich auch größere Cu-Mengen, z. B. 50 γ, bestimmen. Maximaler Fehler nach Stolze $\pm 0,8\%$ (Leitz-Colorimeter). Analysendauer für eine Cu-Bestimmung etwa 10 bis 15 min.

Die Färbungen halten sich mindestens 2–3 h. Sehr schwache Färbungen können im direkten Sonnenlicht rasch ausbleichen. Man verhindert dies z. B., wenn man den Extrakt vor der colorimetrischen Bestimmung einmal mit verdünnter (1%iger) Schwefelsäure wäscht, die mit SO_2 gesättigt wurde⁷⁾.

R. M. Mehurin (39) fand, daß die Cu-Bestimmung im Bereich von 30–50 γ Cu einwandfreie Werte ergab, während sie jedoch bei Anwesenheit geringerer Cu-Mengen merklich an Genauigkeit einbüßte. Aus seinen Beobachtungen ist zu schließen, daß er mit unreinen Reagenzien gearbeitet hat, denn die CCl_4 -Auszüge waren bei kleineren Cu-Gehalten nicht violett, sondern mehr rötlich gefärbt und ließen sich daher nicht gut mit der Standardlösung vergleichen. Offenbar war die von ihm verwendete Waschlösung durch Schwermetallspuren verunreinigt (vgl. S. 920).

Für das Auswaschen darf möglichst keine Lösung gewählt werden, die stärker alkalisch als pH 11 ist, da sonst bereits eine mehr oder weniger deutliche Umwandlung der Ketoverbindung in die Enolverbindung unter entsprechender Änderung des Farbtones erfolgt. Eine Umwandlung tritt bei Anwendung der vorgeschriebenen Waschlösung (1 Tl. konz. NH_3 -Lsg.: 200 Tl. H_2O) noch nicht ein.

Wie schon von H. Fischer u. G. Leopoldi (9, 18) erwähnt wurde, ist es zweckmäßig, bei der Extraktion den Überschuß

⁴⁾ Bei Anwendung stärkerer Säuren verläuft die Reaktion träge.

⁵⁾ Erfassungsgrenze.

⁶⁾ G.K. = Grenzkonzentration. G.V. = Grenzverhältnis.

⁷⁾ Private Mitteilung von M. C. Schultze, University of Wisconsin, U.S.A., College of Agriculture.

an Dithizon von vornherein gering zu halten, um zur Vermeidung der obigen Fehler die Zahl der Waschoperationen und die Menge der Waschlösung auf ein Minimum zu beschränken.

Mehurin (39) schlägt vor, bei der Bestimmung von Cu-Mengen zwischen etwa 0,5 und 5 γ an Stelle der NH_3 -Lösung eine Lösung von 12 g umkristallisiertem Natrumphosphat und 0,5 g Natriumcarbonat in 200 cm³ dest. Wasser als Waschlösung zu verwenden. Die Lösung wird durch sorgfältiges Schütteln mit einer 0,01%igen Lösung von Dithizon in CCl_4 (etwa $1/4$ des Volumens der wäßrigen Lösung) gereinigt. Nach Abtrennung der Dithizonlösung im Scheide-trichter wird wiederholt mit reinem CCl_4 , dann mit zwei bis drei Portionen Amylalkohol (zur Entfernung von in der wäßrigen Lösung zurückbleibendem Dithizon) und schließlich nochmals mit reinem CCl_4 nachgewaschen. Vor Gebrauch wird die Lösung erneut auf Vorhandensein von Schwermetallspuren mit Dithizon geprüft.

Grundsätzlich läßt sich auch die Enolverbindung für die colorimetrische Cu-Bestimmung verwenden (zweckmäßig in CHCl_3 -Lösung)⁸⁾. Diese Methode ist jedoch weniger empfindlich, da Cu-Mengen unter 10 γ nur ungenau erfaßt werden können.

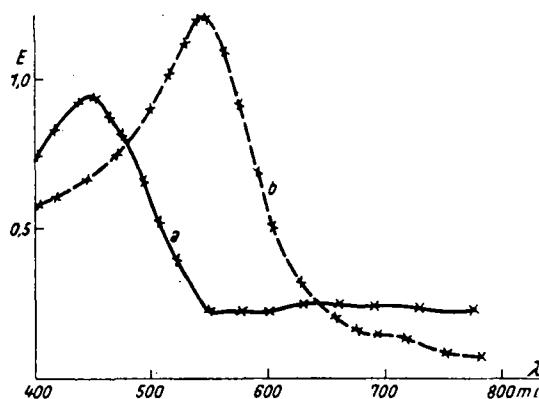


Abb. 2. Absorption der Cu-Dithizonate, a Enol-, b Ketoform [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

Abb. 2 gibt die von H. Fischer u. W. Weyl (28) ermittelten Kurven für die spektrale Absorption der Keto- und der Enolverbindung wieder.

Für eine maßanalytische Bestimmung eignet sich die Cu-Reaktion in saurer Lösung nicht. Einmal verläuft sie gegen Ende der Titration zu träge, so daß zur raschen und vollständigen Extraktion möglichst ein Überschuss gewählt werden muß, und zweitens ist auch der Farbenumschlag von Violett nach Grün nicht besonders scharf [Mehurin (39)]. Hingegen kann man das einfache Prinzip einer Mischfarbenmethode zur raschen Bestimmung sehr kleiner Cu-Mengen (vorzugsweise unter 10 γ) sehr gut verwenden²⁾:

Kupfer wird aus saurer Lösung (etwa pH 3 bis 4) mit einer bestimmten überschüssigen Menge Dithizonreagens (Konzentration z. B. 2 mg Dithizon in 100 cm³ CCl_4) extrahiert. Man erhält im Extrakt je nach dem Verhältnis von Cu-Dithizonat zu freiem Dithizon eine Mischfarbe, die zwischen Violett und Grün liegt. Zu einem gleichen Vol. Reagenslösung gibt man verd. Säure vom gleichen pH wie oben (etwas kleineres Vol. als das Vol. der zu untersuchenden Lösung) und setzt aus einer Mikrobürette portionsweise unter jedesmaligem guten Umschütteln so viel einer Cu-Lösung bekannten Gehaltes hinzu, bis der Farnton der CCl_4 -Schicht mit dem Farnton des entsprechenden CCl_4 -Auszuges der zu untersuchenden Lösung übereinstimmt. Die verbrauchte Cu-Menge ist gleich der gesuchten. Die in Tabelle 2 enthaltenen Ergebnisse²⁾ einiger Bestimmungen sind recht befriedigend.

Tabelle 2.

Angewandt γ Cu	Gefunden γ Cu	Fehler γ
21,4	20,9	-0,5
11,2	10,9	-0,3
8,4	8,4	±0,0
6,7	6,8	±0,1
3,3	3,35	+0,05
1,8	1,83	+0,03
1,33	1,50	+0,17
0,91	0,84	-0,07

Die Cu-Bestimmung in saurer Lösung kann bekanntlich direkt neben den meisten Metallen, außer Ag, Hg, Au, Pd und Pt (II) ausgeführt werden [H. Fischer, G. Leopoldi (9, 18)]. Es sind noch $10^{-3}\%$, manchmal sogar noch $10^{-4}\%$ Cu bestimmbar. In Gegenwart von Tarnungsmitteln gelingt die Bestimmung des Kupfers nach dem Mischfarbenverfahren auch bei

Anwesenheit von z. B. Hg, Au und Ag²⁾. Hg wird durch KJ⁸⁾ getarnt, Au durch KCN in schwach saurer Lösung ($pH\ 4$), und Ag kann durch KJ⁸⁾ getarnt werden. Es kann Cu auf diese Weise noch neben dem etwa 5000fachen Hg-Überschüß, der 10 000fachen Au-Menge und dem 100fachen Überschüß an Ag bestimmt werden.

Nach E. Stolze (55) kann Fe⁺⁺⁺ wegen seiner oxydierenden Wirkung stören, wenn es in Mengen über etwa 600 γ vorhanden ist. Die Violettfärbung des Cu-Dithizonates wird dabei durch die gelbe Farbe des sich bei der Oxydation von Dithizon bildenden Carbodiazons (vgl. S. 921) in störender Weise verändert. Stolze fand, daß man die Gelbfärbung beseitigen kann, wenn man den CCl₄-Extrakt nach Waschen mit destilliertem H₂O mit einer etwa 0,6—0,8%igen Natriumthiosulfatlösung wäscht. Das rückgebildete freie Dithizon (vgl. S. 921) kann dann z. B. vor der colorimetrischen Bestimmung in der üblichen Weise entfernt werden. Nach Stolze können 5 γ Cu noch neben 4000 γ Fe⁺⁺⁺ ohne Störung bestimmt werden.

In Gegenwart größerer Mengen Nitrat (z. B. 550 bis 3300 g NO₃⁻) kann man, wie Stolze fand, bei der colorimetrischen Bestimmung zu hohe Werte erhalten (Fehler z. B. 11 und 13,6%). Vorherige Überführung in die Sulfate ist zu empfehlen. Metaphosphorsäure stört die Cu-Reaktion, während Orthophosphorsäure ohne Einfluß ist (Stolze). In Gegenwart von Rhodaniden reagiert einwertiges Cu.

Bei Bestimmung von Cu neben verhältnismäßig sehr großen Mengen solcher Metalle, die in höherer Konzentration bereits in saurer Lösung reagieren können (z. B. Bi, Zn, Pb), müssen etwa gleichzeitig mit dem Kupfer extrahierte Anteile der Dithizonate dieser Metalle durch Waschen mit Säure (1/2 bis 1 n) aus dem Extrakt entfernt werden. Nicht vollständig gelingt dies, wenn Ni- oder Co-Dithizonat mit extrahiert wurden, die mit Säure nicht wieder vollständig zersetzt werden können. Die gleichzeitige Bildung von Ni- oder Co-Dithizonat (bei sehr großen Überschüssen an Ni oder Co, z. B. 10 000fach) wird verhindert, wenn man aus stärker saurer Lösung (n/3) extrahiert. Da hierbei jedoch Kupfer bereits etwas trüger reagiert, muß mindestens 1 min geschüttelt werden²⁾.

Bei der Bestimmung von Cu-Spuren in unedlen Metallen und Legierungen, die in nicht oxydierenden Säuren (z. B. HCl) gelöst wurden, ist zu beachten, daß das Kupfer zunächst ganz oder teilweise in einwertiger Form vorliegen kann. Man würde also bei der Extraktion keine rein violette, sondern eine mehr bräunliche oder rötliche Färbung erhalten. Dies gilt z. B. für die Bestimmung von Cu-Spuren in Al, Mg, Zn und deren Legierungen. Man muß also das einwertige Kupfer erst vorher zu zweiwertigem oxydieren⁸⁾. Es gelingt dies z. B. durch tropfenweise Zugabe von verd. FeCl₃-Lösung zur heißen, z. B. salzauren Lösung des Metalles, bis die Lösung gerade bleibend schwach gelb gefärbt ist. Bei der Cu-Bestimmung wird dann so verfahren, wie oben bei der Bestimmung von Cu neben Fe (III) angegeben wurde²⁾.

Silber. Der qualitative Ag-Nachweis ist in saurer Lösung mit Hilfe der in organischen Mitteln mit gelber Farbe löslichen Ketoverbindung [H. Fischer (8)], oder in alkalischer Lösung mittels der in CCl₄ und CHCl₃ unlöslichen, violetten Enolverbindung [H. Fischer (1, 3, 4, 6)] möglich. E.G. für die Reaktion in saurer Lösung: 0,04 γ (Tropfennachweis). E.G. für die Reaktion in alkalischer Lösung: 0,3 γ (Tropfennachweis). Über die Spezifität der beiden Reaktionen vgl. H. Fischer (8). Der Nachweis in saurer Lösung kann durch Tarnung mit CN' sehr spezifisch eingestellt werden. Bei etwa pH 4 stört in Gegenwart von CN' nur Hg'. In stark alkalischer Lösung (5% NaOH) reagiert Ag bevorzugt vor allen Metallen, selbst Hg (Ag ergibt violette Flocken, Hg — bei Abwesenheit von Ag — violette Lösung)²⁾.

Durch Anwendung des Prinzips der extractiven Anreicherung lassen sich die Grenzen der Nachweise außerordentlich erweitern (vgl. das unter „Kupfer“ Gesagte).

In 25 cm³ saurer Lösung gelingt z. B. noch der Nachweis von 0,6 γ Ag neben 50 mg Cu (etwa 1:80 000). Man erhält dabei an Stelle der Gelbfärbung eine rötlichbraune Mischfarbe (1—2 min Schütteldauer). Daß es sich um Ag-Dithizonat handelt, erkennt man daran, daß die abgetrennte CCl₄-Schicht sich beim Waschen mit schwach schwefelsaurer KCNS- oder NaCl-Lösung (2%ig) verändert. Der gelbbräunliche Ton verschwindet und die violette Cu-Farbe oder grüne Dithizonfärbung tritt auf. Dieses Verhalten ist für Ag spezifisch.

Über die verschiedenen Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung des Silbers wurde eingehend von H. Fischer,

²⁾ Möglichst wenig mehr als zur Tarnung notwendige Menge (Vorversuch). ⁸⁾ Soweit man nicht z. B. in HNO₃ lösen kann.

G. Leopoldi und H. v. Ustar (27) berichtet. Es eignen sich sowohl colorimetrische Verfahren (Einfärb- und Mischfarben-Verfahren) als auch eine maßanalytische Methode zur Ag-Bestimmung. In jedem Falle wird die gelbe Ketoverbindung, gelöst in CCl₄, verwendet.

Das colorimetrische Verfahren entspricht in seiner Ausführung der gleichen, zur Cu-Bestimmung angewandten Methode. Als Waschlösung dient eine sehr verdünnte NH₃-Lösung (1 Tl. konzentrierte NH₃-Lsg.: 1000 Tl. doppelt destilliertes H₂O). Bezuglich Reinheit der Reagenzien vgl. S. 920, sowie im Abschnitt Kupfer, S. 922. Am besten können zwischen etwa 10 und 100 γ Ag bestimmt werden.

Abb. 3 gibt den Verlauf der Extinktionskurve der in CCl₄ gelösten Ketoverbindung nach H. Fischer u. W. Weyl (28) wieder.

Zur raschen Bestimmung sehr kleiner Ag-Mengen (z. B. etwa 0,1—2 γ) kann das Mischfarbenprinzip dienen. Die Ausführung ist die gleiche wie bei der entsprechenden Kupferbestimmung. An Stelle der grün gefärbten, reinen Dithizonlösung kann auch die violett gefärbte Lösung von Cu-Dithizonat verwendet werden. Da die Bestimmung wegen der größeren Schnelligkeit des Umsatzes am besten in schwach saurer Lösung ausgeführt wird, hat Cu-Dithizonat vor reinem Dithizon den Vorteil, daß es sich nicht gegen im Überschuß vorhandene andere Schwermetalle umsetzt (ausgenommen die edleren Metalle).

H. Schäfer (72) verwendet die Enolverbindung zur quantitativen Schätzung von Ag-Spuren (bis 0,1 γ) auf der Jenaer Glästüpfplatte.

Am vielseitigsten verwendbar ist wegen seines großen Bereiches (zwischen etwa 100 und 0,5 γ), das maßanalytische Verfahren. Silber wird mit einer gegen Ag eingestellten Dithizonlösung titriert. Das Verfahren bildet zugleich die Grundlage für die oben erwähnten indirekten maßanalytischen Verfahren. Der Analysenfehler liegt zwischen etwa 1 und 5% bei Mengen zwischen etwa 5 und 100 γ Ag.

Die Bestimmung läßt sich ohne weiteres direkt neben allen Metallen, die in mineralsaurer Lösung mit Dithizon nicht reagieren, ausführen. Es gelingt, noch Ag-Spuren von 10^{-3} bis 10^{-4} %, in einigen Fällen (z. B. Ag im Pb) sogar 10^{-5} % zu bestimmen. Die in saurer Lösung reagierenden Metalle Au, Pd und Pt(II) stören.

Ebenso wie das Mischfarbenverfahren kann auch das maßanalytische Verfahren direkt neben Cu (bis zu etwa 1000facher Cu-Menge) ausgeführt werden (Farbenumschlag in diesem Falle von Gelb nach Violett, statt nach Grün). Bei Anwesenheit größerer Cu-Mengen wird neben Ag von vornherein etwas Cu mit extrahiert (Extrakt nicht mehr rein gelb, sondern bräunlich). Bei weiteren Extraktionen nimmt der Cu-Gehalt im Auszug zu, während der Ag-Gehalt abnimmt, bis schließlich, wenn alles Ag extrahiert wurde, die reine Cu-Farbe (rein violett) auftritt. Nach Erreichung dieses Punktes ist die Extraktion beendet. Der Extrakt wird zuerst mit Säure, dann mit einer schwach sauren KSCN-Lösung gewaschen. Das Silber geht dabei als komplexes Rhodanid wieder vollständig in die wäßrige Schicht über. Die abgetrennte wäßrige Lösung wird dann zur Zerstörung des Rhodanides mit H₂SO₄ abgeraut und der Rückstand in verdünnte HNO₃ gelöst. Ag kann aus der mit Wasser verdünnten Lösung wie oben bestimmt werden. Es sind z. B. noch $6 \cdot 10^{-3}$ % Ag im Cu (Fehler z. B. etwa 7%) bestimmbare.

Die Bestimmung von Ag neben gleichen oder bis zu etwa zwanzigmal größeren Mengen Hg gelingt, wenn man beide Metalle gemeinsam quantitativ extrahiert und den Extrakt wiederum, wie im Falle des Kupfers, mit saurer KSCN-Lösung usw. behandelt.

Gold. Für den qualitativen Nachweis von Au benutzt man die Reaktion in saurer Lösung, wobei die grüne Lösung von Dithizon in CCl₄ nach schwach gelblich umschlägt und sich zugleich bräunlich-gelbliche Flocken (löslich in CHCl₃) an der

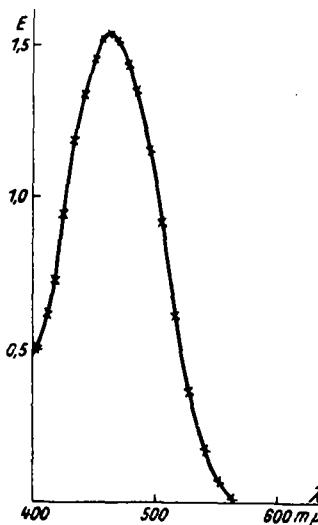


Abb. 3. Absorptionskurve des Ag-Dithizonates [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

Grenze der organischen Phase bilden [H. Fischer (20)]. E.G.: 0,05 γ (Tropfennachweis). Bezuglich Spezifität und Tarnungsmöglichkeiten vgl. H. Fischer (20). Die gelbliche Färbung der CCl_4 -Phase erweist sich als ebenso beständig wie das bei Oxydation von Dithizon entstehende Carbodiazon (vgl. S. 921). Man darf also wohl annehmen, daß das dreiwertige Gold durch Dithizon zunächst reduziert wird, und erst das einwertige Metall mit dem überschüssigen Dithizon reagiert.

Die sich zur quantitativen Au-Bestimmung bietenden Möglichkeiten sind bisher noch nicht in allen Einzelheiten untersucht worden. Eine Methode zur Schätzung kleiner Au-Mengen nach dem Mischfarbenprinzip wurde von H. Fischer (20) kurz beschrieben. Sie eignet sich z. B. zur Bestimmung sehr kleiner, kaum wägbarer Mengen Au, die vorher nach dem dokmasticischen Verfahren isoliert worden sind.

Zink. Der qualitative Nachweis mit Hilfe des Extraktionsverfahrens wurde ursprünglich in annähernd neutraler Lösung ausgeführt [H. Fischer (1, 3, 6)], wobei die CCl_4 -Schicht purpurrot gefärbt wird. E.G.: 0,025 γ (Tropfennachweis). H. J. Brenneis (5) fand bei Ausführung der Reaktion in der Capillare sogar eine E.G. von 0,001 γ. Für viele Fälle der Praxis bringt die Anwendung dieses Verfahrens jedoch zwei Mängel mit sich: Einmal ist seine Empfindlichkeit oft bereits zu groß, zweitens ist der Nachweis nicht genügend spezifisch.

Zink gehört zu den häufig vorkommenden Elementen. Die Allgegenwartskonzentration beträgt z. B. bei mineralischen Vorkommen nach I. u. W. Noddack¹⁰⁾ schätzungsweise 10^{-8} . Man wird die Empfindlichkeit eines Nachweises für die Praxis zumeist so einzustellen suchen, daß diese Konzentration nicht unterschritten wird. Dies ist beim Zn-Nachweisverfahren ohne weiteres möglich, wenn man eine etwas konzentriertere Reagenslösung in nicht zu kleinem Volumen (z. B. 0,5 cm³ statt 0,05 cm³) anwendet.

Wichtiger ist die Frage nach der Störbarkeit des Nachweises und ihrer Beseitigung. G. Rienäcker u. W. Schiff (13) versuchten die erwähnten Nachteile durch Ausführung des Nachweises in alkalisch wäßriger Lösung aufzuheben. Zum Nachweis dient in diesem Falle die Rotfärbung, die Zn bei Zusatz von Dithizon in der wäßrigen Lösung ergibt [H. Fischer (2)]. E.G.: 5 γ (Reagensglasnachweis). G.K. 1:100 000. Die Mehrdeutigkeit dieses Nachweises war jedoch größer, als Rienäcker u. Schiff angenommen hatten [H. Fischer, G. Leopoldi (19)]. Es stören bzw. verhindern ihn folgende Kationen: Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Pd⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ und Co²⁺. Sehr ungünstig liegen außerdem die Grenzverhältnisse gegenüber Fe³⁺, Fe²⁺ und Mn²⁺. Schließlich beeinträchtigt noch NH₄⁺ den Nachweis.

H. Fischer u. G. Leopoldi (19) konnten das auf der Extraktionsreaktion beruhende, ursprüngliche Verfahren verbessern, indem sie die Reaktion nicht in neutraler, sondern in schwach saurer, mit Acetat gepufferter Lösung (etwa pH 4) ausführen. E.G.: 0,5 γ (Reagensglasnachweis). Bezuglich der G.K. gelten die der Extraktionsreaktion eigentümlichen Verhältnisse (vgl. unter „Kupfer“). Die den Nachweis störenden Kationen Cu⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Au³⁺, Pd²⁺ können vorher durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in die Metalle übergeführt und als solche entfernt werden.

Eine ganz wesentliche Verbesserung erfuhr der Nachweis durch Anwendung von Tarnungsmitteln, wie Na₂S₂O₃ und KCN, in schwach saurer Lösung [H. Fischer u. G. Leopoldi (50)]. Damit konnten die noch bestehenden Hindernisse praktisch vollständig aus dem Wege geräumt werden. Bei gleichzeitiger Verwendung beider Tarnungsmittel erhält man für Zink praktisch eine Spezialreaktion, wenn zuvor zweiwertiges Sn durch Oxydation in vierwertiges übergeführt wurde. Beim Nachweis vom etwa 1–4 γ Zn liegen die Grenzverhältnisse günstiger als 1:1000, in vielen Fällen sogar besser als 1:10 000.

Auch bei der quantitativen Bestimmung von Zn haben sich bisher zwei Arbeitsrichtungen auf Grund verschiedener Reaktionseinstellung entwickelt. Das colorimetrische Verfahren von W. Deckert (29) schließt sich an das Verfahren von Rienäcker u. Schiff an, und wird demnach in alkalisch wäßriger Lösung ausgeführt. Die colorimetrischen und maßanalytischen Verfahren von H. Fischer u. G. Leopoldi (50) gehen von der Extraktionsreaktion aus.

¹⁰⁾ Svensk kem. Tidskr. 46, 173 [1934]; diese Ztschr. 47, 637 [1934].

Das Verfahren von Deckert besitzt grundsätzlich die gleichen Mängel, die auch dem qualitativen Nachweis von Rienäcker u. Schiff anhaften. Da es zunächst für einen speziellen Zweck dienen soll (Zn-Bestimmung in biologischem Material), fällt die geringere Spezifität dabei vielleicht weniger ins Gewicht.

Nach Deckert wird eine Reihe Vergleichslösungen in der Weise hergestellt, daß bekannte und fortlaufend abgestufte Zn-Mengen (z. B. zwischen 1 und 9 γ) in gleichen Volumina wäßriger Lösung mit bestimmten Mengen Dithizon (gelöst in $n/100$ NaOH-Lösung) versetzt werden. Die Lösungen müssen dabei sämtlich die gleiche geringe Alkalität $n/10000$ aufweisen. Von der stark verdünnten Lösung unbekannten Zn-Gehaltes wird tropfenweise soviel zu einer wäßrigen Lösung zugesetzt, welche die gleiche Dithizomenge wie die Vergleichslösungen enthält, bis die entstehende Rotfärbung mit der Färbung einer der Vergleichslösungen übereinstimmt. Dabei muß vorher dafür gesorgt werden, daß die Versuchslösung ebenfalls die sehr geringe Alkalität der Vergleichslösungen aufweist.

Deckert gibt an, daß zwischen etwa 1 γ und 1000 γ Zn mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm 10\%$ bestimmt werden könnten. Störende edlere Metalle sollen nach Deckert durch Mitfällung an Kupfersulfid aus mineralesaurer Lösung entfernt werden. Wenn es sich um stärkere Fällungen handelt, dürften wohl Zn-Verluste durch Adsorption kaum zu vermeiden sein.

Geringere Mengen von Cu und edleren Metallen (z. B. < 100 γ) könnte man einfacher und ohne Zn-Verluste durch Extraktion mit Dithizon aus saurer Lösung entfernen.

Bedeutend vielseitiger und vor allem kaum behindert durch die Anwesenheit anderer Elemente sind die auf dem Extraktionsverfahren beruhenden Bestimmungsmethoden [H. Fischer, G. Leopoldi (50)]. Die Methodik ist wieder die grundsätzlich gleiche wie z. B. bei der Ag-Bestimmung. Es sind colorimetrische, Mischfarben- und indirekte maßanalytische Verfahren anwendbar.

In Anlehnung an den qualitativen Nachweis (s. oben), wird die Extraktion stets in schwach saurer, mit Acetat gepufferter Lösung vorgenommen. Bei der colorimetrischen Methode (und indirekten maßanalytischen Methode) wird der Dithizonüberschuß durch Waschen mit einer Na₂S-Lösung entfernt, wobei zugleich Verunreinigungen durch andere Metalldithizonate, z. B. des Bleis, Cadmiums, Wismuts, der Edelmetalle usw. zerstellt werden.

Für die Bestimmungen eignen sich am besten Zinkmengen zwischen etwa 4 und 40 γ. Analysenfehler i. allg. zwischen etwa 1 und 5 %.

Abb. 4 zeigt die sehr ausgeprägte Extinktionskurve des Zn-Dithizonates, gelöst in CCl_4 [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

Bei Anwendung von Na₂S₂O₃ als Tarnungsmittel gelingt die Bestimmung auch neben sämtlichen Metallen außer Sn²⁺, Pd²⁺, Co²⁺ und Ni²⁺. In Gegenwart von KCN in schwach saurer Lösung läßt sich die Zn-Bestimmung auch neben Pd²⁺, Co²⁺ und Ni²⁺ (wahrscheinlich auch neben Au³⁺) ausführen. Sn²⁺ muß zu Sn⁴⁺ oxydiert werden oder kann, wenn es als Halogenid oder Metall vorliegt, auch durch Abrauchen mit einem Gemisch von Brom und Bromwasserstoffsäure verflüchtigt werden. In allen Elementen, außer Cd, können direkt noch Zn-Mengen von 10^{-2} , teilweise $10^{-3}\%$ bestimmt werden. Gehalte von z. B. 50 mg Fe³⁺ stören das colorimetrische und maßanalytische Verfahren praktisch nicht. Neben Cd gelingt die Zn-Bestimmung, wenn nicht mehr als die etwa zehnfache Menge Cd zugegen ist.

Cadmium. Der qualitative Nachweis wird in alkalischer Lösung (5% NaOH) mit Hilfe der bei Anwendung des Extraktionsverfahrens entstehenden Rotfärbung ausgeführt [H. Fischer (8, 20)]. E.G. 0,01 γ. Bezuglich Spezifität vgl. H. Fischer (8, 20). Edlere Metalle (Pd, Au, Ag, Hg, Cu) werden vorher durch Reduktion (z. B. mit unterphosphoriger Säure oder Hypophosphit) abgeschieden. Der Nachweis neben Co

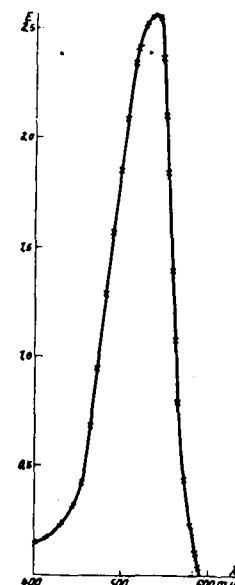


Abb. 4.
Absorptionskurve des Zn-Dithizonates [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

oder Ni gelingt bei Zusatz von SnCl_2 . Bemerkenswert ist die Möglichkeit, z. B. noch Cd-Spuren in der Größenordnung von $10^{-3}\%$ im Zn nachzuweisen.

Cd kann mit Dithizon quantitativ colorimetrisch oder maßanalytisch (indirekt) am besten in Mengen von etwa über 1 γ bis etwa 40 γ bestimmt werden [H. Fischer, G. Leopoldi (57)]. Auch hier wird für die Extraktion die Reaktion in alkalischer Lösung gewählt (Endkonzentration etwa 5 % NaOH). Störende Fällungen von Hydroxyd werden durch Zusatz von Tartrat oder Citrat verhindert. Der abgetrennte CCl_4 -Auszug wird mehrmals mit 2 %iger NaOH-Lösung und schließlich mit verdünnter Säure gewaschen. Die entstandene grüne Färbung wird colorimetriert, oder man titriert nach Umsetzung gegen überschüssige Ag-Lösung bekannten Gehaltes mit Dithizon (vgl. S. 923). Analysenfehler etwa 1—5 %, bei Mengen unter 5 γ etwa 5—10 %.

Abb. 5 zeigt die Absorptionskurve des Cd-Dithizonates nach H. Fischer u. W. Weyl (28).

Die Cd-Bestimmung kann direkt neben allen Metallen, außer den oben (beim qualitativen Nachweis) erwähnten, ausgeführt werden (noch 10^{-2} bis $10^{-3}\%$ Cd bestimmbar). Kleine Mengen Cu, Hg oder Edelmetalle ($<$ etwa 100 γ) können vorher aus saurer Lösung durch Extraktion mit Dithizonlösung entfernt werden. In Gegenwart größerer Mengen der Metalle Ag und Hg wird Cd zunächst nach dem Verfahren von G. Spacu u. Mitarb.¹¹⁾ als komplexes Pyridinrhodanid mit CHCl_3 extrahiert und nach Zersetzung des Komplexes wie oben quantitativ bestimmt. Das gleiche Verfahren kann man auch neben Cu anwenden, wenn dieses vorher weitgehend zu einwertigem Metall reduziert wurde (Erhitzen mit H_2SO_3). Geringfügige Reste von zweiwertigem Cu

Abb. 5. Absorptionskurve des Cd-Dithizonates [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

werden wie oben bei der Cd-Bestimmung durch Extraktion mit Dithizonlösung entfernt. In Ag, Hg und Cu können auf diese Weise z. B. noch $10^{-2}\%$ Cd bestimmt werden.

Liegen Cd-Mengen über etwa 40 γ vor, so verwendet man zweckmäßig aliquote Anteile, die weniger als diese Menge enthalten, da die Cd-Verbindung in CCl_4 relativ schwer löslich ist und sich sonst ein Teil des Cd-Dithizonates in Form unlöslicher Flocken abscheiden würde. CHCl_3 löst Cd-Dithizonat bedeutend leichter; allerdings erschwert die Verwendung von CHCl_3 die Trennung des Cadmiums von dem häufig vorkommenden Zink (vgl. S. 920). Bei Verwendung von CCl_4 kann man noch etwa $10^{-2}\%$ Cd im Zink direkt bestimmen. Zur Bestimmung noch kleinerer Cd-Gehalte im Zn (Feinzink) fällt man Cd gemeinsam mit anderen Schwermetall-Verunreinigungen aus schwach alkalischer Lösung mit einem Unterschluß an Na_2S , wobei man dafür sorgt, daß nur eine ziemlich geringe Menge ZnS mit ausfällt. Aus der Lösung des Sulfidniederschlags in Säure wird nach Extraktion etwa vorhandener geringer Mengen von Cu oder Edelmetallen Cd wie oben bestimmt.

Quecksilber. Zum qualitativen Nachweis kann nach H. Wöbling u. B. Steiger (14) die orangegelbe Färbung der Keto-Verbindung, die bei Anwendung des Extraktionsverfahrens in saurer Lösung entsteht, dienen. E.G. 0,25 γ . Bezuglich Spezifität vgl. H. Fischer (8, 20).

Gewisse Unstimmigkeiten, die in der Arbeit von Wöbling u. Steiger enthalten sind, wurden von H. Fischer (10) berichtigt. In Ergänzung hierzu sei noch bemerkt, daß der Nachweis in saurer Lösung nicht, wie Wöbling u. Steiger annahmen, durch Sn, Sb, Bi und Cu, sondern lediglich durch Au und Pd verhindert wird. Bezuglich Tarnungsmöglichkeiten vgl. H. Fischer (8).

Die violette Färbung der Lösung der Enolverbindung [H. Fischer (1, 3)] in alkalischer Lösung ist bisher für den

¹¹⁾ Z. analyt. Chem. 71, 97, 185, 442 [1927]; 72, 289 [1927]; 78, 279, 356 [1928].

qualitativen Nachweis wenig verwendet worden. Die Reaktion ist recht spezifisch (lediglich durch Ag gestört)²⁾. Man muß jedoch berücksichtigen, daß kleine Hg-Mengen (unter etwa 5 γ), auch in alkalischer Lösung in Gegenwart eines Dithizonüberschusses noch in der Ketoform reagieren und daher eine orangegelbfärbung (oder eine Mischfarbe mit Violett) ergeben können. Dies geschieht auch vor allem dann, wenn keine größeren Mengen anderer mit Dithizon unter gleichen Bedingungen reagierender Metalle zugegen sind, die der Ketoverbindung Dithizon entziehen und sie in die an Dithizon ärmere Verbindung umwandeln können.

Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers gelingt colorimetrisch, maßanalytisch oder mit dem Mischfarbenverfahren. Das colorimetrische Verfahren [H. Fischer, G. Leopoldi (30)] entspricht in der Ausführung der analogen Methode zur Ag-Bestimmung (vgl. S. 923). An Stelle der relativ unbeständigen Hg-Dithizonatlösung kann (falls nicht mit einem photoelektrischen Colorimeter oder z. B. mit dem Pulfrich-Stufenphotometer gearbeitet wird) besser die Lösung des reinen Dithizons verwendet werden, das durch Zersetzung des Hg-Dithizonates beim Schütteln mit schwach saurer KJ-Lösung entsteht. Colorimetrisch lassen sich am besten Hg-Mengen zwischen etwa 10 und 100 γ bestimmen.

Abb. 6 zeigt die Absorptionskurven der Hg(II)-Dithizonate, a Enol-, b Ketoform [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

Ein Verfahren zur direkten Titration (wie beim Ag) ist von W. O. Winkler (40) angegeben worden (Umschlag von Orangegebl nach Grün oder Violettrot). H. Fischer u. G. Leopoldi (30) fanden, daß dieses Verfahren i. allg. um mehr als 10% (in manchen Fällen sogar 20—25%) zu niedrige Werte liefert. Offenbar liegen zwei Fehlerquellen vor, einmal die träge Reaktion kleiner Hg-Mengen in der Nähe des Umschlagspunktes (ähnlich Cu) und ferner die Möglichkeit einer teilweisen Bildung der an Dithizon ärmeren Enolverbindung an Stelle der Keto-Verbindung (vor allem in verdünnter Säure).

Daher ist es ratsamer, das schon früher angegebene [H. Fischer (20)] indirekte Verfahren zu wählen. In diesem Falle wird mit einem Überschuß an Dithizon extrahiert, wobei selbst Hg-Spuren leicht umgesetzt werden können. Der Dithizonüberschuß wird gegen eine bekannte überschüssige Ag-Menge umgesetzt und der Überschuß an Ag mit eingestellter Dithizonlösung zurücktitriert. Das Verfahren eignet sich am besten für die Bestimmung von etwa 4—120 γ Hg.

Für die Bestimmung sehr kleiner Hg-Mengen (zwischen etwa 0,3 und 10 γ) eignet sich das Mischfarbenverfahren, das z. B. in derselben Weise wie die entsprechende Cu-Bestimmung ausgeführt werden kann. Bei Anwendung des Prinzips der extractiven Anreicherung kann Hg sogar noch in einer Verdünnung von 1:250 Millionen bestimmt werden [H. Fischer, G. Leopoldi (30)].

Die Hg-Bestimmung nach den verschiedenen Verfahren gelingt ohne weiteres neben den in saurer Lösung gegen Dithizon indifferenten Metallen (noch $10^{-3}\%$ Hg bestimmbar). Die colorimetrische und die Mischfarbenmethode werden durch die Anwesenheit der Metalle Cu, Ag, Au, Pd und Pt(II) gestört. Mit der indirekten Titration gelingt die Hg-Bestimmung ohne weiteres auch neben Cu. Bei Anwendung von Tarnungsmitteln wird die Hg-Bestimmung neben den tarnungsfähigen Metallen ebenfalls möglich (am besten nach dem Mischfarbenverfahren). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Hg z. B. noch neben der mehr als 100 000fachen Menge Cl^- ohne Störung bestimmt werden kann [H. Fischer, G. Leopoldi (30)].

Indium. In ist eines von den wenigen dreiwertigen Kationen, welche mit Dithizon reagieren. Lösungen von In(III)-Salzen ergeben beim Schütteln mit einer Lösung von Dithizon gelöst in CCl_4 allerdings nur dann eine Rotfärbung der CCl_4 -Phase, wenn ein ganz bestimmter, enger pH-Bereich (zwischen pH 5 bis 6) eingehalten

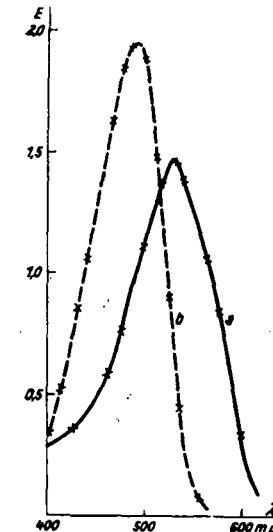
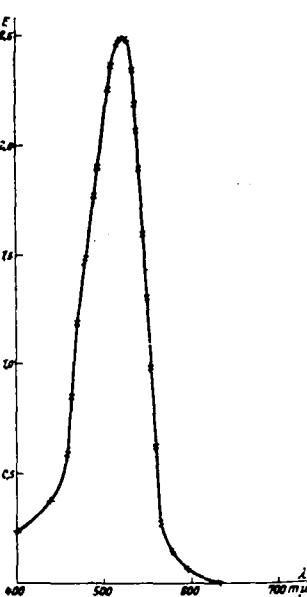


Abb. 6. Absorptionskurven der Hg(II)-Dithizonate, a Enol-, b Ketoform [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

wird²⁾. Die Reaktion tritt auch in Gegenwart von CN' auf, wenn die Lösung vorher auf den erwähnten pH-Bereich eingestellt wurde. Beim Waschen mit einer verdünnten NH₃-Lösung (1 Tl. konzentriertes NH₃ auf 1000 Tl. destilliertes H₂O) wird das Dithizonat bereits zersetzt. Nähere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbindung und ihre analytische Verwendbarkeit wurden noch nicht durchgeführt.

Thallium. Tl reagiert nicht nur als einwertiges, sondern, wie neuerdings²⁾ festgestellt werden konnte, offenbar auch als dreiwertiges Kation. Allerdings sind die pH-Bereiche, in denen eine Reaktion stattfindet, ziemlich eng. Einwertiges Tl reagiert mit einer Lösung von Dithizon in CCl₄ im pH-Bereich von etwa 9–12 (rote Färbung), wobei der Komplex seine größte Beständigkeit bei pH 11 besitzt. Dreiwertiges Tl reagiert bei pH 3 und 4 (gelbrote Färbung), jedoch ist die Umsetzung offenbar nicht vollständig. Ein Teil des Dithizons wird übrigens dabei zu Carbodiazon oxydiert. Eine analytische Verwendung hat bisher nur die Reaktion des einwertigen Thalliums gefunden. In seinem analytischen Verhalten entspricht es den Metallen Pb, Bi und Sn(II), d. h., es reagiert ohne Störung in Gegenwart von CN', welches zur Tarnung aller übrigen Metalle verwendet werden kann.

Die Grenzen des qualitativen Nachweises wurden bisher noch nicht ermittelt. L. A. Haddock (46) hat die Reaktion des einwertigen Thalliums bereits zur quantitativen Tl-Bestimmung verwendet. Tl wird von den Begleitstoffen durch Extraktion mit einer Lösung von Dithizon (0,1%) in CHCl₃ abgetrennt. Die Extraktion wird in schwach ammoniakalischer, KCN-haltiger Lösung, welche außerdem noch Ammoniumcitrat enthält, ausgeführt. Jeder Auszug wird mit destilliertem Wasser gewaschen (besser wäre wahrscheinlich schwach alkalische Lösung vom pH 11, Anm. d. Vf.). Die vereinigten Extrakte werden in einem Kjeldahl-Kolben zur Trockne verdampft. Die organische Substanz wird dann durch Oxydation zerstört (konz. H₂SO₄ + H₂O₂). Der Rückstand wird mit destilliertem H₂O aufgenommen und Tl(I) zu Tl(III) mit einem bromhaltigen Gemisch (Näheres im Schrifttum) oxydiert. Nach Bindung des Br-Überschusses an Phenol wird Tl colorimetrisch nach Umsetzung gegen Jodstärkelösung (Blaufärbung) bestimmt.

An Stelle dieses colorimetrischen Verfahrens könnte man natürlich auch andere Tl-Bestimmungsverfahren von ausreichender Empfindlichkeit verwenden.

Nach Haddock ist die Färbung des Tl-Dithizonates (vgl. Abb. 7) wegen ihrer geringen Beständigkeit für eine colorimetrische Bestimmung nicht geeignet. Die Möglichkeit einer Anwendung des Mischfarbenprinzips ist offenbar noch nicht untersucht worden.

Relativ große Mengen (> 0,1 g) Ni, Hg und Zn halten nach Haddock Tl bei der Extraktion teilweise zurück. In Gegenwart größerer Mengen Mn und Sn wird die Extraktion nach Zersetzung des quantitativ extrahierten Dithizonates mit Säure und Wiedereinstellung der sauren Lösung auf pH 11 wiederholt.

Pb und Bi in Mengen von mehr als 500 γ stören. In den Elementen, die mit Dithizon (in Gegenwart von KCN) nicht reagieren, kann Tl noch in Spuren von 10⁻³% bestimmt werden. In Hg, Zn, Ni, Mn, Sn (2) (bei letzteren doppelte Extraktion), lassen sich noch 10⁻²% Tl bestimmen. Analysenfehler zwischen 5 und 10%.

Blei. Der qualitative Nachweis wird in schwach alkalischer Lösung (etwa pH 8–10) in Gegenwart von KCN ausgeführt (Rotfärbung der CCl₄-Phase), H. Fischer (1, 3, 4, 6, 8).

E. G. 0,1 γ (Tropfenreaktion). Der Nachweis ist für Pb spezifisch, wenn Sn(II) und Tl(I) vorher in die höheren Wertigkeitsstufen übergeführt worden sind [vgl. auch A. Ruspini (59)].

Die quantitative Pb-Bestimmung ist bisher das am meisten untersuchte und für die verschiedensten Zwecke verwendete Dithizonverfahren. Die colorimetrische Methode wurde zuerst von H. Fischer u. G. Leopoldi (9, 18) beschrieben. Die Extraktion geschieht aus einer schwach alkalischen, CN'-haltigen Lösung wie beim qualitativen Nachweis (s. o.) gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Citrat oder Tartrat (zur Verhinderung von Hydroxydfällungen). Als Indicator ist Thymolblau (Umschlag 8,2 ... 9,8) zweckmäßig [P. A. Clifford, H. J. Wichmann (52)]. Der geringe Dithizonüberschuß wird durch einmaliges Waschen mit einer 0,5–1%igen KCN-Lösung entfernt.

Das colorimetrische Verfahren ist von anderen Autoren fast unverändert übernommen und seine Brauchbarkeit bestätigt worden [K. Seelkopf, H. Taeger (12); J. R. Roß, C. C. Lucas (17, 43); B. Behrens, H. Taeger (36); S. L. Tompsett, A. B. Anderson (42); H. Cheftel, M. L. Pigeaud (54)].

Je nach den Arbeitsbedingungen liegt der Anwendungsbereich des colorimetrischen Verfahrens bei etwa 5 und 120 γ. Fehler etwa 1–5%.

Abb. 8 gibt die Absorptionskurve der roten Lösung des Bleidithizonates (gelöst in CCl₄) wieder [H. Fischer, W. Weyl (28)]. Der Verlauf der Kurve bestätigt die von Seelkopf u. Taeger (12) gefundenen Näherungswerte. In Übereinstimmung damit stehen auch die Ergebnisse von H. Cheftel u. M. L. Pigeaud (54) sowie von N. Strafford (56).

Bei Verwendung von Colorimetern, die nicht die jedesmalige Herstellung von Vergleichslösungen erfordern (z. B. lichtelektrische Colorimeter, Pulfrich-Photometer usw.) kann man die Rotfärbung colorimetrieren. In anderen Fällen ist es zweckmäßiger, nach Zersetzung des Dithizonates die beständigere Grünfärbung zu verwenden. A. W. Jewlanowa (63) verwendet gefärbte Gläser zum Vergleich.

An Stelle von CCl₄ verwenden O. B. Winter u. Mitarb. (38) CHCl₃ zur Extraktion (10 mg Dithizon gelöst in 100 cm³) CHCl₃ hat zwar den Vorteil, Bleidithizonat leichter zu lösen als CCl₄, jedoch bereitet andererseits, wie Clifford u. Wichmann (52) zeigen konnten, das Auswaschen von überschüssigem Dithizon aus einem CHCl₃-Auszug mehr Mühe als bei Verwendung von CCl₄ (vgl. S. 920). Clifford u. Wichmann stellten fest, daß beim Auswaschen der Extrakte mit der schwach alkalischen Lösung noch Spuren freies Dithizon zurückbleiben können. Dieser Fehler macht sich bei Verwendung von CHCl₃ stärker bemerkbar, trotzdem Winter u. Mitarb. bereits eine etwas stärker alkalische Waschlösung (5 cm³ konz. NH₃-Lsg. + 10 cm³ 5%ige KCN-Lsg. + 500 cm³ dest. H₂O) in größeren Volumina verwenden. Bei Anwendung von CCl₄ und Auswaschen nach der Vorschrift von H. Fischer u. G. Leopoldi kann nach Clifford u. Wichmann etwa 0,2–1 γ Dithizon (entsprechend etwa 0,08–0,4 γ Pb) zurückbleiben. Man kann diesen Fehler übrigens weitgehend ausschalten, wenn man beim Colorimetrieren der Rotfärbung ein geeignetes Filter verwendet.

Bei der Erörterung der Genauigkeit des Verfahrens ist noch eine zweite Fehlerquelle zu berücksichtigen. Clifford und Wichmann fanden, daß bei wiederholtem und länger ausgedehntem Waschen mit den vorgeschriebenen, schwach alkalischen Lösungen merkliche Bleiverluste entstehen können. Beim Waschen einer Lösung von 25 cm³ Pb-haltigen Extraktions (in CCl₄) mit 5 cm³ schwach ammoniakalischer Lösung (1 Tl.

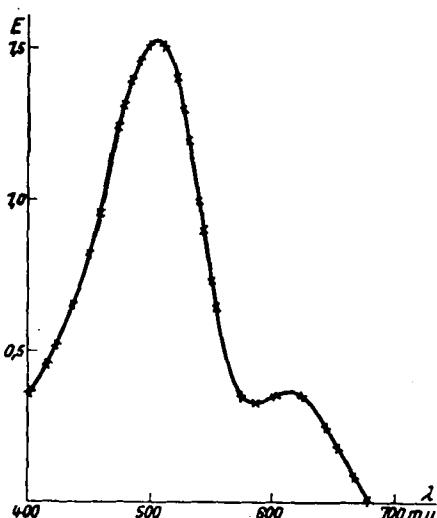


Abb. 7. Absorptionskurve des Tl(I)-Dithizonates [nach H. Fischer, u. W. Weyl (28)].

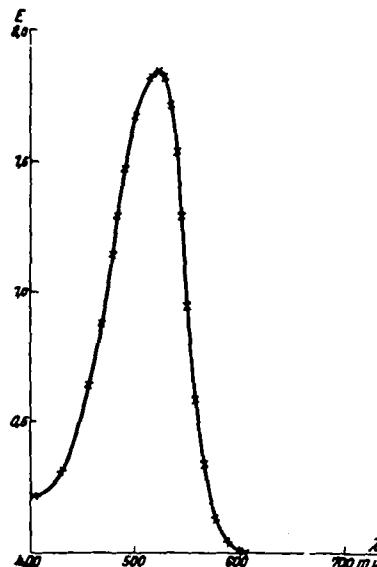


Abb. 8. Absorptionskurve des Pb-Dithizonates [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

konzentrierte NH_3 -Lösung auf $200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) bei verlängerter Schütteldauer (30s statt etwa 5s) ermittelten Clifford u. Wichmann z. B. einen Pb-Verlust von etwa 0,6—0,8 γ. Bei Anwendung der Arbeitstechnik von Winter u. Mitarb. auf die gleiche Pb-Dithizonatlösung in CHCl_3 (25 cm^3 Extrakt gewaschen mit 20 cm^3 der weiter oben erwähnten ammoniakalischen KCN -Lösung) erhält man bei 30 s Schütteldauer Pb-Verluste von etwa 1,2—1,8 γ.

Daß trotz solcher immerhin merklichen Blei-Verluste von den Autoren, die bisher die Bleibestimmung nachgeprüft und praktisch angewendet haben, stets gut reproduzierbare Werte in guter Übereinstimmung mit den angewandten Mengen erhalten wurden, liegt daran, daß die zu untersuchenden Lösungen ebenso wie die Vergleichslösungen möglichst unter annähernd gleichen Bedingungen der Alkalität, Volumina und Schütteldauer hergestellt wurden. Bei dieser Arbeitsweise heben sich die erwähnten Fehler praktisch heraus.

Winter u. Mitarb. geben z. B. an, daß zwei unabhängig voneinander arbeitende Analytiker gut übereinstimmende Ergebnisse erhielten, obwohl der eine bei sämtlichen Analysen stets nur einmal mit der Waschlösung nachgewaschen hatte, während der andere unter sonst gleichen Bedingungen stets eine zweimalige Waschbehandlung durchführte.

Der bei colorimetrischen Analysen mögliche Analysenfehler liegt je nach zu bestimmender Pb-Menge und verwendetem Colorimeter zwischen etwa 1 und 10%.

Die beiden, auf dem Auswaschen beruhenden Fehlermöglichkeiten fallen beim Mischfarbenverfahren fort, weil das überschüssige Dithizon dabei nicht entfernt wird. Allerdings erfordert dieses Verfahren eine ziemlich genaue Einstellung auf den für die Beständigkeit des Pb-Dithizonates optimalen pH-Bereich.

Clifford u. Wichmann (52) extrahieren das Blei quantitativ zunächst aus einer Lösung, die durch NH_3 -Zusatz annähernd auf den zur Extraktion geeigneten pH-Bereich eingestellt wurde (Lösungsmittel CHCl_3). Der alles Blei enthaltende CHCl_3 -Auszug wird mit 50 cm^3 1%iger Salpetersäure gewaschen, wobei das Blei in die Säure übergeht. Die Pb-haltige Lösung wird abgetrennt.

Das Blei liegt nun in einem bestimmten Volumen bei definierter Acidität vor. Es kann also leicht der erforderliche pH-Wert mit genügender Genauigkeit eingestellt werden. Es geschieht dies durch Zusatz von 10 $\text{cm}^3 \text{ NH}_3/\text{KCN}$ -Mischung (75 $\text{cm}^3 \text{ NH}_3$ -Lsg. [$D = 0,90$] + 10 g KCN , aufgefüllt auf 500 cm^3 mit doppelt dest. H_2O). Der sich ergebende pH-Wert liegt bei etwa pH 9,7. Man extrahiert mit einer bestimmten, überschüssigen Menge Dithizonlösung (in CHCl_3) und erhält eine zwischen Rot und Grün liegende Mischfarbe, deren Farbtönen dem jeweiligen Pb-Gehalt entspricht.

CCl_4 eignet sich nicht als Lösungsmittel für die Mischfarbenmethode (beim Blei), weil bei dem vorgeschriebenen pH von etwa 9,5 bis 10 bereits Dithizon in die wäßrige Schicht übergeht (vgl. S. 920).

Bei visuellem Vergleich in Standzylindern können etwa 1—200 γ Pb, im Colorimeter etwa 1—100 γ Pb bestimmt werden. Bei Anwendung lichtelektrischer Photometer empfehlen Clifford u. Wichmann die Benutzung von monochromatischem Licht von etwa 510 μm oder eines Lichtfilters für den Bereich von 505 bzw. 520 μm . In diesem Wellenlängenbereich ergibt sich in der Lichtdurchlässigkeit ein besonders großer Unterschied zwischen reinem Dithizon und Pb-Dithizonat (Durchlässigkeit für Dithizon etwa 35%, für Pb-Dithizonat etwa 1,5%). Der Absorptionskoeffizient steigt mit wachsendem Pb-Gehalt linear an. Der Analysenfehler beträgt in diesem Falle etwa 0,5 bis 6% je nach angewandter Pb-Menge.

P. Berg u. S. Schmeichel (32) lehnen sich an die Methode von Clifford u. Wichmann an, verzichten aber auf die Vorextraktion des Bleis und suchen den richtigen pH-Wert so gut wie möglich schon in der Originallösung einzustellen. Für den visuellen Farbvergleich in Standzylindern können die Farbtöne der Vergleichslösungen durch geeignete Farbstofflösungen nachgebildet werden, die man unter Benutzung der Ostwaldschen Farbentafeln oder Mischung geeigneter Farbenindikatoren zusammenstellt.

Auch maßanalytisch kann Blei bestimmt werden. Das direkte Verfahren wenden E. S. Wilkins u. Mitarb. (37) an. Hierbei ist ebenfalls eine genaue Einstellung des pH-Wertes erforderlich. Wilkins u. Mitarb. geben den Umschlag von Phenolrot (7,5) an, während nach Clifford u. Wichmann zweckmäßiger der Umschlag von Thymolphthalein nach Blau (pH-Wert 9,5) zu wählen wäre, da sie bei Verwendung von CHCl_3 bereits bei dem niedrigeren pH einen geringen Angriff des Bleidithizonates wahrgenommen haben (bei Extraktion mit CCl_4 ließ sich ein solcher Angriff praktisch nicht beobachten⁹).

Da CHCl_3 bei pH 9,5 zu Emulsionsbildung neigt, dürfte es zweckmäßiger sein, einen zwischen 7,5 und 9,5 liegenden pH-Wert zu wählen. Die Verwendung von CCl_4 ist nicht ratsam (vgl. das oben beim Mischfarbenverfahren Gesagte).

H. Bohnenkamp u. W. Linneweh (11) schätzen den Pb-Gehalt, indem sie z. B. zu 0,5 oder 1 cm^3 der Reagenslösung (1—3 mg Dithizon auf 100 $\text{cm}^3 \text{ CCl}_4$) portionsweise unter gutem Durchschütteln so lange von der zu untersuchenden Lösung (wie üblich schwach alkalisch in Gegenwart von CN') zusetzen, bis die CCl_4 -Phase eben rot gefärbt wird. Die Reagenslösung wird vorher gegen eine Pb-Lösung bekannten Gehaltes eingestellt.

Auch das indirekte maßanalytische Verfahren (Umsetzung gegen Ag usw., vgl. S. 923) läßt sich verwenden [H. Fischer (20); W. Weyl, H. Rudow (34)]. Die oben (beim colorimetrischen Verfahren) beschriebene Möglichkeit von Pb-Verlusten kann hier am ehesten dann ausgeglichen werden, wenn man die Ag-Lösung statt gegen reine Dithizonlösung gegen eine Lösung von Bleidithizonat einstellt und einen möglichst geringen Überschuß an Ag anwendet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß einige Autoren zur Pb-Bestimmung die Extraktion mit Dithizonlösung lediglich zur Anreicherung und Abtrennung des Bleis benutzen und es dann nach anderen Methoden bestimmen.

Diese Verfahren gehen sämtlich auf eine Arbeit von N. L. Allport u. G. H. Skrimshire (7) zurück. Zur Zeit der Ausführung dieser Arbeit war nur der qualitative Nachweis von Blei mit Dithizon bekannt. Die genannten Autoren glaubten noch, daß eine colorimetrische Bestimmung mit dem Dithizonverfahren selbst nicht möglich wäre und bestimmten, ebenso wie später D. W. Kent-Jones u. C. W. Herd (15) sowie G. R. Lynch, R. H. Slater u. T. G. Osler (26), das Blei (nach Zerstörung des Dithizonates durch Oxydationsmittel) schließlich colorimetrisch als Bleisulfid. J. H. Loughrey (24) bestimmte größere Pb-Mengen (über 1000 γ) jodometrisch (als Chromat) oder auch elektrolytisch.

Alle diese kombinierten Verfahren bieten i. allg. keine Vorteile vor dem direkten Dithizonverfahren, zumal kleinere Pb-Mengen (unter etwa 20 g) nicht mehr bestimmt werden können.

Übrigens bringt die (an sich ganz überflüssige) Zersetzung von Bleidithizonat durch oxydierende Mittel zuweilen Störungen infolge Bildung schwer zersetlicher, gefärbter Oxydationsprodukte mit sich. Anstatt, wie D. C. Garrett (47), drei verschiedene Oxydationsmittel nacheinander anzuwenden, würde einfach ein wiederholtes Waschen des Extraktes mit Mineralsäure genügen, um das Blei wieder in die wäßrige Lösung in leicht bestimmbarer Form überzuführen.

Von anderen Schwermetallen können die Bleibestimmung bekanntlich Wismut, Zinn (2) und Thallium (1) hindern. Neben Wismut gelingt die Bestimmung des Bleis, wenn Bi in nicht zu großem Überschuß zugegen ist. Bisher sind für diesen Fall verschiedene Verfahrensvarianten angegeben worden: 1. Gemeinsame Extraktion von Pb und Bi, Entfernung des Wismuts aus dem Extrakt durch Waschen mit schwach alkalischen, Pb-Dithizonat möglichst wenig angreifenden Mitteln. 2. Vorherige Abtrennung des Wismuts durch Extraktion mit überschüssiger Dithizonlösung aus schwach saurer Lösung (etwa pH 2; Umschlag von m-Kresolpurpur). 3. Vorherige Abtrennung des Wismuts als Wismutjodid durch Extraktion mit Äthylacetat aus saurer Lösung.

Methode 1 wurde zuerst von H. Fischer u. G. Leopoldi (18), später von O. B. Winter u. Mitarb. (38), B. Behrens u. H. Taeger (36), S. L. Tompsett u. A. B. Anderson (42) angewandt. Zum Auswaschen des Wismuts dient meist eine 1%ige Kaliumcyanidlösung, gegebenenfalls mit Zusatz von sehr wenig Ammoniak. Die Pb-Bestimmung gelingt neben etwa 50 bis 100 γ Bi Fehler etwa 7 bis 10%. Methode 2 stammt von C. E. Willoughby, E. S. Wilkins u. E. O. Kraemer (41). Man verwendet eine stärkere Reagenslösung (0,2 g D./1 CHCl_3) und extrahiert mehrfach je 2 bis 5 min, bis die Dithizonlösung grün bleibt. Es können 2 bis 200 γ Pb neben 500 γ Bi (und wahrscheinlich noch größere Mengen) bestimmt werden. Für die Grenzen von Methode 3 [von H. J. Wichmann u. P. A. Clifford (48) vorgeschlagen] liegen keine zahlenmäßigen Angaben vor.

Zur Trennung des Bleis vom Zinn wird nach H. Fischer u. G. Leopoldi (9, 18) entweder wie beim Bi (Methode 1) verfahren (wenn es sich um nicht mehr als die etwa dreifache Menge Sn handelt), oder Zinn wird vorher durch Abrauchen mit einem Gemisch aus Brom und Bromwasserstoffsaure verflüchtigt. Es können noch 10⁻³% Pb im Sn bestimmt werden.

Die Verflüchtigung des Zinns bereitet jedoch Schwierigkeiten, wenn das Zinn nicht als Metall oder Halogenid, sondern in oxy-

discher Form (z. B. SnO_2 usw.) vorliegt. H. J. Wichmann u. P. A. Clifford (48) empfehlen, in diesem Falle vor dem Abrauchen mit dem Br_2/HBr -Gemisch zu der Zinnsäure so viel metallisches Zinn hinzuzusetzen, daß sich die Zinnsäure in HBr völlig auflöst. Beim Abrauchen setzen sie etwas Perchlorsäure hinzu. Pb kann z. B. noch neben dem 150fachen Überschuß von Sn (als SnO_2) bestimmt werden.

Außer den genannten Metallen kann bekanntlich noch Eisen(III) die Bleibestimmung stören, wenn es als oxydierend wirkendes Ferricyanid vorliegt. An Stelle der roten Färbung des Pb-Dithizonates erhält man bei der Extraktion einen mehr oder weniger gelb gefärbten Auszug. In Abwesenheit von CN^- ist die Oxydationswirkung von Fe(III) viel geringer [H. Fischer, G. Leopoldi (49)]. Ferrocyanid stört nicht, soweit es sich nicht zu Ferricyanid oxydiert. H. Kraft-Ström und Mitarbeiter (73) vermeiden dies durch Ausblasen des Scheidetrichters mit Stickstoff.

H. Cheftel u. M. L. Pigeaud (54) fanden, daß für das Eintreten und den Verlauf der Oxydation nicht nur die Konzentration an Fe^{+++} , sondern auch die Menge CN^- und Pb^{++} maßgebend ist. Je größer der Gehalt an Fe^{+++} ist, um so weniger CN^- reichen aus, um die Oxydation herbeizuführen. Z. B. läßt sich bei Anwesenheit von 0,5 mg Fe^{+++} und 10 γ Pb durch Zusatz von 7 cm³ 5%iger KCN-Lösung die Oxydation hervorrufen (gelbliche Färbung). Bei 8,0 mg Fe^{+++} und derselben Pb -Menge genügen hingegen bereits 2,5 cm³ KCN-Lösung zur Oxydation. Ist mehr Pb vorhanden (z. B. 80 γ), so beträgt die zur Oxydation erforderliche KCN-Menge im ersten Beispiel 12 cm³, im zweiten 6 cm³. Die zur Oxydation führende Menge KCN ist also abhängig vom Verhältnis Fe:Pb .

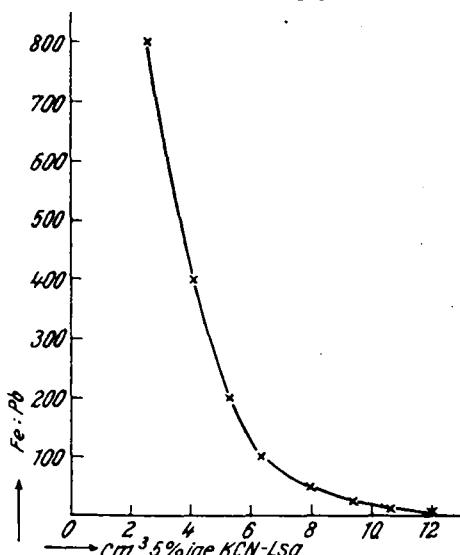


Abb. 9. Abhängigkeit der Oxydationswirkung vom Verhältnis Fe:Pb und vom KCN-Zusatz.

KCN-Lösung stufenweise in kleinen Portionen zusetzt, bis das störende Metall gerade nicht mehr mit Dithizon reagiert. Die endgültige Bestimmung führt man dann unter Zusatz der gefundenen KCN-Menge durch. Cheftel u. Pigeaud konnten auf diese Weise z. B. noch 10 γ Pb neben 5 mg Fe(III) und 2,5 mg Cu oder Zn bestimmen, ohne daß störende Oxydation bemerkt wurde.

Eine andere Möglichkeit, Pb selbst neben noch größeren Mengen Fe(III) zu bestimmen, besteht in der Anwendung geeigneter Reduktionsmittel in ausreichenden Mengen. Man kann z. B. die störende Oxydationswirkung durch einen Zusatz von Hydroxylaminochlorid aufheben [B. Behrens, H. Taeger (36); H. Fischer, G. Leopoldi (49)]. Am besten kocht man die Lösung nach Einstellung auf den für die Pb -Bestimmung erforderlichen pH-Wert kurz auf (vgl. S. 922). Es lassen sich z. B. noch 10 γ Pb neben 50 mg Fe(III) bestimmen²). An Stelle von Hydroxylaminchlorid kann man auch Natriumhydrosulfit verwenden. [H. Kraft-Ström, K. Wülfert und O. Sydnes (73)].

Wismut. Bi reagiert beim Schütteln mit Dithizonlösung (CCl_4) in Gegenwart von KCN (pH 7 bis 8) mit orangefarbener Farbe. E. G. des qualitativen Nachweises (nach H. Fischer u. G. Leopoldi (20)) 0,3 γ (Tropfenreaktion). Der Nachweis ge-

lingt neben allen Metallen außer Pb , Tl(I) und Sn(II) . Die beiden zuletzt genannten Metalle können durch Überführung in eine höhere Oxydationsstufe unschädlich gemacht werden.

Ist wenig Pb vorhanden (z. B. 50 γ), so extrahiert man das zuerst reagierende Blei gemeinsam mit dem sich anschließenden Wismut und wäscht den Extrakt mit 1%iger KCN-Lösung, wobei Bi in die wäßrige Lösung übergeht. Die wäßrige Lösung versetzt man nach Abtrennung der CCl_4 -Schicht mit einigen Kubikzentimetern einer 5%igen NH_4Cl -Lösung und schüttelt mit 0,5 cm³ reinem Chloroform. In Gegenwart von Bi färbt sich die CHCl_3 -Phase orangefarben.

Für die quantitative Bestimmung bestehen mehrere Möglichkeiten. Man kann das Wismut ganz entsprechend wie das Blei in Gegenwart von KCN extrahieren und den vom Dithizonüberschuß befreiten Extrakt zur colorimetrischen Bestimmung verwenden [H. Fischer (20)]. Da Bi-Dithizonat sich bereits oberhalb pH 9 zu zersetzen beginnt²), wird die schwach alkalische Lösung vor der Extraktion durch Zusatz verdünnter Säure oder Ammoniumsalzlösung auf einen zwischen 7 und 8 liegenden pH-Wert eingestellt (z. B. Umschlag von Phenolrot). Zur Entfernung des Dithizonüberschusses wird mit einer 1%igen KCN-Lösung, die auf je 100 cm³ mit 20 cm³ 5%iger NH_4Cl -Lösung versetzt wurde, zweimal nachgewaschen.

Abb. 10 zeigt die von H. Fischer u. W. Weyl (28) bestimmte Absorptionskurve des Bi-Dithizonates (gelöst in CCl_4).

Bezüglich der Fehlermöglichkeiten gilt grundsätzlich das gleiche wie bei der colorimetrischen Bestimmung des Bleis (s. S. 926). Es können am besten etwa 5 bis 60 γ Bi bestimmt werden. Der Analysenfehler liegt zwischen etwa 3 und 10%.

Unter den gleichen Extraktionsbedingungen kann man auch das indirekte maßanalytische Verfahren bei Verwendung einer gegen Dithizon eingestellten Ag-Lösung (vgl. S. 923) anwenden.

Bi kann auf diese Weise neben allen Metallen außer Pb , Sn(II) und Tl(I) bestimmt werden. Z. B. können noch etwa 5 · 10⁻⁸% Bi im Kupfer, Zink, Cadmium, Silber, Arsen usw. ermittelt werden. Die Bestimmung von Bi neben Sn kann in derselben Weise wie die Pb -Bestimmung (vgl. S. 927) ausgeführt werden. Bezüglich der Oxydationswirkung von Ferricyanid gilt grundsätzlich das gleiche wie beim Pb (vgl. S. 927).

Wismut läßt sich offenbar neben nicht allzu großen Mengen Pb (< 500 γ) noch mit befriedigender Genauigkeit bestimmen²), doch bedarf die hierbei anzuwendende Methode noch einer genauen Nachprüfung bezüglich der Größe des möglichen Analysenfehlers. Man versetzt die KCN-haltige Lösung tropfenweise mit so viel verdünnter Salpetersäure (1:10), bis Kongopapier gerade von Rot nach Blau umschlägt und extrahiert das Wismut mit einem größeren Überschuß an Dithizonlösung. Unter diesen Bedingungen wird nur wenig Blei zugleich extrahiert. Der Extrakt wird nach Waschen mit doppelt destilliertem Wasser zur Entfernung des Pb -Restes mit einer Waschlösung annähernd vom pH 6 (10 cm³ n/10 Essigsäure + 160 cm³ n/10 Na-Acetat) einmal nachgewaschen. Man kann dann nach Entfernung des Dithizonüberschusses Bi colorimetrisch oder maßanalytisch (s. o.) bestimmen.

In Gegenwart kleiner Pb -Mengen und zugleich anderer Schwermetalle werden Pb und Bi zunächst aus schwach alkalischer Lösung (pH 7 ... 8) in Gegenwart von KCN gemeinsam extrahiert. Die CCl_4 -Lösung wird dann mit Mineralsäure gewaschen und aus der alles Bi und Pb enthaltenden wäßrigen Lösung nach Einstellung auf den Umschlag von Kongopapier (vgl. oben) Bi in der oben geschilderten Weise bestimmt.

Wahrscheinlich wird es auch möglich sein, Bi ähnlich wie Pb nach einem Mischfarbenverfahren (vgl. S. 927) zu bestimmen, wobei man aus schwach saurer Lösung (pH 3 ... 4) mit einer bekannten überschüssigen Menge Dithizonlösung extrahieren und Mischfarben zwischen Orange und Grün erhalten würde. Allerdings wird dieses

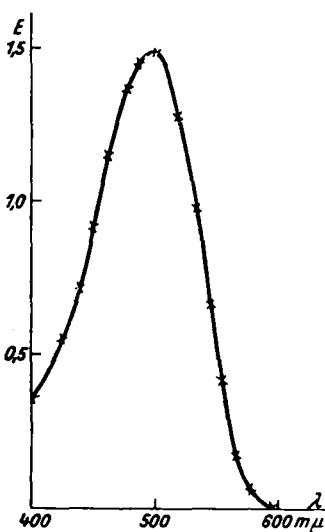


Abb. 10. Absorptionskurve des Bi-Dithizonates [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

Verfahren auch bei Anwesenheit von KCN noch durch eine Reihe Schwermetalle gestört (z. B. Zn, Cu, Ag, Hg).

Die Möglichkeit, Wismut wenigstens neben kleinen Pb-Mengen bestimmen zu können, ist von ziemlich großer Bedeutung, weil Bi fast stets in Gemeinschaft mit Pb vorliegt. In diesem Zusammenhang gewinnt die Methode von L. A. Haddock (23) Bedeutung, deren Zuverlässigkeit bereits von anderer Seite (vgl. 44, 45), nachgeprüft worden ist. Haddock verwendet das Extraktionsverfahren (CHCl_3) zur Abtrennung des Wismuts (und Bleis) in Gegenwart von KCN und Citrat und bestimmt es nach Zersetzung des Dithizonates mit oxydierenden Mitteln (konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) colorimetrisch als Jodbismutit-Ion¹²⁾ (nicht unter 10 γ Bi).

Als störende Metalle nennt Haddock Pb und Tl (in Mengen über 100 γ). Beim Colorimetrieren stören außerdem Hg und Cd, die aber durch die Tarnung mit KCN bereits weitgehend ferngehalten werden können. Es lassen sich noch $2 \cdot 10^{-3}\%$ Bi z. B. in Sb, Cu, Fe(III), Hg, Ag, Sn(IV) bestimmen.

Die Methode von Haddock wird neuerdings vom chemischen Unterausschuß des Fiscal Policy Joint Committee der englischen Messing-, Kupfer- und Neusilberindustrien (44, 45) als Standardverfahren zur Schnellbestimmung von Wismutspuren in Kupfer empfohlen.

Cu-Späne, z. B. 2 g, werden in 50%iger Salpetersäure gelöst; die Lösung wird mit H_2SO_4 abgeraucht, dann mit H_2O verdünnt und mit Citronensäure versetzt. Nachdem mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht wurde, wird nach der Methode von Haddock weiter verfahren (Einzelheiten im Original). Es können noch $2 \cdot 10^{-4}\%$ Bi im Cu bestimmt werden. Die gesamte Bestimmung dauert nur etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 h.

Es empfiehlt sich, vor der Extraktion durch Pufferung mit Ammoniumsalz (z. B. NH_4 -Nitrat) auf den pH-Bereich 7–8 einzustellen. An Stelle der Zerstörung des Dithizonates mit Oxydationsmitteln hat sich eine Zersetzung der Dithizonatlösung durch mehrfaches Waschen mit 10%iger H_2SO_4 als zweckmäßiger erwiesen¹³⁾. Die alles Bi und Pb enthaltende Säure wird zur Zerstörung von Spuren organischer Substanz unter Zusatz von H_2O_2 weitgehend abgeraucht. Nach Aufnahme des Rückstandes mit H_2O wird das Verfahren von Frick u. Engemann (s. o., Extraktion mit Amylalkohol) angewandt.

Zinn. Zweiwertiges Zinn reagiert mit Dithizonlösung in annähernd neutraler Lösung mit roter Färbung. Der günstigste pH-Bereich liegt zwischen etwa pH 6 und 9. Die rot gefärbte Lösung des Sn-Dithizonates in CCl_4 ist nur kurze Zeit beständig. Sie zerstellt sich bereits im Laufe weniger Stunden völlig.

Die Absorptionskurve der roten Lösung des Sn(II)-Komplexes in CCl_4 wurde von H. Fischer u. W. Weyl (28) ermittelt (vgl. Abb. 11).

Die Reaktion ist für die Spurensuche wenig geeignet. Sie wird zwar oberhalb pH 7 in Gegenwart von CN' nur durch Bi, Tl(I) und Pb gestört, doch kann ihre Empfindlichkeit leicht durch Hydrolyse der Sn(II)-Salzlösung unter Bildung von Stannit, sowie infolge Oxydation des zweiwertigen Zinns an Luft zu vierwertigem stark abnehmen. In stärker sauren Lösungen (z. B. etwa pH 4) verhält sich

Sn⁺⁺ ähnlich dem Zn⁺⁺. Selbst in Gegenwart von CN' stört bei diesem pH-Wert eine Reihe von Metallen (Ag, Cu, Hg, Zn, Bi, Tl(I), Pb). Eine analytische Verwendung hat diese Reaktion des Zinns bisher noch nicht gefunden. K. Heller, G. Kuhla, F. Machek (33), welche versuchten, Zinn(II) nach Extraktion mit Dithizonlösung und Zersetzung des Dithizonates mit Säure polarographisch zu bestimmen, erhielten sehr ungenaue Werte, was offenbar auf die oben erwähnten Schwierigkeiten zurückzuführen ist.

Mangan. Sehr unbeständig ist auch die Verbindung des Mangans mit Dithizon, das bei pH 11 reagiert (in CCl_4 braune Flocken, in CHCl_3 braunviolette Lösung). Die Reaktion besitzt keine analytische Bedeutung.

¹²⁾ Nach Frick u. Engemann, Chemiker-Ztg. 58, 505 [1929].

Eisen. Beständiger ist die violettrete Färbung, welche Fe(II) (in Gegenwart von Tartrat) im pH-Bereich 6–7 beim Schütteln mit Dithizonlösung (CCl_4) ergibt. Für analytische Zwecke wurde die Reaktion bisher nicht verwertet. Dreiwertiges Eisen ergibt kein komplexes Dithizonat.

Kobalt. In annähernd neutraler Lösung ergibt Co bei Extraktion mit Dithizonlösung (CCl_4) eine violette Färbung [H. Fischer (20)]. Der günstigste pH-Bereich liegt bei pH 7–9. Bemerkenswert ist, daß der einmal hergestellte CCl_4 -Extrakt sogar gegen starke Salzsäure (z. B. 6 n) ziemlich beständig ist und selbst beim Waschen mit KCN-Lösung kaum angegriffen wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch ungeklärt.

Zum qualitativen Nachweis des Kobalts kann die Reaktion wie der Nachweis von Zn (vgl. S. 924) in schwach saurer, mit Acetat gepufferten Lösung ausgeführt werden. E.G.: 0,25 γ (Reagensglasnachweis). Durch Tarnung mit Thiosulfat ist es möglich, den störenden Einfluß der meisten Metalle auszuschalten. Allerdings stören Zn, Pd und Ni (letzteres erst in mehr als hundertfacher Menge). Von der Färbung des Zinks kann die Co-Färbung durch ihre Beständigkeit gegenüber Ammoniumsulfidlösung unterschieden werden [vgl. H. Fischer (50)]. In Gegenwart von CN' unterbleibt die Co-Reaktion auch in schwach saurer Lösung.

Außer mit dem auf der Extraktionsreaktion beruhenden Nachweisverfahren kann Co auch noch in rein wäßriger Lösung nachgewiesen werden [H. Fischer (2)]. Auf Zusatz von in wäßriger verdünnter Ammoniaklösung gelöstem Dithizon zu einer ammoniakalischen Co-haltigen Lösung entsteht eine Violettfärbung (E. G. 0,4 γ im cm³). Der Nachweis wird durch edlere Metalle (Cu, Hg, Ag, Au, Pd)¹³⁾

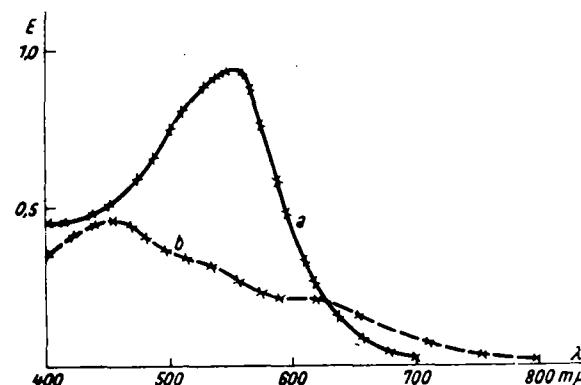


Abb. 11. Absorptionskurve des Sn(II)-Dithizonates (a) und einer aus alkalischer Lösung im CCl_4 -Auszug erhaltenen Färbung (b) [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

und durch Zink gestört. Im Nickel kann direkt noch 0,1% Co nachgewiesen werden (bei kleineren Co-Gehalten ist teilweise Entfernung des Nickels durch Dimethylglyoxim erforderlich). In NaOH-alkalischer Lösung ergibt Co mit entsprechend alkalischer Dithizonlösung eine blauviolette Färbung, die rasch verblaßt und in Grau übergeht. Diese Umwandlung erfolgt um so rascher, je mehr Co anwesend ist. In dieser Ausführungsform stört Zn nicht. Es können noch $10^{-3}\%$ Co im Zn nachgewiesen werden.

In stärker alkalischen Lösungen beobachtet man in der CCl_4 -Phase eine bräunliche Färbung und zugleich, vorübergehend, in der wäßrigen Lösung eine Violettfärbung. Die Natur der hierbei entstehenden Verbindungen ist noch nicht näher untersucht worden. Es scheint dabei Kobaltsulfid aufzutreten.

Die Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung des Kobalts mit Dithizon sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Es ist wahrscheinlich, daß die zur Bestimmung anderer Metalle mit Dithizon verwendeten Verfahren großenteils auch für die Co-Bestimmung verwendet werden können. Vf. behält sich eine genauere Untersuchung dieser Frage bei demnächst durchzuführenden Arbeiten vor.

Die Absorptionskurve des Co-Dithizonates, gelöst in CCl_4 , wurde von H. Fischer u. W. Weyl (28) bestimmt (Abb. 12). Kurve a zeigt die Kurve der violetten Lösung, die man bei Extraktion aus annähernd neutraler Lösung erhält. Kurve b ergibt die aus alkalischer Lösung extrahierte, bräunlich graue CCl_4 -Lösung.

K. Heller, G. Kuhla, F. Machek (33, 71) bestimmen Co polarographisch nach Extraktion mit Dithizonlösung und Zersetzung des Komplexes mit konzentrierter Salzsäure.

¹³⁾ Entfernung kleinerer Mengen (bis zu 100 γ) vorher durch Extraktion mit Dithizonlösung aus saurer Lösung.

Nickel. Nickel läßt sich aus schwach alkalischer Lösung mit Dithizonlösung extrahieren (CCl_4 oder CHCl_3). Der Extrakt ist schmutzig braun gefärbt. Im Absorptionsspektrum der Lösung in CCl_4 wurden in dem untersuchten Gebiet von 400 bis 800 μm [H. Fischer, W. Weyl (28)] zwei Maxima gefunden (vgl. Abb. 13, Kurve a). Es hat den Anschein, daß hier keine

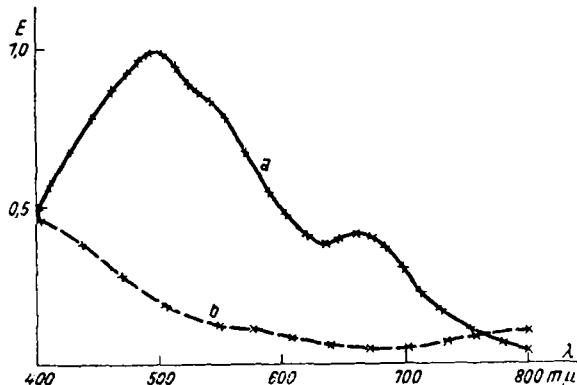


Abb. 13. Absorptionskurven der durch Nickel hervorgerufenen Färbungen der CCl_4 -Auszüge [nach H. Fischer u. W. Weyl (28)].

einheitliche Substanz vorliegt. In stärker alkalischer Lösung entsteht in der organischen Phase eine graue Färbung, während sich zugleich die wäßrige Schicht grünlich färbt. Kurve b in Abb. 13 gibt die Absorption des grau gefärbten CCl_4 -Auszuges wieder.

Auch beim Nickel zeigt der im oben erwähnten pH-Bereich gewonnene CCl_4 -Extrakt wie im Falle des Kobalts eine gewisse Beständigkeit gegen Mineralsäure. Sie ist jedoch geringer als beim Kobalt (teilweise Zersetzung bereits durch $\frac{1}{2}$ Salzsäure). Beim Waschen mit KCN -Lösung wird der CCl_4 -Auszug vollständig entfärbt.

Die Reaktion des Nickels mit Dithizon hat bisher noch keine besondere analytische Bedeutung erlangt. K. Heller, O. Kuhla, F. Machek (33, 71) extrahieren Nickel mit Dithizonlösung (CCl_4) und bestimmen das Nickel nach Zersetzung des Komplexes mit konzentrierter Salzsäure polarographisch.

Palladium. In schwach saurer Lösung (z. B. pH 4) reagiert Pd bei Extraktion mit Dithizonlösung (CCl_4) unter Bildung bräunlich-violettroter Flocken in der CCl_4 -Phase. Verwendet man CHCl_3 als Extraktionsmittel, so erhält man eine braunrote Lösung mit vereinzelten rötlichen Flocken. E. G. (in CCl_4) 0,4 γ [Tropfenreaktion; H. Fischer (20)]. Der Nachweis wird nur von Au gehindert. Die Reaktion unterbleibt in Gegenwart von CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und SCN^- . In alkalischer Lösung entsteht eine violette Färbung, die z. T. in die wäßrige Schicht übergeht.

Bei den angegebenen Reaktionsbedingungen bilden sich, wie es scheint, Verbindungen von Enolcharakter. Schüttelt man den in schwach saurer Lösung erhaltenen braunroten CHCl_3 -Extrakt mit einem geringen Überschuß an Dithizonlösung (CHCl_3), so schlägt die Farbe nach bräunlich-grün um. Es entsteht hierbei die Keto-Verbindung⁸). Der bräunlich-grüne Extrakt wird zum Unterschied von grüner Dithizonlösung durch Waschen mit Natronlauge (selbst 10 n) nicht entfärbt. Der Komplex ist außerdem auch außerordentlich beständig gegen Säure (z. B. 10 n- H_2SO_4). Schüttelt man die Lösung des grünen Komplexes (CHCl_3) mit überschüssiger Pd-Lösung, so bildet sich wieder die braunrote Verbindung zurück.

Durch indirekte Titration (entsprechend der Bestimmung des Quecksilbers, vgl. S. 925) konnte festgestellt werden, daß die grüne Verbindung stöchiometrisch im Verhältnis von 1 Pd : 2 Dithizonresten zusammengesetzt ist.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Farbreaktionen des Palladiums auch zur quantitativen Bestimmung eignen werden. Eine genauere Untersuchung dieser Frage behält sich Verfasser vor.

Platin. Die vierwertigen Kationen der Platingruppe reagieren mit Dithizon ebensowenig wie die dreiwertigen. Hingegen neigt zweiwertiges Platin wie Palladium zur Bildung eines (oder mehrerer?) Dithizonekomplexes. Erwärmst man eine

Platinchloridlösung mit schwefliger Säure und schüttelt nach dem Abkühlen mit Dithizonlösung (CCl_4), so beobachtet man in der wäßrigen Schicht eine violette bis violettrote Färbung. Der Farnton der CCl_4 -Phase wird dabei zwar aufgehellt, bleibt jedoch grün. In ammoniakalischer Lösung entsteht die Färbung nicht; sie tritt aber beim Ansäuern sogleich wieder auf²⁾.

Es scheint sich bei der Färbung um eine kolloidale Lösung zu handeln, denn zuweilen färbt sich nicht die wäßrige Lösung, sondern es entstehen violette Flocken, die sich an der Grenze $\text{H}_2\text{O}/$ organisches Lösungsmittel sammeln und einen violetten Ring ergeben. Die Flocken lösen sich nicht in CHCl_3 .

Die Untersuchung der analytischen Verwendbarkeit der Reaktion bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Besondere Anwendungsbereiche der Dithizonverfahren.

Die Dithizonverfahren werden heute nicht nur auf dem naheliegenden Gebiet der Analyse von Metallen und Legierungen verwendet, sondern haben inzwischen auch bei einer Reihe zum Teil ganz anderer Gebiete Anwendung gefunden. Sie haben dabei häufig zwecks Anpassung an die Eigenart des betreffenden Spezialgebietes gewisse Abänderungen erfahren.

Ein besonderes starkes Interesse ist auf dem Gebiete der medizinischen und biologischen Chemie bisher der Bleibestimmung entgegengebracht worden. Sie hat in der Gewerbemedizin bei der Erkennung der Bleikrankheit erhebliche Bedeutung erlangt.

Bei der Bestimmung von Bleispuren, wie überhaupt Schwermetallspuren, in biologischem Material muß auf folgende Umstände Rücksicht genommen werden: Die in Betracht kommenden Stoffe enthalten z. T. hochmolekulare organische Stoffe kolloider Natur, welche Schwermetallspuren hartnäckig adsorptiv festhalten können. Die organische Substanz muß daher vollständig zerstört werden. Sie enthalten ferner mehr oder weniger große Mengen Phosphate, welche in schwach alkalischer Lösung ausfallen oder Trübungen ergeben können. Um ein Mitreißen von Schwermetallspuren zu verhindern, müssen Maßnahmen zur Erreichung vollständig klarer Lösungen getroffen werden. Manche Autoren haben schließlich besondere Wege eingeschlagen, um eine störende Oxydation z. B. durch anwesendes Eisen(III) zu vermeiden. (Bez. neuerer Erfahrungen betr. Einfluß des Eisens vgl. S. 928).

Zur Bestimmung von Bleispuren in Urin wird am einfachsten und schnellsten ein bestimmtes Volumen mit Essigsäure angesäuert und Pb durch Mitfällung an einem Calciumoxalatniederschlag abgetrennt. In dem Niederschlag wird Pb nach dem Veraschen und Auflösen colorimetrisch (z. B. noch 5 γ/l) bestimmt [B. Behrens, H. Taeger (36), J. R. Roß, O. C. Lucas (43), K. Seelkopf, H. Taeger (12)]. Andere Autoren, z. B. P. A. Clifford, H. J. Wichmann (52), G. R. Lynch, H. R. Slater, T. G. Osler (26), H. Bohnenkamp, W. Linneweh (11) veraschen unter Zusatz von HNO_3 und bestimmen Pb in der Lösung des Rückstandes. Ebenso verfahren M. Kasahara, T. Kasahara (22) bei der Bestimmung von Pb-Spuren in der Cerebrospinalflüssigkeit von Kindern. Bei der Untersuchung von Urin, Stuhl, Blut, Gewebe, Knochen usw. auf Pb-Gehalt veraschen G. L. Tompsett u. A. B. Anderson (42) trocken unter Zusatz von HNO_3 (und, gegebenenfalls, Natriumphosphat) und extrahieren Pb (nebst anderen Schwermetallen) aus der schwach alkalisch gemachten Lösung des Rückstandes mit Natriumdiäthyl-dithiocarbamat, gelöst in Äther. Der ätherische Auszug wird zur Trockne verdampft, die organische Substanz durch Na₂Oxydation zerstört ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$) und in der Lösung des Rückstandes Pb (colorimetrisch) bestimmt. Durch die Extraktion mit Diäthyl-dithiocarbamatlösung wird etwaigen Störungen einerseits durch ausgeschiedenes Phosphat, andererseits durch Eisen aus dem Wege gegangen.

B. Behrens u. *H. Taeger* (36) sowie *K. Seelkopf* u. *H. Taeger* (12) bestimmen Pb-Spuren in Blut und Stuhl nach einer Na₂Oxydation der Substanz ($H_2SO_4 + HNO_3$) und Isolierung des Bleis durch Mitfällung an Kupfersulfid. Die gleiche Art der Mitfällung verwenden *P. A. Clifford* u. *H. J. Wichmann* (52) bei der Pb-Bestimmung in Knochen (nach vorhergehender Veraschung unter HNO_3 -Zusatz und Lösung des Rückstandes). *E. G. Wilkins*, *C. H. Willoughby*, *E. O. Kraemer*, *F. L. Smith* (37) bestimmen Pb-Spuren (titrimetrisch) im Blut nach einer Na₂Oxydation ($HNO_3 + H_2SO_4 + HClO_4$, Se-Katalysator) und Extraktion des Bleis aus der Lösung des Rückstandes, die unter Zusatz von Citrat (um Phosphat gelöst zu halten) schwach alkalisch gemacht wurde.

Weitere, erst kürzlich erschienene Arbeiten über die Bleibestimmung bei medizinisch-biologischen Untersuchungen stammen von *Fischer* und *Straller* (65), *F. Morton* (66), *H. Kraft-Ström*, *K. Wülfert* und *O. Sydnes* (73) und *R. Fabre* (74). Sie bringen nichts grundsätzlich Neues.

W. Deckert (29) bestimmt Zinkspuren in Urin und Stuhl. Nach Veraschen der organischen Substanz unter Zusatz von H_2SO_4 und HNO_3 und Entfernung der Cu-Spuren (gemeinsam mit zusätzlich zugefügtem $CuSO_4$) durch Sulfidfällung aus der sauren Aschenlösung wird Zn im Filtrat colorimetrisch (in wässriger Lösung, vgl. S. 924) bestimmt. Es sind z. B. noch bestimmbar $2 \cdot 10^{-4}\%$ Zn im Urin, $5 \cdot 10^{-3}\%$ Zn im Stuhl.

J. A. Filedt Kok (16) verwendete das Dithizonverfahren zur Bestimmung von Kupferspuren in Versuchstieren bei Fütterungsversuchen (vorherige Zerstörung der organischen Substanz durch Na₂Oxydation mit $H_2SO_4 + HNO_3$, *Kjeldahl*-Kolben).

In der Agrikulturchemie wird z. B. die Bestimmung von Cu-Spuren in Pflanzenaschen und in Böden nach *E. Stolze* (55) mit Dithizon durchgeführt. (Noch 10^{-3} bis $10^{-4}\%$ Cu bestimmbar.) Ebenso bestimmt *W. O. Winkler* (40) Quecksilber Spuren in Vegetabilien nach Zerstörung der organischen Substanz durch Na₂Oxydation ($HNO_3 + KMnO_4$) in einem besonders konstruierten Zersetzungsgefäß mit Innenkühlung zur Vermeidung der Verflüchtigung von Hg. Bleispuren in Phosphaten ermitteln *D. W. Kent-Jones*, *C. W. Herd* (15) nach Auflösung der Phosphate in Salzsäure, Zusatz von Citrat und Einstellung auf schwach alkalische Reaktion. Pb wird dabei nach der Methode von *N. L. Allport* u. *G. H. Skrimshire* (6, vgl. S. 927) bestimmt. In Knochenmehl, Fischmehl, Getreide, Gräsern usw. bestimmen *O. B. Winter* u. Mitarb. (38) ebenfalls Bleispuren nach Zerstörung der organischen Substanz durch Veraschen. Auch in der Nahrungsmittelchemie macht man von der Bleibestimmungsmethode vielseitigen Gebrauch. In den Vereinigten Staaten wird amtlicherseits (U. S. Food and Drug Administration, Washington) die Bestimmung von Blei mit Dithizon nach *P. A. Clifford* u. *H. J. Wichmann* (52) vorgeschrieben (vgl. auch *P. Berg* u. *S. Schmeichel* (32)). Pb-Spuren werden z. B. bestimmt in Äpfeln und Birnen (Rückstände von der Schädlingsbekämpfung), ferner in Wein, Süßmost, Limonaden, Bier, Marmeladen, Dosenkonserven (Pb-haltiges Lot) usw. Die angewandte Arbeitstechnik entspricht i. allg. der bereits oben beschriebenen. Zur Trennung von Phosphaten wird Pb z. B. an Calciumoxalat aus schwach saurer Lösung mitgefällt und in dem Niederschlag bestimmt, oder es wird in Gegenwart von Trinatriumcitrat (aus schwach alkalischer Lösung) extrahiert. Nicht wesentlich anders ist die Arbeitsweise von *O. B. Winter* u. Mitarb. (38), die das Verfahren als Schnellmethode verwenden und etwa 30—36 Pb-Bestimmungen in 8 h (z. B. in Äpfeln) durchführen können.

G. Schwarz, *O. Fischer* u. *H. Stotz* (67, 68) bestimmen Kupferspuren colorimetrisch in Milcherzeugnissen. *N. D.*

Sylvester und Mitarbeiter (26, 64) benutzen das Dithizonverfahren zur Extraktion von Cu- und Zn-Spuren.

K. Eble u. *H. Pfeiffer* (21) verwenden das Dithizonverfahren zum Nachweis des Erhitzungsgrades von Milch. Die in roher Milch enthaltene Peroxydase reagiert mit Dithizon (gelöst in Aceton) in Gegenwart von Säure unter Gelbfärbung, während sich bei hoch erhitzter Milch rötlich-violette Töne ergeben. Es können z. B. noch 3—5% erhitzte Milch, die zur Rohmilch zugesetzt wurden, durch typische Färbung nachgewiesen werden.

In der Wasseranalyse verwenden *P. Berg* u. *U. Schmeichel* das Mischfarbenverfahren zur Bestimmung von Pb-Spuren (vgl. S. 927). Sie stellen z. B. fest, daß Leitungswasser des ersten Abflusses von längere Zeit nicht benutzten Zapfstellen (Bleirohre) merklich bleihaltig ist. *S. L. Tompsett* (58) empfiehlt bei größeren Fe-Gehalten im Wasser eine Vorextraktion des Bleis mit ätherischer Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbonat und anschließende colorimetrische Pb-Bestimmung nach Zerstörung der organischen Substanz. Eine direkte Bestimmung wäre auch ohne diese Maßnahme möglich, wenn Hydroxylaminchlorid oder Thiosulfat zur Reduktion des Fe(III) verwendet wird (vgl. S. 928). *K. Heller*, *G. Kuhla*, *F. Machek* (35, 71) verwenden die Extraktion mit Dithizolösung zur Anreicherung von Schwermetallspuren bei der Analyse von Mineralwässern. Nach Zersetzung der Dithizionate mit konz. Salzsäure werden die Metallspuren polarographisch bestimmt.

Silberspuren in oligodynamisch wirkenden Wässern können nach dem Titrationsverfahren [*H. Fischer*, *G. Leopoldi*, *H. v. Uslar* (27)] bestimmt werden. Auch die Kupferbestimmung ist natürlich ohne weiteres möglich [colorimetrisch oder Mischfarbenverfahren, vgl. *C. Urbach* (69)].

In der Heilmittelkunde ist die Verwendung des Dithizonverfahrens von *H. Kaiser* u. *E. Wetzel* (31) für die Untersuchung homöopathischer Zubereitungen (Bestimmung von Schwermetallen in geringsten Konzentrationen) vorgeschlagen worden. Störungen durch Alkohol werden durch geeignete Verdünnung der Lösungen beseitigt.

In der gerichtlichen Chemie werden nach *K. Holsten* (60) Bleispuren im Schußfeld, die aus Zündhütchen der Munition stammen, mit Dithizon nachgewiesen und bestimmt. Auch *A. Brüning* und *M. Schnetka* (61) machen von dem Dithizonverfahren bei der Untersuchung von Schußspuren (sog. Schmauchhöfe und Kontusionsringe) auf Blei- und Zinkspuren Gebrauch.

Zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit von Zink und Zinklegierungen kann das Dithizonverfahren als Schnellmethode herangezogen werden¹⁴⁾. Bei der großen Empfindlichkeit der Reaktion gelingt es, in dem korrodierenden Medium in Lösung gegangenes Zink bereits nach Stunden oder wenigen Tagen zu bestimmen und damit die Dauer der Korrosionsprüfung ganz erheblich herabzusetzen (Zinkbestimmung nach dem Mischfarbenverfahren, vgl. S. 924).

Das Dithizonverfahren eignet sich sehr gut zu der sonst umständlichen und schwierigen Bestimmung von Zinkspuren in galvanischen Vernicklungsbädern¹⁴⁾, die möglichst keinen höheren Gehalt als etwa 50 mg Zn/l aufweisen dürfen. Die Extraktion des Zinks wird in schwach saurer Lösung in Gegenwart von KCN durchgeführt (vgl. S. 924).

W. Weyl u. *H. Rudow* (34) bestimmen die sog. Bleilässigkeit von Gläsern und Glasuren nach halbstündigem Kochen mit vierprozentiger Essigsäure. Pb wird in dem angreifenden Medium nach dem Verfahren der indirekten Titration bestimmt (vgl. S. 927).

¹⁴⁾ Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen von *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, über die später in einer anderen Zeitschrift ausführlicher berichtet werden wird.

N. L. Allport u. *G. H. Skrinshire* (7) verwenden das Dithizonverfahren zur Extraktion von in organischen Farbstoffen enthaltenen Bleispuren (nach vorheriger Na₂Boxydation der organischen Substanz); an Stelle der colorimetrischen Bestimmung des extrahierten Bleis als Sulfid (nach Zerstörung des Dithizonates) würde man heute zweckmäßiger das Bleidithizonat selbst als Bestimmungsform wählen (vgl. S. 927).

In der **Textilchemie** leistet das Dithizonverfahren zur raschen Ermittlung von geringen Kupfer- und Zinkgehalten in textilen Behandlungsbädern und in Geweben (z. B. Baumwolle, Leinen, Kunstseide) gute Dienste¹⁶⁾. Es wird dabei zunächst das Kupfer aus salzsaurer Lösung (bei Geweben Lösung der Asche) vollständig extrahiert und anschließend das Zink nach Pufferung der Lösung mit Natriumacetat abgetrennt.

Der Bleitetraäthylgehalt klopfester Motorentreibstoffe wird nach *B. Steiger* (70) mit Dithizon ermittelt.

[A. 115.]

Schrifttum.

- (1) *H. Fischer*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 4, Nr. 2, 158 [1926]. — (2) *H. Fischer*, ebenda 6, Nr. 2, 147 [1928]. — (3) *H. Fischer*, diese Ztschr. 42, 1025 [1929]. — (4) *H. Fischer*, Mikrochemie 8, 319 [1930]. — (5) *H. J. Brenneis*, Mikrochemie 9, 392 [1931]. — (6) *H. Fischer*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 10, Nr. 2, 99 [1931]. — (7) *N. L. Allport* u. *G. H. Skrimshire*, Analyst 57, 440 [1932]. — (8) *H. Fischer*, diese Ztschr. 46, 442 [1933]. — (9) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 12, Nr. 1, 44 [1933]. — (10) *H. Fischer*, diese Ztschr. 46, 517 [1933]. — (11) *H. Bohnenkamp* u. *W. Linneweh*, Dtsch. Arch. klin. Med. 175, 157 [1933]. — (12) *K. Seelkopf* u. *H. Taeger*, Z. exper. Med. 91, 539 [1933]. — (13) *G. Rienäcker* u. *W. Schiff*, Z. analyt. Chem. 94, 409 [1933]. — (14) *H. Wöbling* u. *B. Steiger*, diese Ztschr. 46, 279 [1933]. — (15) *D. W. Kent-Jones* u. *C. W. Herd*, Analyst 58, 152 [1933]. — (16) *J. A. Filedt Kok*, Diss. Amsterdam 1933. — (17) *J. R. Ross* u. *C. C. Lucas*, Canad. med. Ass. J. 29, 649 [1933]. — (18) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, diese Ztschr. 47, 90 [1934]. — (19) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. 97, 385 [1934]. — (20) *H. Fischer*, diese Ztschr. 47, 685 [1934]. — (21) *K. Eble* u. *H. Pfeiffer*, Z. Unters. Lebensmittel 68, 307 [1934]. — (22) *M. Kasahara* u. *T. Kasahara*, Klin. Wschr. 18, 1857 [1934]. — (23) *L. A. Haddock*, Analyst 59, 163 [1934]. — (24) *H. J. Wichmann* u. *C. W. Murray*, *P. A. Clifford*, *J. H. Loughrey* u. *F. A. Vorhes*, J. Ass. off. agric. Chemists 17, 108 [1934]. — (25) *G. R. Lynch*, *R. H. Slater* u. *T. G. Osler*, Analyst 59, 787 [1934]. — (26) *N. D. Sylvester* u. *L. H. Lampitt*, Analyst 60, 376 [1935]. —

¹⁶⁾ Private Mitteilung einer einschlägigen Firma.

- (27) *H. Fischer*, *G. Leopoldi* u. *H. v. Uslar*, Z. analyt. Chem. 101, 1 [1935]. — (28) *H. Fischer* u. *W. Weyl*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 14, Nr. 2, 41 [1935]. — (29) *W. Deckert*, Z. analyt. Chem. 100, 385 [1935]. — (30) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, ebenda 103, 241 [1935]. — (31) *H. Kaiser* u. *E. Wetzel*, Süddtsch. Apoth.-Ztg. 75, 150 [1935]. — (32) *P. Berg* u. *S. Schmeichel*, Z. Unters. Lebensmittel 70, 52 [1935]. — (33) *K. Heller*, *G. Kuhla* u. *F. Machek*, Mikrochemie 18, 193 [1935]. — (34) *W. Weyl* u. *H. Rudow*, Ber. dtsch. keram. Ges. 16, 281 [1935]. — (35) *J. Kraus*, Z. exper. Med. 95, 434 [1935]. — (36) *B. Behrens* u. *H. Taeger*, ebenda 96, 282 [1935]. — (37) *E. S. Wilkins jr.*, *C. E. Willoughby*, *E. O. Kraemer* u. *F. L. Smith*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 33 [1935]; Z. analyt. Chem. 108, 73 [1937]. — (38) *O. B. Winter*, *H. M. Robinson*, *F. M. Lamb* u. *E. J. Miller*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 265 [1935]. — (39) *R. M. Mehurin*, J. Ass. off. agric. Chemists 18, 192 [1935]. — (40) *W. O. Winkler*, ebenda, S. 638. — (41) *C. E. Willoughby*, *E. S. Wilkins* u. *E. O. Kraemer*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 285 [1935]. — (42) *S. L. Tompsett* u. *A. B. Anderson*, Biochemical J. 29, 1851 [1935]. — (43) *J. R. Ross* u. *O. C. Lucas*, J. biol. Chemistry 111, 2 [1935]. — (44) *Anonym*, Chem. Trade J. chem. Engr. 97, 31 [1935]. — (45) *Anonym*, Analyst 60, 554 [1935]. — (46) *L. A. Haddock*, ebenda S. 394. — (47) *D. C. Garratt*, ebenda S. 817. — (48) *H. J. Wichmann* u. *P. A. Clifford*, J. Ass. off. agric. Chemists 18, 315 [1935]. — (49) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, Z. exper. Med. 97, 819 [1936]. — (50) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. 107, 241 [1936]. — (51) *W. E. White*, J. chem. Educ. 18, 369 [1936]. — (52) *P. A. Clifford* u. *H. J. Wichmann*, J. Ass. off. agric. Chemists 19, 130 [1936]. — (53) *D. A. Biddle*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 99 [1936]. — (54) *H. Cheftel* u. *M. L. Pigeaud*, Ann. Falsificat. Fraudes 826, 76 [1936]. — (55) *E. Stolze*, Bodenkunde u. Pflanzenernährung. 1 [46], 115 [1936]. — (56) *N. Strafford*, Analyst 61, 170 [1936]. — (57) *H. Fischer* u. *G. Leopoldi*, Mikrochimica Acta 1, 30 [1937]. — (58) *S. L. Tompsett*, Analyst 61, 591 [1936]. — (59) *A. Russini*, Chemia (Rev. Centro Estud. Doctorado Quim.) 10, 286 [1936]. — (60) *K. Holsten*, diese Ztschr. 49, 771 [1936]. — (61) *A. Brüning* u. *M. Schnetka*, Chemiker-Ztg. 61, 827 [1937]. — (62) *W. E. White*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 231 [1936]. — (63) *A. W. Jewlanowa*, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.: Chimicheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii) 9, 1690 [1936], über Chem. Zentralbl. 1937, I, 3028. — (64) *N. D. Sylvester* u. *E. B. Hughes*, Analyst 61, 734 [1936]. — (65) *H. Fischer*, *H. Straller*, Dtsch. Apotheker-Ztg. 51, 1718 [1936]. — (66) *F. Morton*, Analyst 61, 465 [1936]. — (67) *G. Schwarz*, *O. Fischer*, *H. Stotz*, Milchwirtschaftl. Forschung 17, 314 [1936]. — (68) *G. Schwarz*, *O. Fischer* u. *H. Stotz*, Milchwirtschaftl. Forschung 18, 196 [1936]. — (69) *C. Urbach*: Stufenphotometr. Trinkwasseranalyse. Verl. E. Haim, Wien 1937, S. 181. — (70) *B. Steiger*, Petroleum 33, Nr. 27 [1937]. — (71) *K. Heller*, *G. Kuhla*, *F. Machek*, Mikrochemie 28, 78 [1937]. — (72) *H. Schäfer*, Mikrochimica Acta 1, 150 [1937]. — (73) *H. Kraft-Ström*, *O. Sydnes*, *K. Wülfert*, Biochem. Z. 290, 382 [1937]. — (74) *R. Fabre*, Presse med. 45, 827 [1937]; Chem. Zentralbl. 1937, II 3049.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 9. November 1937.

F. Krause, Hochspannungsinstirut der T. H. Berlin, Neubabelsberg¹⁷⁾: „Das magnetische Elektronenmikroskop und seine Anwendung für die biologische Forschung.“

Helmholtz, *Lord Raleigh* und *Abbe* fanden für das Auflösungsvermögen des Mikroskopes die Beziehung, daß der Abstand d_n zweier im Objekt benachbarter Punkte, die im Bilde noch getrennt wahrgenommen werden sollen, proportional der Wellenlänge λ der Strahlung und umgekehrt proportional der numerischen Apertur nA ist; also $d_n = \frac{\lambda}{nA}$, wobei für schrägen Lichteinfall noch der Faktor 2 in den Nenner zu setzen ist.

Mit dieser Erkenntnis ist die unterste Grenze der Auflösung im Lichtmikroskop bei Fehlerfreiheit der Linsensysteme für sichtbares Licht ($\lambda = 4400 \text{ Å}$), bei Schräglichtbeleuchtung bei etwa 1600 Å , für ultraviolettes Licht, das zuerst von *A. Köhler* in die Mikroskopie eingeführt wurde, bei etwa 800 Å zu suchen.

Die Bilder von Strukturen, deren Größe im Objekt diesen kleinsten Grenzabständen nahekommt, sind jedoch objektuntreu und lassen keine genauen Schlüsse auf die wahre Gestaltung der Materie zu. Erst wenn die Gefüge des Objektes

mehrere halbe Wellenlängen voneinander entfernt sind (das sind Abstände von über $0,5 \mu$), gibt das mikroskopische Bild die geometrische Form und Gestalt wieder.

Die Methoden der Dispersoidanalyse, wie Ultramikroskopie, Tyndallometrie, Trübungsmessungen und Ultrafiltration sie z. B. darstellen, gelangen zwar zu einer Größenbestimmung wesentlich kleinerer disperser Teilchen, können jedoch nur in wenigen Fällen Auskunft über Form und Gestalt der dispersen Teilchen geben. — So gut wie ganz versagen diese Methoden in der Biologie, wenn es gilt, die Organisation des kolloiden Plasmas zu untersuchen, ohne dabei das Gefüge der Zelle zu zerstören.

Die jüngst entwickelte Elektronenoptik (1) und die Elektronenmikroskopie haben nun die Erfüllung des Wunsches nach Gewinnung eines mikroskopischen Bildes, das Form, Gestalt und Größe von kolloid- und letztlich von molekulardispersen Systemen einschließt, in greifbare Nähe gerückt.

War in der Elektronenkinetik (Kathodenstrahloscillograph, Fernsehen) schon seit langem bekannt, daß Kathodenstrahlen durch magnetische und elektrostatische Felder beeinflußt werden, so zeigte sich erst im vergangenen Jahrzehnt an rotationssymmetrischen magnetischen Feldern (2), wie sie Magnetspulen liefern, und an rotationssymmetrischen, inhomogenen elektrostatischen Feldern, z. B. von aufgeladenen Lochblenden, daß diese die Fähigkeit einer echten Konzentrierung von Kathodenstrahlen besitzen.

Damit war die Möglichkeit gegeben, von einem im Strahlengang befindlichen Objekt ein Elektronenbild zu gewinnen bzw. die Elektronenemission selbst bildlich festzuhalten.

¹⁷⁾ Vorstand: Prof. *A. Matthias*.