

## Über die Zink-Bestimmung mit Dithizon

### Eine photometrische Mischfarbenmethode

Von Prof. Dr. G. KORTUM und Dr. B. FINCKH, Tübingen, Physikalisch-chemisches Inst. d. Universität,

#### Die Zink-Bestimmung nach Fischer u. Leopoldi.

Nach H. Fischer u. G. Leopoldi<sup>1)</sup> kann man Zink in schwach sauren Lösungen mit Dithizon quantitativ bestimmen, wenn man die anwesenden Fremdmetalle durch geeignete Zusätze wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{KCN}$ , „tarnt“. Der Überschuß an Dithizon wird durch Waschen mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung entfernt und das rote Zinkdithizonat photometriert. Der mittlere Fehler dieser Methode liegt nach Angaben der Vff. zwischen etwa 1 und 5% des vorhandenen Zinks.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, die Fehlergrenze bei gleichem oder womöglich geringerem Arbeits- und Zeitaufwand weiter zu verringern. Zu diesem Zweck haben wir die Fischer-Leopoldische Methode in allen Einzelheiten nachgeprüft, um zunächst festzustellen, ob die angegebenen Fehlergrenzen durch systematische Fehler oder durch Streuung bedingt sind. Zu diesem Zweck wurde mit dem lichtelektrischen Photometer von Bühl<sup>2)</sup> gearbeitet, mit dem sich die Streuung der eigentlichen Messung auf 0,1% herunterdrücken läßt. Für die Messungen wurde die Hg-Lampe mit Sperrfilter für die Linie  $546 \mu\text{m}$  (Schottfilter OG 1 + BG 20) benutzt. Wie aus der photographisch aufgenommenen Absorptionskurve<sup>3)</sup> hervorgeht, liegt diese Wellenlänge im steilen Bandenabfall, so daß die Messung sehr empfindlich wird<sup>4)</sup>.

Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der Extinktion einer Lösung von Zinkdithizonat in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Es ergab sich eine Extinktionsabnahme von 0,5%

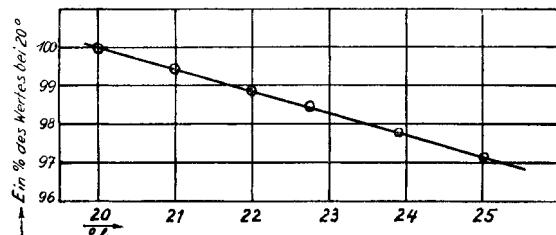


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Extinktion  $E_{546} \mu\text{m}$  einer Zn-Dithizonat-Lösung.

je 1° Temperaturerhöhung (vgl. Abb. 1). Alle Messungen wurden deshalb bei konst. Temperatur ( $25^\circ \pm 0,2^\circ$ ) durchgeführt.

Nach den Angaben von Fischer<sup>5)</sup> muß die grüne Lösung von Dithizon in  $\text{CCl}_4$ , mit der das Zink extrahiert werden soll, vorher von einem gelben Oxydationsprodukt, das im handelsüblichen Dithizon enthalten ist, befreit werden. Sie wird zu diesem Zweck mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung behandelt, wobei das Dithizon in die wäßrige Phase geht und das Oxydationsprodukt mit gelber Farbe im  $\text{CCl}_4$  bleibt. Man trennt ab, unterschichtet mit frischem  $\text{CCl}_4$  und säuert an. Beim Schütteln geht das Dithizon praktisch vollständig wieder mit grüner Farbe in die  $\text{CCl}_4$ -Phase.

Wenn man jedoch das Dithizon vorsichtig, d. h. ohne heftiges Schütteln, außerdem im Dunkeln, löst, enthält die Lösung kaum Oxydationsprodukt, d. h. die  $\text{CCl}_4$ -Phase erscheint beim Schütteln mit verd.  $\text{NH}_3$  praktisch farblos. Es scheint demnach, als ob sich das Oxydationsprodukt erst beim Schütteln mit Luft unter Einwirkung des Lichtes bildet (siehe auch weiter unten). Die grüne Dithizon-Lösung unter 1%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , im Dunkeln aufbewahrt, ist, wie Fischer angibt und wir bestätigt gefunden haben, längere Zeit haltbar.

Zahlreiche an Lösungen mit vorgegebenem Gehalt an Zink und Fremdmetallen (Pb, Cu, Co, Ni, Mg, Fe, Al, Sn, Si Mn) angestellte quantitative Extraktionen nach dem Verfahren von Fischer ergaben stets 4–6% Zink zu wenig. Als Fehlerquellen kommen in Frage: 1. ungünstiger pH-Bereich und u. U. dadurch bedingte unvollständige Extraktion; 2. das

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **47**, 691 [1934]; Z. analyt. Chem. **97**, 385 [1934]; ebenda **107**, 241 [1936]; W. Deckert, ebenda **100**, 385 [1935]; G. Rienäcker u. W. Schiff, ebenda **94**, 409 [1933]; H. Fischer, diese Ztschr. **42**, 1025 [1929]; H. Fischer, ebenda **50**, 922 [1937]; H. Grubitsch u. J. Sinigoy, Z. analyt. Chem. **114**, 30 [1938].

<sup>2)</sup> Vgl. G. Kortum, Chem. Technik **15**, 167 [1942].

<sup>3)</sup> H. Fischer, diese Ztschr. **50**, 922 [1937].

<sup>4)</sup> Vgl. G. Kortum: Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Springer 1942, S. 67 ff.

<sup>5)</sup> Schnellmethode für Bestimmungen von Zn in Al-Umschmelzlegierungen H. Fischer u. G. Leopoldi, Aluminium **25**, 356 [1943].

Tarngemisch, das möglicherweise auch Zink in geringen Mengen tarnt und 3. das Waschen mit  $\text{NH}_3$ - bzw.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung zur Entfernung des Dithizon-Überschusses, wobei die Möglichkeit besteht, daß Zinkdithizonat z. T. in  $\text{ZnS}$  übergeführt wird.

#### Systematische Fehlerquellen.

Mit Hilfe eines Essigsäure-Acetat-Puffers<sup>6)</sup> wurden Lösungen von zunehmendem pH (4–6) bei gleicher Pufferkapazität hergestellt und die einzelnen Pufferlösungen durch Schütteln mit einer Dithizon- $\text{CCl}_4$ -Lösung gereinigt. Gleiche Mengen einer Zinksulfat-Lösung wurden daraufhin mit jeweils  $25 \text{ cm}^3$  der verschiedenen Puffer versetzt und mit Dithizon extrahiert. Photometriert wurde die Mischfarbe von rotem Zinkdithizonat und freiem Dithizon, um das Waschen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  zu vermeiden. In allen Fällen wurde innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 1\%$  die gleiche Extinktion erhalten, jedoch nimmt mit sinkendem pH die Extraktions-Zeit sehr stark zu, d. h. man muß sehr lange schütteln, um vollständige Extraktion zu erzielen. Eine Extraktion bei  $\text{pH} \sim 6$  ist daher am günstigsten, bei noch höheren pH-Werten geht allmählich Zinkdithizonat auch in die wäßrige Phase.

Um zu klären, ob u. U. auch Zink in geringen Mengen vom Tarngemisch getarnt wird, haben wir einmal Zink in Gegenwart von Puffer ( $\text{pH} \sim 6$ ), das andere Mal in Gegenwart von Puffer und Tarngemisch<sup>7)</sup> extrahiert. Photometriert wurde wieder die Mischfarbe aus demselben Grunde wie oben. Bei genügend sorgfältiger, d. h. langer Extraktion<sup>8)</sup> wurde in beiden Fällen die gleiche Extinktion erhalten. Zink wird also unter geeigneten Versuchsbedingungen nicht mit getarnt bzw. das Zinkdithizonat ist beständiger als der im Tarngemisch entstehende Zink-Komplex.

Die Vermutung lag nahe, daß beim Schütteln der mischfarbigen Dithizon-Dithizonat-Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung nicht nur das grüne Dithizon entfernt, sondern auch ein Teil des Zinkdithizonats unter Bildung von  $\text{ZnS}$  zerstört wird. Eine reine Zinkdithizonat-Lösung in  $\text{CCl}_4$  wurde wiederholt mit der gleichen Menge  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung (0,05 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in  $100 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ , hergestellt aus reinem 2mal umkristallisiertem  $\text{Na}_2\text{S}$ ) 1 min geschüttelt und nach jedem Schütteln die Extinktion gemessen. Dabei ergab sich eine Extinktionsabnahme, wie sie Abb. 2

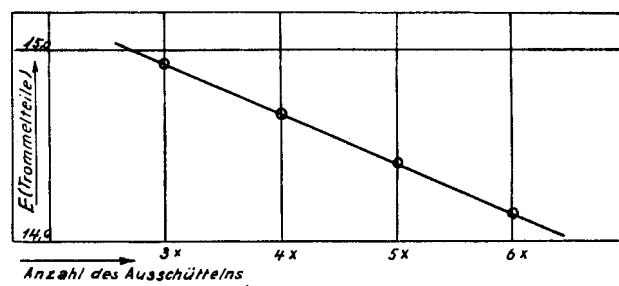


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion einer Zn-Dithizonat-Lösung von der Häufigkeit des Ausschüttelns mit  $\text{Na}_2\text{S}$ .

zeigt. Außerdem wurde in einer weiteren Versuchsreihe die Abhängigkeit der Extinktion vom Dithizon-Überschuß bei gleicher Zeitdauer und Häufigkeit des Behandlens mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung untersucht; die Lösungen enthalten also die gleiche Menge Zinkdithizonat, aber steigenden Überschuß an freiem Dithizon. Es ergaben sich folgende Zahlen:

→ steigender Dithizon-Überschuß →				
E (Trommelteile) gemessen gegen $\text{CCl}_4$ ...	13,055	13,261	13,665	13,792

Das Zinkdithizonat wird also von der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung angegriffen<sup>9)</sup>. Bei steigendem Dithizon-Überschuß wird zwar das  $\text{Na}_2\text{S}$  in erster Linie zum Entfernen des Dithizons verbraucht, aber der Überschuß an  $\text{Na}_2\text{S}$  greift auch das Dithizonat an. Da man

<sup>6)</sup> M. Steiner: Methoden der Fermentforschung. Verlag Thieme, Leipzig 1941, S. 761 ff.

<sup>7)</sup> Zusammensetzung siehe weiter unten unter Arbeitsvorschrift.

<sup>8)</sup> In Gegenwart des Tarngemisches geht die Extraktion bei gleichem pH  $\sim 6$  sehr langsam vor sich, was darauf schließen läßt, daß sich zunächst im Tarngemisch ein Zink-Komplex bildet, der aber durch das Dithizon langsam zerstört wird.

bei unbekanntem Zink-Gehalt der Legierungen stets wechselnde Mengen Dithizon im Überschuß haben wird, auch wenn man immer mit der gleichen Menge Dithizon-Lösung gleicher Konzentration extrahiert, liegt hier eine Fehlerquelle vor, die sich mit der *Fischerschen* Methode nicht vermeiden läßt.

Nach Angabe von *Fischer*<sup>10)</sup> kann man auch versuchen, den Dithizon-Überschuß mit verd. NH<sub>3</sub>-Lösung zu entfernen. Er empfiehlt jedoch diese Methode nicht, weil NH<sub>3</sub>-Lösung, selbst aus doppelt dest. H<sub>2</sub>O und frisch dest. NH<sub>3</sub> hergestellt, angeblich stets mit Dithizon noch geringe Zink-Reaktion zeigt. Wir haben aus NH<sub>3</sub>-Gas und Leitfähigkeitswasser frisch hergestellte NH<sub>3</sub>-Lösung mit Dithizon geschüttelt und konnten ebenfalls eine deutliche Rotfärbung beobachten. Wenn man jedoch das NH<sub>3</sub> mit verd. Essigsäure, die vorher durch Schütteln mit Dithizon-Lösung gereinigt wurde, neutralisiert und in gepufferter Lösung (pH ~6) extrahiert, tritt keine noch so geringe Rotfärbung auf, was wohl als Beweis dafür angesehen werden kann, daß es sich hier um keine Zink-Verunreinigung handeln kann. Auch ist unter konstant gehaltenen Versuchsbedingungen die Rötung in keiner Weise reproduzierbar. Wir sind daher der Überzeugung, daß es sich hier ebenfalls um ein (in alkalischer Lösung) in Gegenwart von Licht und Sauerstoff entstehendes Oxydationsprodukt handelt, wie man es auch z. B. beim Filtrieren einer grünen Dithizon-Lösung alsbald am oberen Rand des Filters beobachten kann

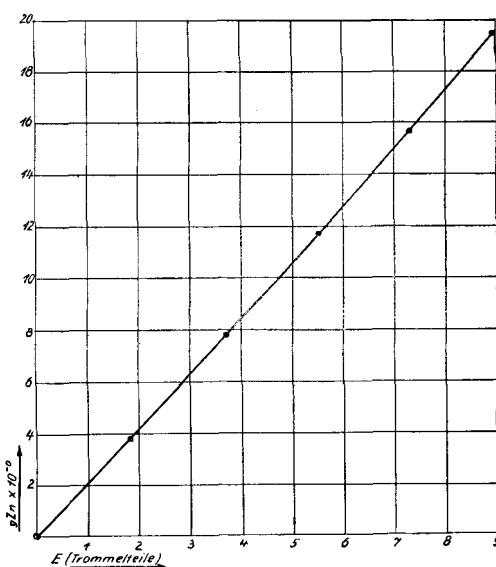


Abb. 3. Eichkurve.

Mischfarbe gegen grüne Dithizon-Lösung gemessen.  
 $E_{546} \text{ m}\mu = 0,3$ ,  $d = 5 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ \pm 0,2^\circ$ ,  $25 \text{ cm}^3$  Extrakt.

sollte. Beide Punkte werden durch die folgende Mischfarbe berücksichtigt.

### Meßprinzip und Arbeitsvorschrift.

Die Zink-Lösung von pH ~6 wird mit 25 cm<sup>3</sup> Dithizon-Lösung bekannter Extinktion ( $c \sim 1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l,  $d = 5 \text{ mm}$ ,  $E_{546} = 0,3$ ) extrahiert und die entstehende Mischfarbe gegen die gleiche grüne Dithizon-Ausgangslösung als Vergleich gemessen. Der Zink-Gehalt wird an Hand einer vorher aufgestellten Eichkurve (vgl. Abb. 3) festgestellt. Indem man gegen die grüne Ausgangslösung als Vergleichslösung mißt, wird gleichzeitig das Reinigen der Dithizon-Lösung von u. U. vorhandenem oder gebildetem Oxydationsprodukt überflüssig.

<sup>10)</sup> Es gelingt sogar, eine Zinkdithizon-Lösung durch sehr häufiges Schütteln mit immer neuen Portionen Na<sub>2</sub>S-Lösung fast völlig zu entfärbten.

<sup>10)</sup> H. Fischer u. G. Leopoldi, Z. analyt. Chem., 107, 241 [1936].

## Zur oxydimetrischen Sauerstoff-Bestimmung in Wasser und in Gasen

Von Dr. habil. WOLFGANG LEITHE, Analytisches Laboratorium eines Werkes der I.G. Farbenindustrie A.-G.

In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten wurden Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in Wasser<sup>1)</sup> sowie in Gasen<sup>2)</sup> beschrieben, die ohne Verwendung jod-haltiger Reagentien durchführbar sind. Im vorliegenden werden neue Erfahrungen mitgeteilt, die hinsichtlich Anwendungsbereich und Genauigkeit der beiden Methoden wesentliche Verbesserungen ergeben.

Bei der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wässern hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Rücktitration des unverbrauchten Eisen-(II)-Ions nicht mit KMnO<sub>4</sub>, sondern mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung und Diphenylamin-Schwefelsäure als Redox-

### Erforderliche Reagenzien.

1. Dithizon, CCl <sub>4</sub>	5. KCN 5%ig
2. HCl 5n, KClO <sub>3</sub>	6. HCl 1n
3. NH <sub>3</sub> 12,5%ig	7. Natriumacetat 5%ig
4. Ammoniumoxalat 5%ig	8. Natriumthiosulfat 50%ig

### Tarngemisch nach Fischer.

(Reihenfolge einhalten)
15 Tropfen NH <sub>3</sub> (3.)
1,5 cm <sup>3</sup> Ammoniumoxalat (4.)
15 cm <sup>3</sup> KCl (5.)
35 cm <sup>3</sup> HCl (6.)

Das Gemisch wird durch Waschen mit Dithizon-Lösung gereinigt und anschließend filtriert.

2,5 mg Dithizon werden in 100 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> gelöst. Zur Lösung und Aufbewahrung benutzt man zweckmäßig eine braune Flasche oder umwickelt den Kolben mit einem schwarzen Tuch. Die Lösung wird filtriert und durch Verdünnen mit CCl<sub>4</sub> auf eine Extinktion von  $E = 0,3$  gebracht<sup>11)</sup>, gemessen bei 546 m $\mu$  im 5-mm-Trog gegen reines CCl<sub>4</sub> und unter Berücksichtigung des Trogfehlers<sup>12,13)</sup>.

0,1 g der Zink-haltigen Legierung werden in 10 cm<sup>3</sup> 5 n-HCl gelöst und nach Beendigung der Gasentwicklung in der Hitze mit 0,1 g KClO<sub>3</sub> oxydiert. Es wird noch 5 min zum Sieden erhitzt und die Lösung nach dem Erkalten im Meßkolben zur Marke aufgefüllt (bei Legierungen mit mehr als 1% Zink im 1000-cm<sup>3</sup>-Kolben, bei kleineren Mengen im 500-cm<sup>3</sup>-Kolben). Die Lösung wird filtriert zur Entfernung u. U. vorhandener Trübungen (z. B. SiO<sub>2</sub>), wobei die zuerst durchlaufenden Anteile verworfen werden.

10 cm<sup>3</sup> der Zink-haltigen Lösung werden in einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden Schütteltrichter mit kurzem Ablaufrohr mit 25 cm<sup>3</sup> Pufferlösung (pH ~6) und 30 cm<sup>3</sup> Tarngemisch nach Fischer (s.o.) versetzt. In einen kleinen Erlenmeyer pipettiert man 25 cm<sup>3</sup> der bereiteten Dithizon-Lösung ( $E_{546} = 0,3$ ). Mit dieser Lösung wird im Schütteltrichter in 5 Anteilen zu  $\sim 5 \text{ cm}^3$  extrahiert, indem man jedesmal etwa 1 min kräftig schüttelt und die CCl<sub>4</sub>-Phase dann in ein trockenes Körbchen abläßt. Beim fünftenmal bleibt die Lösung grün. Sind alle Anteile vereinigt, so gibt man nochmals einen Teil des mischfarbigen Extraktes in den Schütteltrichter zurück, um durch kurzes einmaliges Schütteln den letzten Rest der in der Lösung schwebenden grünen Tröpfchen mit dem Extrakt zu vereinigen. Der gesammelte Extrakt wird durch ein kleines Faltenfilter in ein trockenes Körbchen filtriert.

Zur Herstellung der Vergleichslösung werden 25 cm<sup>3</sup> genau so behandelt, jedoch ohne die 10 cm<sup>3</sup> Zink-Lösung, wobei es hier genügt, nur einmal mit dem gesamten Anteil zu extrahieren (~1 min).

Nach diesem Verfahren durchgeföhrte Messungen sind auf  $\pm 1\%$  der gemessenen Extinktion reproduzierbar. Die Fehlgrenze liegt bei  $\pm 1,5\%$  des Zink-Gehaltes. Sind alle Lösungen vorbereitet, so läßt sich eine Analyse in 15 min durchführen.

### Beispiel einer Zink-Bestimmung mit und ohne Fremdmetall.

Zn t theore.) in g	Trommelt.	Trog- fehler	Mittel- korrig.	Zn gefunden in g	Fehler in %	
$11,06 \times 10^{-6}$	6,663	+ 0,032	6,685	$11,00 \times 10^{-6}$	- 0,54	Zn ohne Fremdmetall
	6,642					
$8,28 \times 10^{-6}$	5,103	+ 0,032	5,123	$8,20 \times 10^{-6}$	- 0,97	
	5,083					
$9,98 \times 10^{-6}$	6,132					Zn neben Fremdmetall
	6,172	- 0,014	6,151	$10,06 \times 10^{-6}$	+ 0,80	
$9,98 \times 10^{-6}$	6,193					
	6,131					
$9,98 \times 10^{-6}$	6,068	- 0,014	6,085	$9,94 \times 10^{-6}$	- 0,40	
	6,098					
$6,41 \times 10^{-6}$	4,013					
	4,045	+ 0,020	4,042	$6,33 \times 10^{-6}$	- 1,25	
	4,019					

Eintrag 10. Januar 1944. [A. 7.]

<sup>11)</sup> Dies geschieht am besten, indem man zunächst die Extinktion der Ausgangslösung (2,5 mg in 100 cm<sup>3</sup>) mißt und dann zu einem bestimmten Volumen der Lösung eine berechnete Menge CCl<sub>4</sub> dazugibt; die zugegebene Menge CCl<sub>4</sub> wird berechnet, indem man voraussetzt, daß sich innerhalb eines kleinen Konzentrationsintervalls die Extinktion linear mit der Konzentration ändert.

<sup>12)</sup> G. Kortüm, Chem. Technik 15, 167 [1942].

<sup>13)</sup> Die Lösung läßt sich auch aus einer konzentrierteren, unter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Dunkeln aufbewahrten (s. oben) Vorratslösung herstellen. Es hat sich aber als nötig erwiesen, die verdünnte Lösung an jedem Tage neu herzustellen.

Indicator durchzuführen. Die Einwirkung reduzierender Verunreinigungen des Wassers auf K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist erheblich geringer als auf KMnO<sub>4</sub> und gestattet eine scharfe Titration auch mit  $n/50$ -Lösungen. Nunmehr können auch bei ausgesprochenen Abwässern Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den jodometrischen Verfahren erzielt werden.

Die jodometrischen Verfahren werden im wesentlichen in zwei Ausführungsformen angewandt: nach der ursprünglichen Vorschrift von Winkler und nach den „Einheitsverfahren“<sup>14)</sup>. Erstere liefert nur bei reinen Wässern richtige Ergebnisse, da

<sup>14)</sup> Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung, Fachgruppe für Wasserchemie im VDCh. Verlag Chemie, Berlin 1936.