

5. Dithizon als Hilfsmittel in der Emissionsspektralanalyse

von F. Rohner.

(20. XII. 37.)

Die chemische Emissionsspektralanalyse gewinnt in Wissenschaft und Technik ständig wachsende praktische Bedeutung. Zu den alten Anwendungsgebieten der Methode — Mineralwasseranalyse, Astronomie, Metallographie, Mineralogie etc. — gesellte sich beispielsweise in neuester Zeit die Medizin¹⁾. Eng verknüpft mit dieser Ausbreitung praktischer Anwendungen ist eine rege methodische Arbeit zahlreicher wissenschaftlicher und technischer Forschungslaboratorien im Gange.

Obwohl die Spektralanalyse für bestimmte Zwecke zu einfachen, leicht anlehrbaren Serienmethoden entwickelt werden kann, muss sie — gesamthaft betrachtet — als äusserst vielfältige, schwierige Untersuchungsmethode angesprochen werden. Es sei nur auf die reiche Modifizierbarkeit der Anregungsverfahren verwiesen. Je nach Zustandsform des Untersuchungsobjekts und nach Art der zu erlangenden Aufschlüsse hat man zu wählen zwischen verschiedenen Flammenmethoden, Lichtbogen, Abreissbogen, kondensiertem Funken und Hochfrequenzfunken. Die aufgeführten elektrischen Verfahren sind weiter modifizierbar nach Spannung, Stromstärke, Kapazität, Selbstinduktion etc.

Der Anwendungsbereich der Spektralanalyse und die Differenzierbarkeit der zu erhaltenden Resultate wachsen mit Anzahl und Anpassungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Arbeitsmethoden. Dabei sind auch Vorbehandlungen der Untersuchungsobjekte, z. B. chemische Isolierung und Anreicherung der zu bestimmenden Elemente, in Betracht zu ziehen. Es ist wohl ein wertvoller Vorteil der Spektralanalyse, dass mit geeigneten Anregungsverfahren grundsätzlich jedes Material direkt untersucht werden kann. Es lässt sich dadurch die grosse Gefahr mikrochemischer Methoden — Einschleppung des nachzuweisenden chemischen Individuums durch nicht höchstgradig reine Reagenzien — umgehen. Aus dieser direkten Untersuchung ohne chemische Vorbehandlung ein starres Prinzip zu machen, wäre aber verfehlt. Die der Spektralanalyse sich stellenden und mit ihr lösbaren Aufgaben sind so mannigfaltig, dass durch schematisch beschränkte Behandlung die Möglichkeiten der Methode nicht erschöpft werden können. Es sollen vielmehr von Fall zu Fall möglichst vielseitig die optimalen Untersuchungsver-

¹⁾ Vgl. *F. Rohner*, *Helv. med. Acta*, im Druck.

hältnisse ermittelt werden. Die spezielle Eignung der Spektralanalyse für die serienweise Untersuchung gleichartiger technischer Objekte besteht darin, dass eben diese Abstimmung des Untersuchungsverfahrens auf spezielle Gegebenheiten der zu lösenden Aufgabe ein für allemal ausgeführt wird. Die laufenden Handgriffe jeder einzelnen Bestimmung lassen sich dabei gewöhnlich so beschränken, dass in bezug auf Einfachheit und Kürze der Ausführung die Spektralanalyse als jeder andern Methode überlegen anerkannt werden muss.

Als weiterer Vorteil der Spektralanalyse ist ihr geringer Materialbedarf allgemein bekannt. Aus ihm ergibt sich ein prinzipiell wichtiger Unterschied gegenüber der chemischen Analyse: Die Spektralanalyse gibt bei direkter Untersuchung fester Objekte die lokale Elementverteilung, während die chemische Analyse — der Grösse der benötigten Untersuchungsprobe entsprechende — Durchschnittswerte liefert. Es ist demnach bei der Interpretation spektralanalytischer Resultate Vorsicht geboten. Nur bei feinstdisperser Verteilung des bestimmten Elements im untersuchten Material darf der gefundene Gehalt dem untersuchten Objekt als solchem zugeschrieben werden. In Zweifelsfällen kann durch eine Serie von Analysen desselben Objekts Aufschluss über die Gleichmässigkeit der Verteilung erhalten werden.

Diese Schwierigkeit fällt weg bei der spektralanalytischen Untersuchung von Lösungen. Bei diesen ist die Forderung nach feindisperser Verteilung auch im ungünstigsten Fall der kolloidalen Lösungen ideal erfüllt. Eine in ihrer Art sehr gute Methode zur Untersuchung von Lösungen ist die von *H. Lundegårdh*¹⁾ entwickelte. Sie arbeitet mit Flammenanregung und Zerstäubung wässriger Lösungen. Nun steht aber selbst die hier angewandte Acetylen-Luft-Flamme in bezug auf Anregungsenergie weit hinter den modernen elektrischen Anregungsverfahren zurück. Es ist also eine naheliegende Aufgabe der spektralanalytischen Technik, diese energiereichen elektrischen Anregungsverfahren, die erstmals für die Analyse von Metallen, resp. Legierungen angewandt wurden, auch der Untersuchung von Lösungen nutzbar zu machen. Dagegen erheben sich verschiedene Schwierigkeiten. Sie beruhen auf Störungen elektrolytischer und thermischer Natur. Störungen der erstgenannten Art sind zu befürchten, wenn in Wasser gelöste Elektrolyte analysiert werden sollen. Die elektrolytische Abscheidung verschiedener Metalle geschieht immer fraktioniert gemäss der elektrochemischen Spannungsreihe. Eine bei einer spektralen Anregung auftretende elektrolytische Abscheidung wäre so imstande, der Anregung die

¹⁾ *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente II. Teil, S. 39, Jena 1934.

einen Elemente zu entziehen und ihr andere bevorzugt zuzuführen. Vorsicht empfiehlt sich in dieser Hinsicht vor allem bei der Anregung mittels elektrischer Entladungen von hoher Stromdichte. Störungen thermischer Natur treten auf, wenn nicht für genügende Abführung der durch die anregende Entladung produzierten Wärmemengen gesorgt ist. Sie führen zu unkontrollierbarer Verdampfung des Lösungsmittels, eventuell Abscheidung einzelner Komponenten aus der Lösung und Auftreten störender, von Lösungsmitteldampf her-rührender Banden im Spektrogramm. Gute Resultate wurden erhalten, unter möglicher Umgehung der genannten Fehlerquellen, mit Flammenbogenanregung und Tellerelektrode nach *W. Gerlach*¹⁾ und mit Tauchfunken und Kohleelektroden nach *H. Lundegårdh*²⁾. Beachtenswert ist auch eine kürzlich publizierte Methode aus unserm Laboratorium³⁾, nach der gel-förmige Lösungen im Hochfrequenzfunken spektrographiert werden. Für die vorliegende Arbeit hatten wir die Möglichkeit der Anregung von Lösungen in organischen Solventien ins Auge gefasst. In dem in neuerer Zeit als analytisches Reagens aufgekommenen Dithizon bot sich uns ein gutes Hilfsmittel.

Das Diphenyl-thiocarbazon, kurz Dithizon, wurde erstmals beschrieben von *E. Fischer*⁴⁾. Seine Reaktionen mit Schwermetallionen wurden von *H. Fischer*⁵⁾ untersucht und für analytische Zwecke entwickelt. Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{+} , Cd^{+} , Hg^{+} , Tl^{+} , Sn^{+} , Pb^{+} , Bi^{+} , Mn^{+} , Co^{+} , Ni^{+} , Pd^{+} bilden mit Dithizon leicht innere Komplexverbindungen, die in Wasser völlig unlöslich sind. Mit organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, ergeben diese Metallkomplexverbindungen intensiv gefärbte Lösungen. Schüttelt man wässrige Lösungen von Salzen der genannten Metalle mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, so gehen die Metallionen quantitativ in Form der Dithizonatkomplexe in die Tetrachlorkohlenstoff-Phase über. Die dabei der Tetrachlorkohlenstoff-Schicht erteilte Färbung ist im allgemeinen sehr empfindlich, und es können an ihr noch sehr kleine Metallmengen erkannt werden. Die oben aufgeführten 14 Ionen geben Färbungen, die alle im Bereich Gelb-Orange-Rot-Violett liegen. Ein spezifischer Nachweis einzelner Metallionen mit Dithizon ist also nicht ohne weiteres möglich. Es gelingt, durch Einstellung bestimmter Wasserstoffionenkonzentrationen, durch Maskierung einzelner Metallionen als Cyanidkomplexe etc. die Reaktionsmöglichkeit auf bestimmte Elementgruppen zu

1) *W. Gerlach* und *E. Schweizer*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, I. Teil, S. 34. Leipzig 1930.

2) *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil, S. 75. Jena 1934.

3) *F. Rohner*, *Helv.* **20**, 1054 (1937).

4) *E. Fischer* und *E. Besthorn*, *A.* **212**, 316 (1881).

5) *H. Fischer*, *Z. angew. Ch.*, **42**, 1025 (1929), **46**, 279 (1933) und **47**, 685 (1934).

beschränken. Die Dithizonatreaktion ist also nicht spezifisch, sie kann bestenfalls als selektiv bezeichnet werden.

Uns interessiert die durch das Dithizon gegebene Möglichkeit, eine grosse Reihe von Metallionen in bestimmter chemischer Form quantitativ zu isolieren. Dithizon erweist sich dazu äusserst geeignet auf Grund der grossen Wasserunlöslichkeit der Dithizonate und ihrem dadurch bedingten extremen Verteilungsgleichgewicht zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. Wichtig ist auch, dass keine komplizierten chemischen Umsetzungen mit grossem Reagenzienbedarf nötig sind; denn sie brächten eine grosse Unsicherheit mit sich durch die Möglichkeit der Einschleppung fälschender Verunreinigungen.

Die extraktive Isolierung der Metalldithizonate für nachfolgende spektralanalytische Bestimmung gestaltet sich folgendermassen. Die zu untersuchende Substanz wird in wässrige Lösung gebracht und mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, 100 mg Dithizon pro 100 cm³ CCl₄, in einem Scheidetrichter durchgeschüttelt. Die Menge der angewandten Dithizonlösung soll einigermassen auf die zu isolierende Metallionquantität abgestimmt werden. Es wird vorteilhaft fraktioniert extrahiert, d. h. mit kleinen Portionen Reagenslösung durchgeschüttelt und diese jedesmal vor Zugabe neuer Reagens-Portionen abgelassen. Man erkennt dann leicht den Endpunkt der Extraktion am nicht völligen Umschlagen der grünen Farbe des Dithizons in die Dithizonatfarben Gelb-Rot-Violett. So erhält man immer ungefähr gleich konzentrierte Lösungen, nämlich am Komplex gesättigte. Für spektralanalytische Untersuchungen sind derartige Gleichmässigkeiten immer von Vorteil. Auch die einheitliche chemische Form, in der uns so alle Metallionen zu fallen — als innere Dithizonatkomplexe — ist sehr erwünscht.

Die derart erhaltenen Lösungen werden im kondensierten Funken spektrographiert. Fig. 1 gibt das Schema unseres Funkenerzeugers. Gleichstrom von 220 Volt wird über einen rotierenden Quecksilberunterbrecher einem grossen Induktorium zugeführt. Die in dessen Sekundärspule induzierte Spannung wird in einer Minos-Flasche von ca. 3700 cm Kapazität gestaut und über eine Selbstinduktionsspule von 0,003 Henry der Analysenfunkentrecke zugeführt.

Von entscheidender Wichtigkeit ist nun die Gestaltung der Elektroden und die Art des Einbringens der zu analysierenden Lösungen in die Analysenfunkentrecke. Die bei Flammenanregung gut arbeitenden aerodynamischen Lösungszerstäuber¹⁾ lassen sich mit elektrischen Anregungsmethoden nicht kombinieren. Es erweist sich als vorteilhaft, die anregende elektrische Entladung selbst zur Zerstäubung der Lösungen heranzuziehen. Da wir es mit einer nicht-

¹⁾ H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse, II. Teil, S. 41.

elektrolytischen Lösung zu tun haben, bleiben wir von den früher kurz diskutierten Störungen elektrolytischer Natur verschont. Die Anregung wird andererseits insofern erschwert, als es hier nicht möglich ist, den Funken von einer metallischen Gegenelektrode direkt zur Lösung überspringen zu lassen. Wir werden aber sehen, dass bei der besondern Art unserer Analysenlösungen auch ein direkt von Metall zu Metall springender Funken eine annehmbar gleichmässige Anregung gewährleistet.

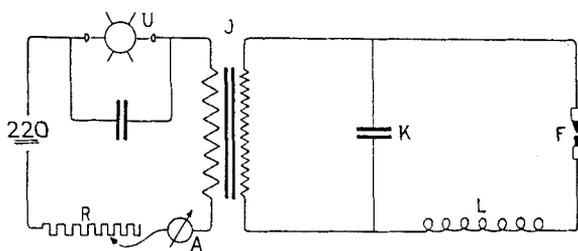


Fig. 1.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| U = Unterbrecher | K = Kondensator |
| R = Regulierwiderstand | L = Selbstinduktionsspule |
| A = Ampèremeter | F = Analysenfunkenstrecke |
| J = Induktorium | |

Bei der Frage nach dem Elektrodenmaterial steht man vor der prinzipiellen Entscheidung Kohle oder Metall. Wegen der Linienarmut ihres Spektrums bieten Kohleelektroden dem wenig erfahrenen und mit beschränkten Hilfsmitteln arbeitenden Spektralanalytiker grosse Vorteile. In einem Kohlespektrum orientiert er sich mit Leichtigkeit, während ihm ein linienreiches Kupferspektrum schon erhebliche Schwierigkeiten bietet. Auch bei Aufnahmen mit kleiner Dispersion treten nur selten störende Koinzidenzen mit Kohlenstoff-Linien oder -Banden auf, während der Linienreichtum der Aufnahmen mit Metallelektroden zu diesem Zweck eine hohe Dispersion nötig macht. Für die Anregung von quantitativ zu untersuchenden Lösungen sind aber Kohleelektroden nach unsern Erfahrungen wenig geeignet. Ihre Nachteile sind: Porosität, schlechtes Wärmeleitvermögen und unkontrollierbare lokale Verunreinigungen. Die Porosität der Kohleelektroden führt leicht zu einer Fraktionierung der Bestandteile aufgebrachtener Lösungen auf Grund verschiedener Diffusions- und Adsorbierbarkeitseigenschaften. So ergeben sich, besonders bei Aufnahmen mit Vergleichselementen, leicht Fälschungen der Analysenresultate. Die Kohleelektroden besitzen ferner ein schlechtes Wärmeleitvermögen. Die durch die Funkenentladungen produzierten Wärmemengen werden nur langsam abgeführt und verursachen so eine Erhitzung der Elektroden. Das ermöglicht wieder eine — diesmal thermisch bedingte — Fraktionierung der Bestand-

teile aufgebracht. Endlich ist es auch heute noch nicht möglich, Kohleelektroden ohne unkontrollierbar auftretende lokale Beimengungen zu erhalten. Sie werden aus einem mechanischen Gemisch von Kohlepartikeln gepresst; dementsprechend sind auch die Verunreinigungen darin nur mechanisch dispergiert. Eine Kontrolle dieser Störungsmöglichkeit wird verunmöglicht durch den relativ starken Abbau, den die Kohleelektroden in der Funkenentladung erleiden. Vor der Analysenaufnahme ausgeführte Kontrollaufnahmen mit „leeren“ Elektroden sind wertlos.

Wir entschieden uns auf Grund dieser Erfahrungen für Metall-
elektroden. Fig. 2 zeigt zwei Gestaltungen der Anregungselektroden mit Lösungszuführung. Die Analysenlösung befindet sich in einer kleinen Bürette, die oben, durch Vermittlung einer Schlauchverbindung, einen Hahn trägt. Dieser reguliert die Luftzuführung und damit auch den Lösungsabfluss. Die Lösung wird kontinuierlich bei springendem Funken auf die untere Elektrode aufgetropft. Die Funkenentladungen sorgen für die Zerstäubung der Lösungstropfen. Die untere Elektrode soll ständig von der Lösung befeuchtet sein. Die Tropfenfrequenz wird also so eingestellt, dass die Intervalle zur vollständigen Zerstäubung einzelner Tropfen nicht ausreichen. Für unsere Verhältnisse erwies sich eine Frequenz von ca. 60 Tropfen pro Minute als günstig. Das entspricht einer Lösungsmenge von knapp 1 cm^3 für die reguläre Funkzeit von 60—90 Sekunden.

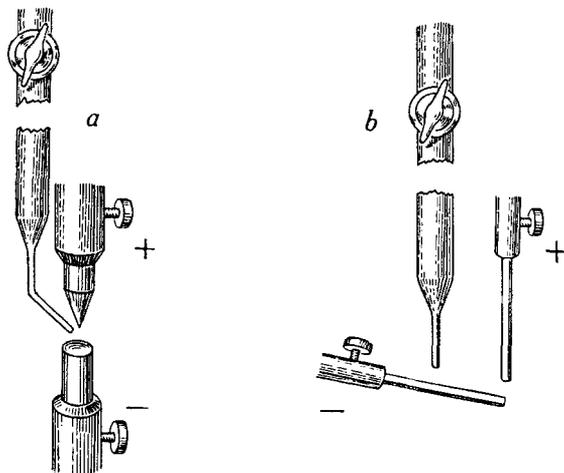


Fig. 2.

Im Betrieb befriedigen beide in Fig. 2 dargestellten Variationen in gleicher Weise. Ausführung b ist für kostspielige Elektrodmetalle empfehlenswert, verlangt aber eine feinere Justierung als a. Wir verwenden Kupferelektroden nach a von 8 mm \varnothing und 25 mm

Länge, die obere Elektrode spitz zulaufend, die untere schwach hohl ausgedreht. Für jede Aufnahme wird ein neues Elektrodenpaar genommen. Gebrauchte Elektroden werden durch Abdrehen auf der Drehbank und Einlegen in Salzsäure wieder gereinigt. Ferner verwenden wir ein Elektrodenpaar nach b aus spektral-analytisch reinem Platin von *Heraeus*, 2 mm \varnothing , 25 mm Länge. Diese Elektroden werden nach jeder Aufnahme in Salpetersäure ausgekocht, nie geglüht. Bei der untern Elektrode nach a befindet sich in der schwach hohl ausgedrehten Kopffläche eine kleine Lösungsmenge, die durch den Funken kontinuierlich zerstäubt und aus der Tropfbürette wieder ergänzt und erneuert wird. Bei Ausführung b fällt der Tropfen auf die untere Stabelektrode. Durch deren schwache Neigung wird er nach dem untern Ende und damit in die Funkenzone geführt.

Zur quantitativen Auswertung kann, je nach den Besonderheiten der zu lösenden Aufgabe, eines der bekannten Verfahren gewählt werden. In unserer letzten Mitteilung in dieser Zeitschrift¹⁾ gaben wir Analysen wieder, die nach dem Prinzip der homologen Linienpaare ausgewertet waren. Bei dieser Methode stützt sich die Auswertung auf früher ausgeführte Aufnahmen, die zur Feststellung der homologen Linienpaare dienten. Eichaufnahmen und Analysenaufnahmen liegen also hier zeitlich und örtlich (verschiedene Platten) weit auseinander. Beim Vergleich von Linienintensitäten ist daher grosse Vorsicht nötig. Es dürfen nur Linienpaare von annähernder Intensitätsgleichheit zur Auswertung benutzt werden. Der grosse Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass im laufenden Betrieb für jede Analyse nur eine Aufnahme nötig ist.

Etwas anders arbeitet die Methode der Vergleichsspektren, wie sie beispielsweise von *K. Ruthardt*²⁾ zur Untersuchung von Calciumsalzen auf Strontiumsalze für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung angewandt wurde. Mit den Analysenlösungen werden zugleich auf derselben Platte Standardlösungen aufgenommen mit abgestuften Konzentrationen des zu bestimmenden Elements X. Den Analysen- und den Standardlösungen wird dazu ein Vergleichselement in einer bestimmten Konzentration zugegeben. In jedem Spektrogramm werden nun lichtelektrisch geeignete Linien der Elemente X und E photometriert. Die Galvanometerausschlagsverhältnisse geeigneter Linienpaare $\alpha X : \alpha E$ kennzeichnen dann die Konzentration des zu bestimmenden Elements X. Aus den Eichaufnahmen mit bekannten Konzentrationen von X kann eine Eichkurve aufgestellt werden, die jedem Ausschlagsverhältnis $\alpha X : \alpha E$ eine bestimmte Konzentration des Elements X zuordnet.

¹⁾ *F. Rohmer*, *Helv.* **20**, 1054 (1937).

²⁾ *K. Ruthardt*, *Z. anorg. Ch.* **195**, 15 (1931).

Es sollen beispielsweise Pyrit-Proben auf Quecksilberspuren analysiert werden. Es ist bekannt, dass sie 0,01—0,02% Quecksilber enthalten, und es handelt sich darum, die Quecksilbergehalte möglichst genau zu bestimmen. Bei solch eng vorgegebenem Bereich für die zu erwartenden Analysenwerte ist die geschilderte Methode der Vergleichsspektren vorteilhaft. Zur Erprobung der Leistungsfähigkeit unseres Dithizonatverfahrens bereiteten wir uns Lösungen von spektralanalytisch quecksilberfrei befundenem Pyrit in Salpetersäure unter Zugabe abgestufter Mengen Quecksilber.

10 g Pyrit wurden in 200 cm³ Salpetersäure gelöst und auf ca. halbes Volum eingengt. Darauf wurde mit 50 cm³ destilliertem Wasser verdünnt und von der erhaltenen Lösung drei Proben zu je 50 cm³ abpipettiert. Jetzt wurde das Quecksilber zugegeben in Form einer Quecksilber(II)chlorid-Lösung von 10 mg Hg^{··} pro 100 cm³: 1) 3,75 cm³, 2) 4,40 cm³, 3) 6,15 cm³. Aus diesen Pyrit-Lösungen sollte nun das Quecksilberion mit Dithizon isoliert werden. Dabei war die Acidität der Lösungen zu bedenken. In saurer Lösung reagieren mit Dithizon nur Pd^{··}, Au^{··}, Hg^{··}, Cu^{··}. Es konnte also zur Isolierung des allein interessierenden Quecksilberions direkt aus der sauren Lösung extrahiert werden. Vorher wurde noch als Vergleichselement Gold(III)ion zugegeben, und zwar je 5 cm³ einer Gold(III)chloridlösung mit einem Gehalt von 10 mg Au pro 100 cm³. Die Wahl fiel auf Gold wegen der günstigen Lage und sonstigen Eigenschaften seiner Linie 2676 Å und der Möglichkeit, auch Au^{··} aus saurer Lösung zu extrahieren. Allerdings verlangen Goldionen insofern einige Vorsicht, als sie leicht bis zur Metallstufe reduziert werden. Dadurch wird die gleichmässige Anregung gefährdet. Bei Extraktion aus salpetersaurer Lösung und sofortiger Analyse sind aber solche Störungen vermeidbar. Verbindungen von Vergleichselementen können gegebenenfalls auch der Dithizonatlösung nach der Extraktion zugegeben werden. Dazu eignen sich natürlich nur in Tetrachlorkohlenstoff einigermassen lösliche Verbindungen, beispielsweise Merkurijodid, Siliciumtetrachlorid, Eisencarbonyl. Die Extraktion geschah mit einer Lösung von 100 mg Dithizon pro 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff. Es waren davon 9—12 cm³ nötig. Die Extraktion aus der sauren Lösung bot hier den Vorteil, dass das Quecksilberion von seinen Begleitonen glatt getrennt werden konnte. Diese hätten allerdings in unserm Fall auch ohnehin nicht gestört. Das einzige in grosser Menge vorhandene Eisen(III)ion reagiert mit Dithizon überhaupt nicht. Wäre aber z. B. Quecksilberion neben sehr viel Zinkion zu bestimmen, so wäre die Trennungsmöglichkeit bei der Extraktion von grossem Wert. Nicht dass die Trennung von Hg und Zn, resp. ihren Linien, im Spektralapparat unzuverlässig wäre. Aber es könnte sich als schwierig erweisen, eine neben viel Zn^{··} vorhandene kleine Menge Hg^{··} in für den spektralanaly-

tischen Nachweis genügender Konzentration in die Dithizonatlösung zu bringen. Es wird aber bei derartigen Fällen gewöhnlich die Möglichkeit bestehen, durch geeignete Reaktionseinstellung schon bei der Extraktion eine Trennung zu erzielen. Andererseits wird es aber oft vorteilhaft sein, verschiedene Elemente, die in nicht zu extremen Konzentrationsverhältnissen nebeneinander vorkommen, auch miteinander zu extrahieren und zu bestimmen. Denn eben darin besteht ein grosser Vorteil spektralanalytischer Methoden, dass alle erfassbaren Elemente in einem Arbeitsgang bestimmt werden können.

Tabelle 1.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\alpha_{\text{Hg } 2536,5 \text{ \AA}}$	0,90	0,97	1,05	1,08	1,14	1,20	1,28
$\alpha_{\text{Au } 2676,0 \text{ \AA}}$							

Tabelle 2.

	I.		II.		III.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
$\alpha_{\text{Hg } 2536,5 \text{ \AA}}$	0,96	0,975	1,00	1,01	1,20	1,185
$\alpha_{\text{Au } 2676,0 \text{ \AA}}$						

Zugleich mit diesen Analysenlösungen wurden auf derselben Platte 7 Standardlösungen aufgenommen. Die Anregung geschah mit den oben beschriebenen Kupferelektroden. Die Standardlösungen waren folgendermassen zusammengesetzt. Abgestufte Mengen einer Quecksilber(II)chloridlösung wurden mit je 5 cm³ einer Gold(III)-chloridlösung — 10 mg Au... pro 100 cm³ — vereinigt, 2 cm³ verdünnte Salpetersäure zugegeben und mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bis zur Erschöpfung extrahiert. Die Hg...Mengen waren folgende: 1) 300 γ , 2) 400 γ , 3) 450 γ , 4) 500 γ , 5) 550 γ , 6) 600 γ , 7) 650 γ . Die Linien Au 2676 Å und Hg 2536,5 Å wurden in jedem der 13 aufgenommenen Spektren mit einem lichtelektrischen Photometer ausgemessen und jeweils das Ausschlagsverhältnis $\alpha_{\text{Hg } 2536,5 \text{ \AA}} : \alpha_{\text{Au } 2676 \text{ \AA}}$ gebildet. Diese Zahlen sind in Tabelle 1 für die Standardlösungen, in Tabelle 2 für die zu analysierenden Lösungen wiedergegeben. Fig. 3 gibt die graphische Darstellung. Zur Ermittlung der unbekannt Konzentrationen mittels graphischer Interpolation wird zweckmässig ein grösserer Masstab als der in Fig. 3 benutzte angewandt. Es ergeben sich folgende Werte für unsere als unbekannt angenommenen drei Analysenlösungen. I. 384 γ , 400 γ , Mittel 392 γ . II. 426 γ , 436 γ , Mittel 431 γ . III. 596 γ , 587 γ , Mittel 591 γ . Die tatsächlichen Mengen waren I. 375 γ Hg, II. 440 γ Hg, III. 615 γ Hg. Eine Mineraleinwaage von je 3 g angenommen würden sich folgende

Konzentrationen ergeben: I. 131 γ/g statt 125 γ/g . II. 144 γ/g statt 147 γ/g . III. 197 γ/g statt 205 γ/g . Die erreichte Genauigkeit ist befriedigend.

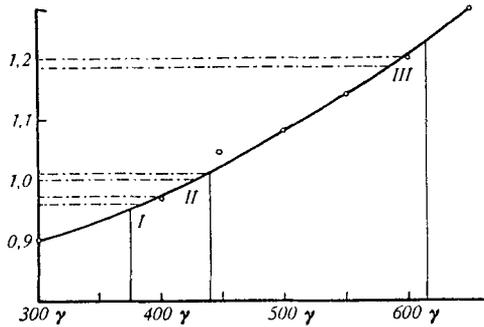


Fig. 3.

Ordinate: $\frac{\alpha \text{ Hg } 2536,5 \text{ \AA}}{\alpha \text{ Au } 2676,0 \text{ \AA}}$ Abszisse: Hg-Gehalte

Zusammenfassung.

Es werden die methodischen Vorteile und die praktischen Schwierigkeiten derjenigen spektralanalytischen Verfahren auseinandergesetzt, die mit elektrischer Anregung von Lösungen arbeiten. Anschliessend wird über ein neuartiges Verfahren dieser Art berichtet, das die quantitative Bestimmung folgender Ionen gestattet: Cu $\cdot\cdot$, Ag $\cdot\cdot$, Au $\cdot\cdot$, Zn $\cdot\cdot$, Cd $\cdot\cdot$, Hg $\cdot\cdot$, Tl $\cdot\cdot$, Sn $\cdot\cdot$, Pb $\cdot\cdot$, Bi $\cdot\cdot$, Mn $\cdot\cdot$, Co $\cdot\cdot$, Ni $\cdot\cdot$, Pd $\cdot\cdot$. Die zu untersuchende Substanz wird in wässrige Lösung gebracht und die Lösung mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung extrahiert. Die erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung der Dithizonate der zu bestimmenden Elemente wird im kondensierten Funken spektrographiert, wobei eine der vorliegenden Methode angepasste Analysenfunkentrecke mit kontinuierlicher Lösungszuführung zur Anwendung kommt. Die Zugabe von Vergleichsionen gestattet die quantitative Auswertung der Spektrogramme nach bekannten Verfahren. Die Arbeitsweise der Analysenmethode wird an einer speziellen Aufgabe, Bestimmung von Quecksilber in Pyrit, dargestellt.

Die Dithizonat-Extraktion bietet eine in der vorliegenden Arbeit unberücksichtigt gelassene Möglichkeit: Anreicherung der Elemente für Zwecke der Spurenbestimmung. Es soll in einer nächsten Mitteilung über die spektralanalytische Bestimmung kleinster Spuren nach der Dithizonatmethode berichtet werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. med. A. Werthemann, Vorsteher des Instituts, für verständnisvolle Unterstützung und Förderung dieser und anderer Arbeiten bestens zu danken.

Chemische Abteilung des Pathologischen Instituts
der Universität Basel.