

schung, 8, 14—25 (1955). — (4) *Dönhoff, G.*: Untersuchungen über die Größe und die Bedeutung der Bodenatmung auf landwirtschaftlich kultivierten Flächen. *Kühn-Archiv*, 15, 457 (1927). — (5) *Engberding, D.*: Vergleichende Untersuchungen über die Bakterienzahl im Ackerboden in ihrer Abhängigkeit von äußeren Einflüssen. *Centralbl. f. Bakteriologie*, II. Abt. 23, 569—642 (1909). — (6) *Gessner, H.*: Die Schlammanalyse. Leipzig 1931. — (7) *Hesselink van Suchtelen, F. H.*: Über die Messung der Lebenstätigkeit der aerobiotischen Bakterien im Boden durch die Kohlensäureproduktion. *Centralbl. f. Bakteriologie*, II. Abt., 28, 45—88 (1910). — (8) *Starč, A.*: Mikrobiologische Untersuchungen einiger podsoliger Böden Kroatiens. *Archiv f. Mikrobiologie*, 12, 329—352 (1942). — (9) *Springer, U.*: Möglichkeiten zur schnellen Humusbestimmung im Boden. *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkunde*, 40, 166—169 (1948). — (10) *Strugger, S.*: Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie. Hannover 1949. — (11) *Waksman, S. A.*: Bakterial numbers in soils, at different depths, and in different seasons of the year. *Soil Science*, 1, 363—380 (1916).

[2428]

Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen Zink in Böden, pflanzlichen und tierischen Substanzen und Düngemitteln

Von K. Scharer *) und H. Munk

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule
(Universität) Gießen

(Eingegangen: 13. Mai 1956)

Die meist angewandten Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Zink in biologischem Material beruhen vorwiegend auf dem Gebrauch von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) als Extraktionsreagens für Schwermetalle. Es wird dabei entweder eine photometrische Auswertung des Zinkdithizonkomplexes in Form der Einfarben- oder Mischfarbenmethode herangezogen, oder nach Trennung des Zinks von anderen Elementen mit Hilfe des Dithizons erfolgt (in jüngster Zeit immer häufiger) eine polarographische Auswertung. Eine Überprüfung der Einfarben-Dithizon-Methode ergab, daß eine Konstanz und Reproduzierbarkeit der Werte nicht immer erreicht werden kann. Bei Anwendung der Mischfarbenmethode waren die Ergebnisse wesentlich günstiger. Jedoch ist diese Methode nur dann anwendbar, wenn die Fremdionenkonzentration der Analysenlösung sehr gering ist. Anderenfalls stören die notwendigerweise hohen Tarnmittelzusätze (1).

I. Die Bestimmungen des Zinks in reinen Lösungen

Bei Überprüfung mehrerer anderer Reagenzien auf ihre Tauglichkeit bei der Zinkbestimmung führten schließlich die Versuche mit Indoxin [Chinolinchinon-(5,8)-8-Oxychinolyl-(5)-imid-(5)] zu brauchbaren Ergebnissen. Dieses Reagens, über das zuerst R. Berg und E. Becker (2) berichteten, wurde ursprünglich als Indikator bei Titrationen ver-

*) Prof. Dr. K. Scharer, Gießen, Braugasse 7.

wendet, da in sehr verdünnten Lösungen bei pH 6,0—8,0 ein Farbumschlag von rot nach blau erfolgt. Der Umschlagspunkt ist sehr scharf zu identifizieren. Die Löslichkeit des Indo-oxins in Wasser ist sehr gering, dagegen löst es sich relativ gut in organischen Lösungsmitteln, am besten in Dioxan (etwa 1%) mit rot bzw. rotvioletter Farbe. Im allgemeinen werden alkoholische Lösungen verwendet.

Darüber hinaus ergeben sich mit Metallionen schwerlösliche Innerkomplexsalze, die sich durch eine niedrige Erfassungsgrenze und meist blaue Farbe auszeichnen. Folgende Ionen reagieren zu solchen Indo-oxinaten:

$\text{Ag}^+ +$, Cu^{2+} , Au^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} .

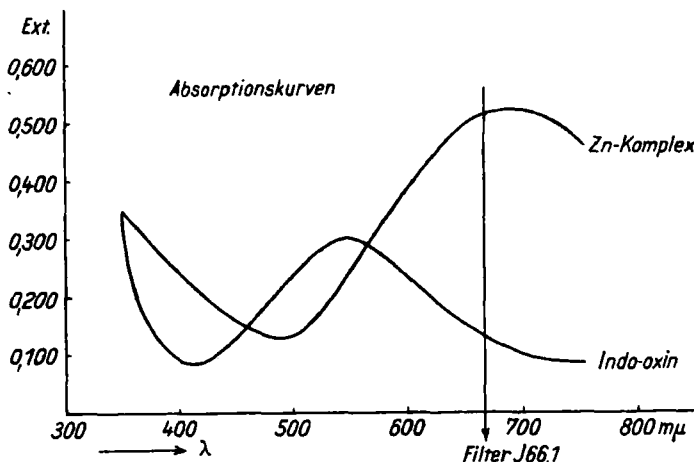
Auch beim Indo-oxin sind, ähnlich wie beim Dithizon, einige Tarnmittel bekannt. Quantitative Bestimmungen für Cu, Ni und Hg wurden von R. Berg und E. Becker (2) als Filtrationstitrationen ausgearbeitet. O. Svoboda und W. Prodinger (3) befaßten sich näher mit den analytischen Möglichkeiten dieses Reagens und kamen u. a. zu einer photometrischen Zinkbestimmung in reinen Lösungen. Bei sehr geringen Metallmengen erfolgt die Niederschlagsbildung erst nach einiger Zeit, so daß eine photometrische Auswertung möglich ist. Es bilden sich Mischfarben zwischen dem Rotviolett des reinen Indo-oxins und dem Blau des Zinkkomplexes.

Diese Angaben wurden auf ihre Brauchbarkeit bei der Bestimmung des Zinks in biologischem Material untersucht. Etwas abgeänderte Bedingungen führten zu einer Bestimmung des Zinks in reinen Lösungen in Mengen von 0,5—20 γ Zn. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, sind

Tabelle 1

Zn-Menge in γ	Extinktion	Mittelwert	Fehler \pm in %	Analytischer Faktor	Abweichung von der Geraden
2	0,088 0,090	0,089	1,0	22,47	+ 0,4%
4	0,179 0,178	0,178	0,5	22,46	+ 0,4%
6	0,267 0,268	0,267	0,1	22,43	+ 0,2%
8	0,362 0,360	0,361	0,2	22,16	— 0,9%
10	0,447 0,447	0,447	0,0	22,37	\pm 0,0%
12	0,544 0,532	0,538	1,0	22,30	— 0,3%
16	0,732 0,727	(0,729)	0,3	(21,93)	—
20	0,892 0,897	0,895	0,2	22,36	— 0,1%

bei 20 γ Zn in 50 ml Lösung bei einer Schichtdicke von 5 cm Extinktionen bis nahezu 0,900 erhalten worden, ohne daß sich Abweichungen vom *Lambert-Beerschen* Gesetz ergaben. Es wurde im Gerät ELKO II bei 5 cm Schichtdicke und Filter I 66,1 gemessen. Die entsprechenden Absorptionskurven sind aus Abbildung 1 ersichtlich. Sie wurden durch Messung im Spektralphotometer M4 Q Zeiß Opton erhalten, das eine genaue Einstellung der Wellenlängen ermöglicht.



Mit dem Filter I 66,1 (im Gerät ELKO II) wird beinahe genau im Maximum gemessen. Ein sogenannter Filterfehler tritt nur dann auf, wenn a) mit Filtern gearbeitet wird, die einen großen Durchlaßbereich besitzen (z. B. S-Filter haben eine Halbwertsbreite von 20–30 $m\mu$), und wenn b) auf dem auf- oder absteigenden Ast der Absorptionskurve gemessen wird. [Näheres über Filterfehler siehe G. Kortüm (4)]. Als günstigster pH-Wert für die Anfärbung ergab sich 7,00. Die Stabilität der Färbung ist innerhalb gewisser Grenzen (16–20° C) unabhängig von der Temperatur, sowie unabhängig vom Licht. Eine Abhängigkeit von der Zeit ist insofern gegeben, als erst 30 min. nach der Zugabe der Indo-Oxinlösung konstante Extinktionen über einen Zeitraum von etwa einer halben Stunde erhalten werden.

Es können demnach Zinkbestimmungen in Mengen von 0,5–20 γ Zn in reinen Lösungen mit einem Fehler von $\pm 1,0\%$ vorgenommen werden, wenn folgendermaßen verfahren wird:

5 ml zinkhaltige salzsaure Lösung werden mit 5 ml eines Phosphatpuffers vom pH-Wert 6,7 in einen 50-ml-Meßkolben gebracht, mit 4 ml Indo-oxinlösung versetzt (die Reagenszugabe muß mit 0,005 ml Genauigkeit aus einer Mikrobürette erfolgen) und nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit H_2O bidest. zur Marke aufgefüllt. Es stellt sich so ein pH-Wert von 7,06 ein. Im Gerät ELKO II werden dann bei 5 cm Schichtdicke mit Filter I 66,1 die Extinktionswerte ermittelt. Die Vergleichslösung wird hergestellt, indem 5 ml HCl mit 5 ml Phosphatpuffer und 4 ml Indo-oxinlösung versetzt und ebenfalls nach 30 min. aufgefüllt werden.

Als Reagenslösungen werden verwendet:

1. verdünnte HCl (0,08 n),
2. Phosphatpuffer pH 6,7 (73 g KH_2PO_4 + 12 g NaOH zu 1 l gelöst),
3. Indo-oxinlösung (200 mg Indo-oxin werden in 1 l Äthylalkohol gelöst),
4. Zinkstandardlösung (1 γ Zn/ml in 0,08n HCl als $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ gelöst).

II. Der Trennungsgang mittels Dithizon zur Isolierung des Zinks von interferierenden Substanzen (5)

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Dithizon als Trennungsmittel erhebliche Vorteile besitzt, war es naheliegend, die notwendige Abtrennung des Zinks von anderen Elementen mit Hilfe des Dithizons durchzuführen, die Endbestimmung aber mit Indo-oxin vorzunehmen. Die Dithizonmethodik besticht vor allem wegen der Einfachheit ihrer Ausführung. Man bedarf keiner komplizierten Apparate, sondern kommt mit den einfachsten Hilfsmitteln, die jedem Laboratorium zur Verfügung stehen, aus. Eine rasche Einarbeitung ist möglich. Abgesehen von den Vorarbeiten, wie Veraschung oder Extraktion, erfordern die Methoden einen denkbar geringen Zeitaufwand, so daß sie für Reihenanalysen durchaus geeignet sind. Näheres über die Dithizonmethodik ist aus den Arbeiten von *H. Fischer* (6, 7, 8) zu entnehmen.

Bei der üblichen Extraktion des Zinks mit Dithizon besteht der Nachteil, daß bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels, das schwerer ist als Wasser, also Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, mehrere Scheidetrichter für eine Bestimmung benötigt werden. *H. Baron* (9) benutzt daher Toluol als Lösungsmittel für Dithizon. Alle Arbeiten können so in einem Scheidetrichter durchgeführt werden. Neben einem geringeren Geräteaufwand werden damit vor allem die Fehlerquellen vermindert.

Bei der Ausarbeitung eines Trennungsganges wurde bewußt auf alle Tarnmittel verzichtet, um vor allem eine vollständige Zinkextraktion nicht zu gefährden. Hinzu kommt, daß die Arbeit mit KCN vor allem bei Reihenuntersuchungen für die Laboratoriumskräfte nicht ungefährlich ist.

Über den günstigsten pH-Wert für die Zinkextraktion mit Dithizon bestehen verschiedene Ansichten. Es zeigte sich bei Überprüfung dieser Frage, daß sowohl bei pH 5,0 als auch bei pH 6,5 eine gleich hohe Extraktion erfolgt. Wohl aber war ein Einfluß bei Verwendung von Phosphatpuffern festzustellen, wie er auch schon von *G. Weitzel* und *A. Fretzdorff* (10) bemerkt wurde. Es kommt dabei weniger auf die absolute Menge Phosphat in einer Probe an als vor allem auf die Konzentration. Da ein Puffer im Neutralgebiet, also pH 6–7, mit großer Pufferkapazität nur mit Hilfe von Phosphationen zu erhalten ist, fiel die Entscheidung daher auf den Bereich 5–6, in dem ein Azetatpuffer mit genügender Kapazität herstellbar ist. Eine Neutralisation und

Tüpfelung auf pH 5—6 sollte vermieden werden, da die zur Anwendung gelangenden Basen merkliche Mengen Zink enthalten. Eine Pufferlösung dagegen kann mit Dithizon gereinigt werden.

Die Extraktion erfolgt somit bei pH 5—6 in azetatgepuffertem Medium mit einer 0,05%igen Dithizonlösung in Toluol. Unter diesen Umständen genügt eine 2 min. lange Extraktion, um das Zink quantitativ zu erfassen.

Es muß allerdings damit gerechnet werden, daß bei pH 5—6 alle mit Dithizon reagierenden Metalle, wenn auch nicht immer quantitativ, erfaßt werden, da keine Tarnmittel zur Anwendung kommen. Bei der Frage der Abtrennung dieser Metalle vom Zink brauchen andererseits nur diejenigen Kationen berücksichtigt zu werden, die später auch mit Indo-oxin reagieren. Es handelt sich um die Elemente: Au, Ag, Hg, Pd, Cu, Co, Ni, Fe, Cd, Pb, Bi.

Durch Zerstörung des Zinkdithizonats mit verdünnter HCl und Überführung des Zinks in die wässerige Phase soll eine Abtrennung von Au, Ag, Hg, Pd, Cu, Co, Ni, soweit sie in der Analysenlösung vorliegen, erfolgen. Die Komplexe dieser Elemente sind mit verdünnter HCl nicht zerstörbar und verbleiben daher in der organischen Phase. Da in biologischen Materialien nicht alle diese Elemente in solchen Mengen vorkommen, daß sie die Zinkanfärbung stören, wurde nur auf die Elemente Cu, Co, Ni und Cd geprüft.

4 γ Zn ohne Trennungsgang Extinktion 0,178

4 γ Zn + 200 γ Cu + 50 γ Co + 50 γ Ni + 2 γ Cd Extinktion 0,179

Obwohl der Komplex des Kadmiums ebenfalls zerstört wird, stören doch 2 γ Cd die Anfärbung von 4 γ Zn nicht; zudem erwies sich eine weitere Berücksichtigung des Kadmiums als unnötig, da a) in sehr ungünstigen Fällen in Böden das Verhältnis Cd : Zn nur 1 : 200 beträgt und b) in Pflanzensubstanzen die Kadmiummengen sehr gering sind. Beim Gebrauch von Toluol ergab sich als günstige HCl-Konzentration eine Normalität von 0,08.

Als störende Elemente blieben weiterhin Fe, Pb, Bi, wobei das Wismut in biologischen Substanzen im Vergleich zum Zink ebenfalls vernachlässigt werden kann. Eisen, sowohl in 2- als auch in 3-wertiger Form, und Blei beeinflussen die Zinkbestimmung jedoch recht deutlich:

4 γ Zn ohne Trennungsgang Extinktion 0,178

4 γ Zn + 5 mg Fe³⁺ Extinktion 0,258

1 mg Fe²⁺ (ohne Zn) Extinktion 0,278

40 γ Pb (ohne Zn) Extinktion 0,044

3-wertiges Eisen stört dadurch, daß es einen Teil des Dithizons oxidiert und damit in die 2-wertige Stufe übergeht, in der es dann mit Dithizon reagiert und das Zink bis zur Anfärbung mit Indo-oxin begleitet.

Der Einfluß dieser beiden Elemente konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß der Dithizonextrakt mit einer 1%igen Na₂S-Lösung gewaschen wurde. Hierbei gehen Eisen und Blei in die wässerige Phase, während der Zinkkomplex erhalten bleibt:

Blindwert	Extinktion 0,031
5 mg Fe ³⁺	Extinktion 0,031
1 mg Fe ²⁺	Extinktion 0,030
4 γ Zn ohne Trennungsgang	Extinktion 0,178
4 γ Zn + 1 mg Fe ²⁺	Extinktion 0,179
4 γ Zn + 1 mg Fe ³⁺ + 5 mg Fe ³⁺	Extinktion 0,177
2 γ Zn ohne Trennungsgang	Extinktion 0,089
2 γ Zn + 5 mg Fe ³⁺	Extinktion 0,087
2 γ Zn + 10 mg Fe ³⁺	Extinktion 0,089
2 γ Zn + 1 mg Fe ²⁺	Extinktion 0,088
2 γ Zn + 2 mg Fe ²⁺	Extinktion 0,090
2 γ Zn + 1 mg Mn + 6 mg SiO ₂	Extinktion 0,089
2 γ Zn + 2 mg Mn + 9 mg SiO ₂	Extinktion 0,089

Mangan und Silizium, als MnSO₄ und Wasserglas zugesetzt, zeigten ebenfalls keinen Einfluß mehr. Evtl. vorhandene Zinkspuren in der Na₂S-Lösung stören nicht, da sie unter diesen Bedingungen nicht mit Dithizon reagieren.

Eine Zusammenfassung aller Stör-Ionen zu einer Zinklösung, die 4 γ enthielt, bestätigte die eben gemachten Ausführungen:

4 γ Zn ohne Trennungsgang	Extinktion 0,178
4 γ Zn + 200 γ Cu + 50 γ Co + 50 γ Ni + 20 γ Pb + 2 γ Cd + 2 γ Mo + 5 mg Fe ³⁺ + 1 mg Fe ²⁺ + 2 mg Mn + 6 mg SiO ₂	Extinktion 0,179

Die daraufhin aufgestellte Eichkurve unter Zugrundelegung des angeführten Trennungsverfahrens ergab gut übereinstimmende Werte (Tabelle 2).

Tabelle 2

Zn-Menge in γ	Extinktion	Mittelwert	Fehler ± in %	Analytischer Faktor	Abweichung von der Geraden
2	0,117 0,118	0,117	0,4	22,34	— 1,3%
4	0,204 0,205	0,204	0,2	22,60	— 0,3%
6	0,290 0,290	0,290	0,0	22,90	+ 1,0%
8	0,375 0,390	0,383	1,0	22,52	— 0,5%
10	0,468 0,470	0,469	0,2	22,65	± 0,0%
12	0,549 0,560	0,555	0,8	22,80	+ 0,6%
16	0,732 0,732	0,732	0,0	22,72	+ 0,2%
20	0,900 0,912	0,906	0,5	22,75	+ 0,4%
Blindwert	0,028		Ø-Wert	22,66	

Eine Gegenüberstellung der beiden Eichkurven „mit und ohne Trennungsgang“ zeigte einen um 1,2% niedrigeren Verlauf der Kurve „mit Trennungsgang“ (Tabelle 3).

Tabelle 3

Zn-Menge in γ	Extinktion ohne Trennungsgang	Extinktion(-Blindwert) mit Trennungsgang	Abweichung in %
2	0,0895	0,0895	$\pm 0,0$
4	0,178	0,177	— 0,7
6	0,268	0,262	— 2,2
8	0,357	0,355	— 0,5
10	0,447	0,441	— 1,4
12	0,537	0,527	— 1,8
16	0,716	0,704	— 1,6
20	0,895	0,878	— 1,8

\emptyset -Wert = — 1,2

III. Arbeitsvorschrift zur Zinkbestimmung mittels Indo-oxin

A. Reagenzien

1. Azetatpuffer pH 6,00 (zittrathaltig):

Man löst 300 g Na-Azetat p. a. ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$) + 10 ml Eisessig + 30 g Zitronensäure p. a. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) mit H_2O bidest. zu 1 Liter. Die Lösung wird mit der unter 2. angegebenen Dithizonlösung zur Befreiung von Schwermetallspuren 5 min. extrahiert. Anschließend wird durch ein Faltenfilter filtriert. Zu dieser Lösung gibt man dann 30 ml Ammoniak p. a. $s = 0,91$.

2. Dithizonlösung 0,05%/ig:

1 g Dithizon p. a. werden in 2330 ml Toluol p. a. gelöst. Man läßt einige Tage stehen und filtriert vor Gebrauch durch ein Faltenfilter.

3. Natriumsulfidlösung 1,0%/ig:

40 g Natriumsulfid p. a. ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) werden mit H_2O bidest. zu 1 Liter gelöst. Vor Gebrauch wird durch ein Faltenfilter filtriert.

4. Verdünnte HCl 0,08 n.

5. Phosphatpuffer pH 6,7:

73 g Monokaliumphosphat (KH_2PO_4 nach Sörensen) + 12 g NaOH p. a. werden mit H_2O bidest. zu 1 Liter gelöst.

6. Indo-oxinlösung:

200 mg Indo-oxin werden in 1 Liter Äthylalkohol gelöst. Man läßt ca. 14 Tage stehen und filtriert vor Gebrauch durch ein Faltenfilter. Indo-oxin wird hergestellt von der Firma Schuchardt, München.

7. Zinksulfatlösung:

1 γ Zn/ml in 0,08 n HCl als $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ gelöst.

B. Analysenvorschrift

Ein Teil der Analysenlösung, der einem Zinkgehalt von 1–80 γ Zn entspricht, wird in einen 100-ml-Scheidetrichter übergeführt, mit einer entsprechenden Menge Azetatpuffer (Nr. 1) versetzt, so daß ein pH-Wert von mindestens 5,0 erreicht wird, und mit H_2O bidest. auf ein Volumen von etwa 50 ml gebracht. Man gibt 30 ml Dithizonlösung (Nr. 2) hinzu und schüttelt 2 min. lang kräftig durch. Nachdem sich die Phasen getrennt haben, wird die wässrige Phase verworfen, man gibt 20 ml Na_2S -Lösung (Nr. 3) hinzu und schüttelt 1 min. lang. Man verwirft auch hier die wässrige Phase und wäscht zur Beseitigung des Na_2S 3mal mit je 15–20 ml H_2O bidest. nach. Nach dem letzten Waschen wartet man einige Minuten, bevor die wässrige Phase abgelassen wird, um das Wasser restlos entfernen zu können. Die Toluolphase muß jetzt vollkommen klar sein. An Hand der mehr oder weniger himbeerrot gefärbten Toluolphase kann jetzt entschieden werden, ob viel oder wenig Zink vorliegt. Beim Auftreten von violetten Farbtönen ist dies nicht möglich. Vergleichsfarben ergeben sich bei der Analyse der Eichkurvenwerte. Je nach dem so geschätzten Zinkgehalt gibt man nun 20 ml, 10 ml oder 6 ml (meist 10 ml) verdünnte HCl (Nr. 4) aus einer Bürette hinzu und schüttelt 2 min. lang kräftig durch. Sobald die wässrige Phase vollkommen klar ist, läßt man sie in ein 50-ml-Becherglas ab. Hiervon werden 5 ml in einen 50-ml-Meßkolben pipettiert und 5 ml Phosphatpuffer (Nr. 5) und 4 ml Indo-oxinlösung (Nr. 6) (zweckmäßigerweise aus einer Mikrobürette) zugegeben. Nach 30 min. wird mit H_2O bidest. zur Marke aufgefüllt und innerhalb 30 min. bei 5 cm Schichtdicke photometriert (z. B. im Gerät ELKO II mit dem Filter I 66,1). Die Bestimmung des Blindwertes erfolgt in gleicher Weise.

Die Vergleichslösung wird bereitet, indem man 5 ml verdünnte HCl (Nr. 4), 5 ml Phosphatpuffer (Nr. 5) und 4 ml Indo-oxinlösung (Nr. 6) in einen 50-ml-Meßkolben gibt und ebenfalls nach 30 min. zur Marke auffüllt.

Die Analysen der Eichkurve werden unter den gleichen Bedingungen unter Verwendung der Zinklösung (Nr. 7) durchgeführt. Der berechnete Faktor der Eichkurve (Konzentration : Extinktion) muß bei Verwendung von 10 ml 0,08 n HCl mit 2, bei Verwendung von 20 ml mit 4 und bei Verwendung von 6 ml 0,08 n HCl mit 1,2 multipliziert werden, um den für die Berechnung des vorliegenden Zinks notwendigen analytischen Faktor zu erhalten.

Es ist notwendig, bei jeder Variation im Gebrauch der Reagenzien einen neuen Blindwert herzustellen.

C. Behandlung der Geräte und Lösungen

Zur Reinigung aller Geräte werden diese mit heißer verdünnter HCl, dann mit H_2O dest. und H_2O bidest. gespült. Die Scheidetrichter füllt man zweckmäßigerweise über Nacht mit Chromschwefelsäure. Die Abfaßhähne können gefettet werden, da sie während der Analyse nicht

mit dem fettlösenden Toluol in Berührung kommen. Alle Lösungen außer der Dithizon- und der Indo-oxinlösung werden in Polyäthylflaschen aufbewahrt. Alle übrigen Geräte können aus Glas bestehen. Die Verwendung von Quarzgeräten ist unnötig. Das verbrauchte Toluol kann unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln zurückdestilliert werden.

Diese Arbeitsvorschrift besitzt Gültigkeit für alle biologischen Substanzen, lediglich die Vorbereitung der Proben muß jeweils der Natur der Substanz angepaßt werden.

IV. Die Bestimmung des Zinks in pflanzlichen Substanzen

Bei der Bestimmung des Zinks in pflanzlichen Substanzen ist es notwendig, die organische Substanz zu zerstören. Gerade in diesem Punkt jedoch ergeben sich die meisten Schwierigkeiten. Die hierbei gebräuchlichen Methoden sind die trockne und nasse Veraschung.

Bei der nassen Veraschung finden die unterschiedlichsten Säurekombinationen Verwendung. Bei Verwendung von Perchlorsäure sind allerdings einige Umstände zu beachten. Perchlorsäure neigt zur Explosion; in wasserfreiem Zustand explodiert sie bei Berührung mit organischem Material oder überhitzten Glaswänden; wässrige Lösungen dagegen sind sehr stabil und oxydieren in der Kälte nicht einmal Fe^{2+} -Salze (11). Wenn aber dieser Umstand beachtet wird, ist sie ein sicheres Reagens bei der Oxydation organischen Materials. Es wird daher meist ein wenig Schwefelsäure zugesetzt, um eine Explosion gegen Ende der Veraschung zu vermeiden. Theoretisch ist der Zusatz von Schwefelsäure nur dann erforderlich, wenn ein Überschuß an Perchlorsäure entfernt werden muß (Siedepunkt $\text{H}_2\text{SO}_4 = 338^\circ \text{C}$, $\text{HClO}_4 = 230^\circ \text{C}$). Die Oxydation verläuft auch mit Salpetersäure und Perchlorsäure allein sehr gut, wenn am Ende der Veraschung noch ein großer Überschuß Perchlorsäure vorhanden ist. Es empfiehlt sich also, langsam zu erhitzen, um das Entweichen von HNO_3 auf ein Minimum herabzudrücken.

Die mit HNO_3 , HClO_4 und H_2SO_4 durchgeführten Veraschungsversuche brachten insofern keine zufriedenstellenden Ergebnisse, als sich bei Ca-reichen Substanzen ein Niederschlag von CaSO_4 bildet, der gewisse Mengen Zink sorbiert und der Bestimmung entzieht. Es wurde daher u. a. versucht, den Einfluß der unlöslichen Sulfate dadurch zu umgehen, daß ohne Zusatz von H_2SO_4 verascht wurde, und zwar erfolgte die Veraschung von 200 mg lufttrockener Substanz mit 7 ml HNO_3 und 1 ml HClO_4 . Die Säuremengen waren hier so reichlich bemessen, daß es gegen Ende des Aufschlusses nicht zu einer Explosion kam. Die HClO_4 lag nachher zum großen Teil unverändert vor. Wie Versuche über den Blindwert mit HClO_4 ergaben, stört die Anwesenheit von HClO_4 die spätere Dithizonextraktion nicht. SiO_2 fällt unter diesen Bedingungen kaum aus. Die anfänglich klare Lösung trübt sich beim Abkühlen durch Ausfall von KClO_4 . Dieses Kaliumperchlorat

löst sich aber beim Überspülen in den Scheidetrichter durch die dadurch herbeigeführte Flüssigkeitszufuhr; eine Filtration ist daher unnötig.

Bei der trockenen Veraschung verascht man bei Temperaturen unter 500° C, um eine Verflüchtigung mancher Zinksalze zu vermeiden. Die Veraschungsdauer betrug bei uns 13 Stunden, bzw. bei einigen Ver-

Tabelle 4

Substanz	Veraschung		In % der nassen Veraschung
	naß γ/200 mg	trocken γ/200 mg	
Roggenstroh Nr. 7	2,61	2,08	79,8
Wiesenheu Nr. 20	7,08	6,28	88,6
Luzerneheu L	6,80	6,26	92,2
Olrettichheu	11,10	9,84	88,8
Palmkernschrot Nr. 19	11,82	10,66	88,3

suchen 8 Stunden, wobei aber der Asche NH_4NO_3 -Lösung zugesetzt wurde, um eine restlose Beseitigung des Kohlenstoffs zu gewährleisten (12). Einen Vergleich beider Veraschungsverfahren zeigt die Tabelle 4.

Vergleichende Analysen einiger Stallmistproben dienten zur weiteren Bestätigung dieser Ergebnisse (13), (Tabelle 5).

Tabelle 5

Stallmistnummer	Veraschung		In % der nassen Veraschung
	naß γ/200 mg	trocken γ/200 mg	
81	71,5	43,5	60,8
91	117,3	90,8	77,4
96	78,3	62,6	80,0
98	54,2	40,9	75,5
99	158,5	176,0	111,0
100	85,0	57,4	67,6
101	104,3	95,6	91,6
102	69,9	49,7	71,1
107	99,5	46,0	46,2
115	76,8	48,0	62,5

Es handelte sich um die nasse Veraschung mit anschließender photometrischer Bestimmung mittels Indo-oxin. Bei der trockenen Veraschung wurde eine polarographische Bestimmung angeschlossen. Diese trockene Veraschung wurde in der Weise durchgeführt, daß 10 g luft-trockene Substanz in Quarzriegeln bei 500° C in einem elektrischen Ofen 6—8 Stunden verascht wurden. Der Rückstand wurde mit 20 ml 1 n HCl aufgenommen, 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und in

einen 500-ml-Meßkolben heiß filtriert, der nach gründlichem Nachwaschen zur Marke aufgefüllt wurde; hiervon kamen 25 ml = 0,5 g zur Bestimmung. Der polarographische Meßbereich lag zwischen 10 und 100 γ Zn. Aus der später genauer geschilderten polarographischen Bestimmung kleinster Mengen Zink geht einwandfrei hervor, daß der Unterschied im Zinkgehalt der Stallmistproben nicht auf die verschiedene Art der Methodik zurückzuführen ist, sondern auf die unterschiedlichen Veraschungsverfahren.

Die Werte bei nasser Veraschung können also bis zu 50% höher liegen als bei trockener, und zwar hauptsächlich bedingt durch den Gehalt an Kieselsäure, die bei trockener Veraschung in einer Form ausfällt, in der sie eine hohe Sorptionskraft besitzt. Zu den gleichen Ergebnissen kommen *E. B. Sandell* (14) und *C. S. Piper* (15). Es ist zu vermuten, daß die Kieselsäure eine gewisse Sorptionskapazität besitzt, die voll abgesättigt wird. Darüber hinaus vorhandenes Zink kann quantitativ erfaßt werden.

Die nasse Veraschung besitzt zudem den Vorteil der Schnelligkeit und Exaktheit. Die zurückbleibenden Säuremengen sind so gering, daß ihre Abpufferung ohne weiteres möglich ist.

Es war weiterhin der Beweis für die Brauchbarkeit der ausgearbeiteten Methode bei der Analyse pflanzlicher Materialien zu erbringen. Dazu wurden 200 mg lufttrockener Substanz mit 7 ml HNO_3 und 1 ml HClO_4 (HNO_3 p. a. s = 1,4; HClO_4 p. a. s = 1,54) in einem 75-ml-Veraschkolben aus Jenaer Glas versetzt und auf dem Sandbad erhitzt. Die Verwendung von Quarzgeräten ist unnötig. Die Veraschung ist dann beendet, wenn die gesamte Salpetersäure vertrieben ist und weiße Perchlorsäuredämpfe auftreten (nach ca. 20–30 min.); die Lösung ist dann farblos und klar. Weitere Proben des gleichen Materials wurden mit bekannten Mengen Zink versetzt und dann verascht und analysiert (Tabelle 6).

Die Ergebnisse zeigen, daß zugesetzte Mengen Zink mit befriedigender Genauigkeit wiedergefunden wurden. Bei der Zugabe von Fremdionen wurde besonderes Augenmerk auf die Zugabe von Kupfer in extrem hohen Mengen gerichtet, da durch mehrmalige Kupferkalkbrühenspritzungen, vor allem im Weinbau, die Kupfermenge einer Substanz ein Vielfaches der Zinkmenge betragen kann (16). In den durchgeführten Analysen entsprachen rund 6 γ Zn 600 γ Cu bzw. 30 mg/kg Zn entsprachen 3000 mg/kg Cu lufttrockener Substanz. Die Analysengenauigkeit war auch bei diesen extrem hohen Mengen noch befriedigend; allerdings färbte sich die Dithizonphase bei der Extraktion grau bis violett, ein Zeichen dafür, daß die Dithizonlösung erschöpft war. Man liegt also mit 600 γ Cu bei einer Dithizonphase von 30 ml an der Grenze des Tragbaren. Sollten noch höhere Kupfermengen auftreten, so ist es erforderlich, entweder die Dithizonphase zu vergrößern, oder man muß eine vorherige Extraktion des Kupfers bei pH 1 durchführen, die organische Phase verwerfen, die wässrige Phase auf pH 5 puffern und wie üblich extrahieren.

Tabelle 6

(theor. Wert
= 100)

Substanz	γ Zn/200 mg	plus zugesetztes Zn		Abweichung in %
		theoretisch	gefunden	
+ 3 γ Zn				
Wiesenheu Nr. 20	7,08	10,08	9,80	97,2
Luzerneheu L	6,79	9,79	9,70	99,1
+ 4 γ Zn				
Palmkernschrot Nr. 19	11,82	15,82	15,54	98,3
Spinat R. 4	17,44	21,44	21,06	98,3
Olrettichheu	11,10	15,10	14,76	97,8
+ 5 γ Zn				
Roggenstroh Nr. 7	2,61	7,61	7,75	101,8
Gerstenkörner Nr. 11	5,98	10,98	11,02	100,4
Gerstenkörner Nr. 11 + 200 γ Cu + je 50 γ Co u. Ni + 10 γ Pb + 2 mg Fe ³⁺	6,02	—	—	100,9
Gerstenkörner Nr. 11 + 600 γ Cu	5,93	—	—	99,5
Gerstenkörner Nr. 11 + 600 γ Cu + 5 γ Zn	10,74	—	—	98,5
theoretisch	10,98	—	—	—

In pflanzlichen Materialien ist demnach eine Zinkbestimmung mit $\pm 3,0\%$ Fehler durchführbar. Bei 43 untersuchten verschiedenen Substanzen lag der maximale Fehler bei $\pm 3,0\%$, der mittlere bei $\pm 0,89\%$.

V. Die Bestimmung des Zinks in verschiedenen biologischen Substanzen

Die Brauchbarkeit der Methode wurde weiterhin nachgewiesen bei Hefeproben, Futtermitteln tierischen Ursprungs, Milch, Stallmist, Jauche, Harn und Kot.

Eine Abänderung der Arbeitsvorschrift war nicht erforderlich. Die Fehlergrenze von $\pm 3,0\%$ konnte bei allen Substanzen eingehalten werden. Lediglich der Säurezusatz bei der nassen Veraschung mußte den jeweiligen Substanzen angepaßt werden.

Die meisten Fisch- und Fleischmehle sind sehr reich an Fett. Bekanntlich sind aber die Fette die am schwersten zu oxydierenden Substanzen, und zwar werden sie bei der nassen Veraschung von der Salpetersäure nur in sehr geringem Maße angegriffen, so daß die Hauptoxydation der Perchlorsäure überlassen bleibt. Um auch in diesen Fällen einen genügenden Überschuß an Perchlorsäure zu gewährleisten, wurden die Fischmehle daher mit 2 ml HClO₄, Fleisch- und Tiermehl mit 2 bzw. 1,5 ml HClO₄ und je 3 ml Milch mit 2,5 ml HClO₄ verascht. Die zurückbleibende Säure muß bis auf 0,5—1 ml ab-

geraucht werden. Die weitere Analyse gestaltet sich wie bisher. Alle anderen Proben wurden wie die pflanzlichen Substanzen verarbeitet.

VI. Die Bestimmung des Zinks in Bodenauszügen

Das Problem der Bodenanalysen konnte insoweit Schwierigkeiten mit sich bringen, als der Boden in seinen anorganischen Teilen wesentlich extremer zusammengesetzt ist als die Asche einer pflanzlichen Substanz. Um auch allen Möglichkeiten in diesem Sinne gerecht zu werden, wurden 24 verschiedene Böden mit extremster Zusammen-

Boden	Tabelle 7		(theor. Wert = 100) Abweichung in %
	p.p.m. Zn	plus zugesetztes Zn theoretisch gefunden	
10%iger HCl-Auszug		+ 5 γ Zn	
Buntsandstein A	2,47	7,47 7,70	102,5
Tonschiefer A	7,45	12,45 12,78	102,5
Wiesenboden Konr.	3,10	8,10 8,29	102,0
Völkensrode	11,80	16,80 17,03	101,3
Darmstadt sauer	3,49	8,49 8,61	101,3
Darmstadt alkalisch	8,34	13,34 13,08	98,0
Oldenburg	2,90	7,90 8,17	102,8
Löhlbach	16,00	21,00 21,40	101,9
Hattersheim	12,38	17,38 17,58	101,1
2%ig. Zitronensäureauszug		+ 1 γ Zn	
S. 3	4,17	5,17 5,20	100,5
Löß (Lich)	2,49	3,49 3,40	97,5
Laterit roh	0,94	1,94 1,97	101,5
Laterit Acker	10,71	11,71 11,88	101,2
Diorit A a)	2,54	3,54 3,60	101,6
Diorit A b)	2,20	3,20 3,25	101,5

Tabelle 8		(theor. Wert = 100)
Boden	p.p.m. Zn	Abweichung in %
2 ^o /iger Zitronensäureauszug		
Darmstadt alkalisch	1,61	100,0
Darmstadt alkalisch + 2 γ Zn	3,57	99,0
Darmstadt alkalisch + 4 γ Zn	5,60	99,9
Darmstadt alkalisch + 6 γ Zn	7,35	96,8
10 ^o /iger HCl-Auszug		
Darmstadt sauer	3,49	100,0
Darmstadt sauer + 100 γ Cu + je 25 γ Co und Ni + 10 γ Pb + 6 mg SiO ₂	3,40	97,5
Darmstadt sauer + 100 γ Cu + je 25 γ Co und Ni + 10 γ Pb + 6 mg SiO ₂ + 2 mg Fe ³⁺ + 0,5 mg Mn	3,45	98,8

setzung verwendet. Vor allem im Bereich des leichtlöslichen, etwa pflanzenverfügbaren Zinks sollten eindeutige Ergebnisse erhalten werden. Die Tabelle 7 gibt die Werte wieder, die bei Zusatz bestimmter Mengen Zink gegenüber der Analyse ohne Zusatz (das Zink wurde in den klaren Bodenauszug gegeben) erhalten wurden.

Eine Zugabe verschiedener Mengen Zink zu dem gleichen Bodenauszug und eine Zugabe von Fremdionen ergab die Werte in Tabelle 8.

Inwieweit aber die in den Auszügen gelöste organische Substanz noch Zink enthält, sollte im folgenden geprüft werden. Dazu wurde ein Teil der Bodenlösung eingedampft und naß verascht und ein anderer Teil unverascht analysiert (Tabelle 9).

Tabelle 9

Boden	Nicht verascht p.p.m.	Verascht p.p.m.	Abweichung in % nicht verascht = 100
10%iger HCl-Auszug			
Buntsandstein A	2,47	4,03	163,0
Tonschiefer A	7,45	8,99	120,5
Wiesenboden Konr.	3,10	4,38	141,5
Völkenrode	11,80	13,09	111,0
Darmstadt sauer	3,49	4,15	119,0
Darmstadt alkalisch	8,34	9,08	109,0
Oldenburg	2,90	3,58	123,5
Löhlbach	16,00	16,34	102,0
Hattersheim	12,38	12,45	100,5

Auf Grund dieser Werte ist der Zinkgehalt der löslichen organischen Substanz teilweise sehr gering, jedoch eindeutig nachweisbar. Es bleibt von Fall zu Fall zu entscheiden, ob man diese Zinkmengen mit erfassen soll oder nicht. Als eigentlich leichtlöslich und somit pflanzenverfügbar kann dieses organisch gebundene Zink jedoch kaum angesprochen werden.

Folgende Bodenauszüge wurden hergestellt und ohne Schwierigkeiten untersucht:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. 10%iger HCl-Auszug | 5. Doppellaktat-Auszug |
| 2. 1 n HCl-Auszug | 6. Morganauszug |
| 3. 20%iger Zitronensäureauszug | 7. Morganauszug + CaCl ₂ |
| 4. 10%iger Zitronensäureauszug | 8. Wasserauszug |

In keinem Falle ergaben sich Schwierigkeiten bei der Bestimmung. Bei 73 Analysen lag der maximale Fehler bei $\pm 3,0\%$, der mittlere bei $\pm 1,37\%$.

VII. Die Bestimmung des Zinks in Düngemitteln

Die Untersuchung der Düngemittel ergab prinzipiell keine Abänderung der Analysenvorschrift. Der jeweilige Aufschluß ist natürlich vom Material abhängig.

Die einzelnen Düngemittel der Tabelle 10 wurden wie folgt aufgeschlossen:

1. Schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali und 40%iges Kalisalz wurden mit 1 n HCl aufgenommen und analysiert.
2. Sämtliche untersuchten Kalkdünger und der Kalkammonsalpeter wurden mit HCl konz. vorsichtig neutralisiert, gelöst und dann der Analyse unterworfen. Der humusreiche Magnesiamergel wurde naß verascht.
3. Sämtliche untersuchten Phosphate wurden mit HNO₃ konz. 10 min. gekocht und dann filtriert. Hier ist vor Zugabe des zittrathaltigen Azetatpuffers eine zusätzliche Menge Na-Zitrat (20 ml einer 10%-igen Lösung) erforderlich, um ein Ausfallen von Phosphat bei pH 5,0 zu verhindern.

Die eigentliche Bestimmung ergab keine weiteren Schwierigkeiten. Der maximale Fehler betrug $\pm 3,0\%$, der mittlere $\pm 0,6\%$.

Tabelle 10

Substanz	Einwaage	γ Zn	p.p.m. Zn
Kalkammonsalpeter			
B.A.S.F. Rieselkorn	2 g	16,70	8,35
Schwefelsaures Ammoniak			
B.A.S.F.	2 g	0,664	0,332
Schwefelsaures Kali	2 g	1,92	0,96
40%iges Kalisalz	2 g	2,29	1,15
Kalksteinmehl			
Farbwerke Höchst	2 g	9,45	4,73
Brannkalk	1 g	25,25	25,25
Mischkalk	1 g	22,65	22,65
Kohlensaurer Kalk	1 g	16,90	16,90
Magnesiamergel	200 mg	21,90	109,60
Thomasphosphat	1 g	4,59	4,59
Rhenaniaphosphat	1 g	40,01	40,01
Röchlingphosphat	104,7 mg	13,70	131,70
	107,1 mg	14,22	
Palatiaphosphat	110,5 mg	36,10	328,50
	106,4 mg	35,20	
Superphosphat	100,0 mg	38,70	387,00
	107,3 mg	50,60	
Hyperphosphat	110,2 mg	52,20	472,50

VIII. Polarographische Zinkbestimmung

Zur Überprüfung sollte die photometrische Methode mittels Indoxin mit anderen Methoden verglichen werden. Die Wahl fiel dabei auf die polarographische Methodik, da bei der Zinkspurenanalyse in biologischem Material außer der mikrobiologischen Methode nur noch die photometrische Methode mittels Dithizon in Form der Einfarben-

und der Mischfarbenmethode allgemein gebräuchlich ist und gerade diese Methoden sehr unsichere Werte liefern. Die Polarographie ist auch deshalb für eine Überprüfung besonders geeignet, da in einer wohldefinierten Leitlösung ein charakteristisches Halbwellenpotential für Zink besteht, bei dem sich, abgesehen von Kobalt und Nickel, nur Zink aus der Lösung abscheidet, und die dadurch hervorgerufene Stufe und deren Höhe eindeutig zur Zinkkonzentration in Beziehung zu bringen ist.

Die Vielzahl der polarographischen Zinkbestimmungsmethoden in biologischem Material (17) machte es schwierig, eine geeignete Wahl zu treffen; denn auch die arbeitstechnische Seite sollte berücksichtigt werden. Die von Zack (18), E. Przybylski und Mitarbeiter (19) und O. N. Hinswark und Mitarbeiter (20) angegebenen Methoden konnten aus mehreren Gründen nicht übernommen werden. Es wird hier direkt in der Aschelösung polarographiert. Vor allem in Bodenauszügen treten doch recht unterschiedliche Salzkonzentrationen auf, die die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente verschieden beeinflussen. Schon darum ist eine direkte Polarographie der Aschelösung nicht angängig. Hinzu kommt der Gehalt an löslichem Nickel und Kobalt in Bodenauszügen, der z. T. recht hohe Werte annehmen kann (21). Es mußte daher eine Abtrennung des Zinks von den Makrobestandteilen und von Kobalt und Nickel durchgeführt werden.

Sie erfolgt in vielen Fällen auf polarographischem Wege (17). Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Zink mit Dithizon zu extrahieren und den Extrakt mit verdünnter HCl zu behandeln, so daß das Zink in die wässrige Phase übergeht. Diese wässrige Phase wird eingedampft, abgeraucht, mit Leitlösung aufgenommen und polarographiert.

Eine auf dieser Basis aufgestellte Eichkurve zeigte die Werte in Tabelle 11.

Tabelle 11

Zinkmenge in γ	Stufenhöhe in mm	Fehler \pm in %	Abweichung von der Geraden
2	9,5	5,3	$\pm 0,0\%$
6	24,5	0,0	$+ 1,9\%$
12	45,5	1,1	$- 0,7\%$
20	72,0	0,0	$- 4,3\%$

Es ergab sich also ein Bereich von 2—20 γ Zn/ml, in dem Analysen mit $\pm 5,0\%$ durchgeführt werden können.

Die an Pflanzensubstanzen und Bodenauszügen gewonnenen Ergebnisse sind in der Tabelle 12 wiedergegeben.

Die Übereinstimmung der Werte ist zufriedenstellend und beweist die Brauchbarkeit der photometrischen Methode.

Die polarographische Zinkbestimmung in biologischem Material gestaltet sich also wie folgt:

Tabelle 12

Substanz	Photometrisch γ Zn/200 mg	Polarographisch γ Zn/200 mg	Polarogr. = 100 Photometr. = X%
Roggenstroh	2,61	2,73	X = 95,6
Roggenstroh + 3 γ Zn	5,95	5,60	106,2
Wiesenheu	7,08	7,30	97,0
Wiesenheu + 3 γ Zn	9,80	10,10	97,1
Luzerneheu	6,79	6,50	104,3
Luzerneheu + 3 γ Zn	9,70	9,36	103,5
Gerstenkörner	5,98	6,15	97,3
Gerstenkörner + 3 γ Zn	9,39	9,15	102,6
B o d e n			
Oldenburg	3,82	3,75	101,8
Oldenburg + 3 γ Zn	6,77	6,75	100,2
Hattersheim	11,84	11,37	104,2
Hattersheim + 3 γ Zn	15,22	15,05	101,2
Darmstadt sauer	4,04	4,05	99,8
D. sauer + 3 γ Zn	7,06	7,01	100,7
Darmstadt alkalisch	8,45	8,55	98,8
D. alkalisch + 3 γ Zn	11,47	11,60	98,8
Löhlbach	14,88	14,81	100,3
Löhlbach + 3 γ Zn	17,88	17,58	101,7
Laterit roh	4,92	4,70	104,5
Laterit roh + 3 γ Zn	7,70	—	—

A. Reagenzien

1. Azetatpuffer pH 5,5—6,0:

300 g Natriumazetat p. a. ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$) + 10 ml Eisessig + 30 g Zitronensäure p. a. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) werden mit H_2O bidest. zu einem Liter gelöst. Die Lösung wird mit der unter 2. angegebenen Dithizonlösung zur Befreiung von Schwermetallspuren 5 min. extrahiert. Anschließend wird durch ein Faltenfilter filtriert. Zu dieser Lösung gibt man dann 30 ml Ammoniak p. a. $s = 0,91$.

2. Dithizonlösung 0,05%/ig:

1 g Dithizon p. a. werden in 2330 ml Toluol p. a. gelöst. Man läßt einige Tage stehen und filtriert vor Gebrauch durch ein Faltenfilter.

3. Verdünnte HCl 0,08 n.

4. Leitlösung (0,1 n LiCl):

Man löst 4,24 g LiCl zu 1 l mit H_2O bidest. Nach etwa 10 Tagen muß die Lösung erneuert werden.

5. Gelatine-Lösung (0,5%/ig):

Hierzu wird „Gelatine zu mikrobiologischen Zwecken“ von E. Merck, Darmstadt, verwendet. Auch diese Lösung wird nach etwa 10 Tagen erneuert.

B. Arbeitsvorschrift

Die zinkhaltige Lösung wird in einer Menge, die 2—20 γ Zn entspricht, in einen 100 ml Scheidetrichter gegeben, mit soviel Azetatpuffer (Nr. 1) versetzt, daß der pH-Wert 5,0 oder mehr beträgt und auf rund 50 ml mit H_2O bidest. aufgefüllt. Man gibt 30 ml Dithizonlösung (Nr. 2) hinzu und schüttelt 2 min. lang kräftig durch. Sobald sich die Phasen getrennt haben, läßt man die wässrige Phase ab und wäscht die Dithizonlösung 3mal mit je 15—20 ml H_2O bidest. nach. Dann gibt man 10 ml 0,08 n HCl (Nr. 3) hinzu und schüttelt 2 min. Sobald die wässrige Phase klar ist, wird sie unter dreimaligem Nachwaschen mit H_2O bidest. in ein 50-ml-Becherglas übergeführt und unter einem Oberflächenverdampfer zur Trockne eingengt und abgeraucht. Den Rückstand nimmt man mit 1 ml Leitlösung (Nr. 4) auf, gibt einen Tropfen Gelatinelösung (Nr. 5) hinzu und polarographiert von —0,7 V bis —1,4 V. Beim RADIOMETER COPENHAGEN PO 3 erfolgt die Messung mit einer Empfindlichkeit von 1:50, der Dämpfung 10 und der Kompensation 0. Die Tropfengeschwindigkeit beträgt 3 Sekunden/Tropfen.

Die Eichkurve wird unter denselben Bedingungen mit reinen Zinklösungen von bekanntem Gehalt aufgestellt.

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Zinkbestimmung in reinen Lösungen mittels Indoxin ausgearbeitet, die es gestattet, 0,5—20 γ Zn in 5 ml Lösung mit $\pm 1,0\%$ Fehler zu bestimmen.
2. Die Abtrennung des Zinks von interferierenden Substanzen erfolgte mittels Dithizon. Die auf dieser Grundlage ausgearbeitete Analysenvorschrift erlaubt es, Analysenproben, die 1—80 γ Zn enthalten, mit einem maximalen Fehler von $\pm 3,0\%$ zu untersuchen.
3. Arbeiten über das geeignetste Veraschungsverfahren führten zur Ausarbeitung einer Veraschungsmethode auf nassem Wege mit Hilfe von HNO_3 und $HClO_4$.
4. Diese Methode ist sowohl bei Pflanzensubstanzen als auch bei anderen biologischen Materialien mit nur geringfügigen Abänderungen anwendbar und ermöglicht die Einhaltung eines maximalen Fehlers von $\pm 3,0\%$ bei allen biologischen Substanzen.
5. Die Anwendung der ausgearbeiteten Analysenvorschrift bei Bodenausügen ergab, trotz extremster Zusammensetzung der Böden und der zugesetzten Störelemente, keine Schwierigkeiten. Der maximale Fehler betrug $\pm 3,0\%$, der mittlere $\pm 1,37\%$.
6. Die Untersuchung der Düngemittel brachte ebenfalls keine analytischen Schwierigkeiten mit sich. Der maximale Fehler betrug $\pm 3,0\%$, der mittlere $\pm 0,6\%$.
7. Um einem Vergleich mit der photometrischen Methode durchführen zu können, wurde eine polarographische Methode ausgearbeitet, die einen Meßbereich von 2—20 γ Zn/ml mit $\pm 5,0\%$ Fehler umfaßt. Die Vergleichsanalysen ergaben gut übereinstimmende Werte.

Schrifttum

- (1) *Fischer, H.*: Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon. Anal. Chem. **107**, 241 (1936). — (2) *Berg, R.*, und *Becker, E.*: Über ein neues Metallfällungsreagens: Chinolinchinon-(5,8)-Oxychinolyl-(5)-imid-(5), genannt Indo-oxin, mit Indikatoreigenschaften. Anal. Chem. **119**, 81 (1940). — (3) *Svoboda, O.*, und *Prodinger, W.*: Photometrische Bestimmungen mittels Indo-oxin. Mikrochim. Acta **122** (1954). — (4) *Kortüm, G.*: Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1948. — (5) *Munk, H.*: Die Bestimmung kleinster Mengen Zink in Böden sowie pflanzlichen und tierischen Substanzen. Diss. Gießen 1956. — (6) *Fischer, H.*: Die Metallverbindungen des Diphenylthiocarbazon und ihre Verwendbarkeit für die chemische Analyse. Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns, **4**, 2, Heft 158 (1925). — (7) *Fischer, H.*, und Mitarb.: Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse. Angew. Chem. **47**, 685 (1934). — (8) *Fischer, H.*, und Mitarb.: Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Angew. Chem. **50**, 919 (1937). — (9) *Baron, H.*: Die kolorimetrische Bestimmung der Mikronährstoffe Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Mangan und Kupfer nebeneinander im Rauhfutter. Landw. Forsch. **6**, 13 (1954). — (10) *Weitzel, G.*, und *Fretzdorff, A.*: Zinkbestimmung in biologischem Material. Z. physiol. Chem. **292**, 212 (1953). — (11) *Kabane, E.*: Actualités scient. et indust. Nr. 167—168, Paris (1934). — (12) *Scharer, K.*, und *Taubel, N.*: Zur Bestimmung kleinster Mengen Kobalt in biochemischen Substanzen und Böden. Landw. Forschung **7**, 105 (1955). — (13) *Scharer, K.*, und *Prün, H.*: Über den Mikro- und Makronährstoffgehalt von Wirtschaftsdüngemitteln. Landw. Forsch. **8**, 182 (1956). — (14) *Sandell, E. B.*: Colorimetric determination of traces of metals. Second Edition. Interscience publishers, Inc. New York 1950. — (15) *Piper, C. S.*: Soil and plant analysis. Interscience publishers, Inc. New York 1950. — (16) *Herschler, A.*: Kupfer und Arsen in Weinbergsböden und Reben. Wein und Rebe **21**, 1 (1939). — (17) *Stackelberg, M. v.*: Polarographische Arbeitsmethoden. Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin W 35, 1950. — (18) *Zack, P.*: Polarographische Bestimmung und Gehalt der Spurenelemente Mn, Cu, Zn und Sb in der Luzerne. Biedermanns Zentralbl. Agrikulturchem. Abt. B Tierernährung **14**, 301 (1942). — (19) *Przybylski, E.*, und Mitarb.: Versuch der polarographischen Bestimmung von Zink. Roczniki Panstw. Zakl. Higieny **5**, 338 (1954). — (20) *Hinswark, O. N.*, und Mitarb.: Polarographic determination of zinc in plant materials. Analytic. Chem. **26**, 1202 (1954). — (21) *Winogradow, A. P.*: Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer Elemente im Boden. Akademie-Verlag Berlin 1954. [2429]

Über den Einfluß hoher Stickstoffgaben auf die Qualität verschiedener Winterweizensorten

Von E. Primost *)

Aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Steyr der Österreichischen
Stickstoffwerke A.-G. Linz/Donau
Leiter: Priv.-Doz. Dr. Hans Linser

(Eingegangen: 10. April 1956)

Die moderne Pflanzenernährung hat vor allem zwei Aufgaben zu erfüllen:

1. Eine Steigerung der Erträge,
2. Eine Verbesserung der Qualität der Ernteprodukte zu erzielen.

*) Frau Dr. E. Primost, Linz (Österreich), Landstr. 70/72.