

O. G. Koch   G. A. Koch-Dedic

# Handbuch der Spurenanalyse

*Die Anreicherung und Bestimmung von  
Spurenelementen unter Anwendung chemischer, physikalischer  
und mikrobiologischer Verfahren*

Zweite, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage

Teil 1

Mit 125 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1974

Dr. techn. Dipl.-Ing. OTHMAR G. KOCH  
Dr. rer. nat. GERTRUD A. KOCH-DEDIC

D-6680 Neunkirchen/Saar, Goethestraße 24

ISBN 3-540-05891-5 (in zwei Teilen) Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York  
ISBN 0-387-05891-5 (in two parts) Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

ISBN 3-540-03174-X Erste Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York  
ISBN 0-387-03174-X First edition Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Bei Vervielfältigungen für gewerbliche Zwecke ist gemäß § 54 UrhG eine Vergütung an den Verlag zu zahlen, deren Höhe mit dem Verlag zu vereinbaren ist. © by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1964 and 1974. Library of Congress Catalog Card Number 72-83446. Printed in Germany. Satz, Druck und Bindearbeiten: Brühlsche Universitätsdruckerei Gießen

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen

# Inhaltsverzeichnis Teil 1

## Einleitung

Allgemeine Bedeutung der Spurenelemente und der Spurenanalyse . . . . .	1
Literatur . . . . .	5

## Allgemeiner Teil

<b>1. Prinzip der Spurenanalyse . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>2. Maßeinheiten . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>3. Bewertung von Analysenverfahren und -ergebnissen . . . . .</b>	<b>12</b>
3.1. Zufälliger Fehler . . . . .	12
3.2. Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze . . . . .	19
3.2.1. Empfindlichkeit . . . . .	19
3.2.2. Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze . . . . .	20
3.3. Genauigkeit der Spurenanalyse . . . . .	25
3.4. Analysenverfahren und Analysenergebnis . . . . .	26
Literatur . . . . .	27
<b>4. Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Spurenelementen . . . . .</b>	<b>29</b>
4.1. Spektrophotometrie . . . . .	29
4.2. Spektrofluorimetrie . . . . .	30
4.3. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	30
4.4. Atomfluoreszenzspektrophotometrie . . . . .	31
4.5. Elektrochemische Methoden . . . . .	31
4.6. Emissionsspektralanalyse . . . . .	32
4.7. Flammenspektrophotometrie . . . . .	33
4.8. Röntgenspektrometrie . . . . .	33
4.9. Massenspektrometrie . . . . .	34
4.10. Aktivierungsanalyse . . . . .	34
4.11. Radiochemische Analyse, Autoradiographie . . . . .	35
4.12. Gaschromatographie . . . . .	35
4.13. Mikrobiologische Methoden . . . . .	36
4.14. Tüpfelanalyse . . . . .	36
4.15. Mikroskopie . . . . .	37
4.16. Vergleich der Bestimmungsmethoden . . . . .	37
4.17. Automation . . . . .	45
Literatur . . . . .	46
<b>5. Methoden zur Trennung und Anreicherung von Spurenelementen . . . . .</b>	<b>53</b>
5.1. Chromatographie . . . . .	54
5.1.1. Adsorptionschromatographie . . . . .	54
5.1.2. Verteilungschromatographie . . . . .	54
5.1.3. Ionenaustauschchromatographie . . . . .	55
5.1.4. Gaschromatographie . . . . .	56

5.2. Elektrolyse . . . . .	57
5.3. Spurenfüllung . . . . .	57
5.4. Destillation . . . . .	61
5.5. Extraktion . . . . .	63
Literatur . . . . .	69
<b>6. Erhöhung der Empfindlichkeit und Senkung der Bestimmungsgrenze . . . . .</b>	<b>74</b>
6.1. Anreicherungsverfahren . . . . .	74
6.2. Mikrochemische Arbeitstechnik . . . . .	74
6.3. Chemische Reaktionen und Meßmethoden höherer Empfindlichkeit . . . . .	74
6.4. Vervielfachungsreaktionen . . . . .	74
6.5. Verminderung der Blindwertstreuung . . . . .	76
Literatur . . . . .	76
<b>7. Arbeitstechnik . . . . .</b>	<b>77</b>
7.1. Arbeitsraum . . . . .	77
7.2. Geräte . . . . .	77
7.2.1. Einrichtung, Heizquellen . . . . .	77
7.2.2. Glasgeräte . . . . .	79
7.2.3. Kunststoffe . . . . .	83
7.2.4. Silikone . . . . .	86
7.3. Reagenzien . . . . .	87
7.3.1. Destilliertes Wasser . . . . .	88
7.3.2. Flüssige anorganische Reagenzien . . . . .	92
7.3.3. Flüssige organische Reagenzien . . . . .	97
7.3.4. Feste Reagenzien . . . . .	99
7.4. Blindwert . . . . .	101
7.5. Herstellung und Aufbewahrung von Stammlösungen . . . . .	102
7.6. Häufige Fehlerquellen und ihre Berücksichtigung . . . . .	103
7.6.1. Grenzflächenreaktionen . . . . .	103
7.6.2. Die Vermeidung von Spurenelementeinschleppungen . . . . .	106
7.6.3. Die Vermeidung von Spurenelementverlusten . . . . .	112
7.7. Mikrochemische Arbeitstechnik . . . . .	114
7.7.1. Mikrogeräte . . . . .	114
7.7.1.1. Pipetten und Büretten . . . . .	116
7.7.1.2. Mikromesskolben . . . . .	120
7.7.2. Photometrie . . . . .	122
7.7.3. Flammenphotometrie, AAS und AFS . . . . .	127
7.7.4. Elektrochemische Methoden . . . . .	127
7.7.5. Emissionsspektralanalyse . . . . .	128
7.8. Grundlagen und Arbeitstechnik der Bestimmungsmethoden . . . . .	133
7.8.1. Photometrie, Fluorimetrie . . . . .	133
7.8.1.1. Grundlagen . . . . .	133
7.8.1.2. Arbeitstechnik . . . . .	138
7.8.2. Flammen-, Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrophotometrie . . . . .	140
7.8.2.1. Grundlagen . . . . .	140
7.8.2.2. Arbeitstechnik . . . . .	142
7.8.3. Emissionsspektralanalyse . . . . .	143
7.8.3.1. Grundlagen . . . . .	143
7.8.3.2. Arbeitstechnik . . . . .	148
7.8.4. Röntgenspektrometrie . . . . .	156
7.8.4.1. Grundlagen . . . . .	156
7.8.4.2. Arbeitstechnik . . . . .	158
7.8.5. Elektrochemische Methoden . . . . .	163
7.8.5.1. Grundlagen . . . . .	163
7.8.5.2. Arbeitstechnik . . . . .	166
Literatur . . . . .	167

**Spezieller Teil****I. Vorbereitung des Probematerials**

<b>1. Menge des zu verarbeitenden Probematerials</b>	175
<b>2. Probenahme</b>	175
<b>3. Zerkleinerung</b>	178
<b>4. Veraschung des organischen Materials</b>	183
4.1. Trockene Veraschung	183
4.1.1. Hochtemperaturveraschung	184
4.1.2. Tieftemperaturveraschung	188
4.2. Nasse Veraschung	188
4.2.1. Schwefelsäure	189
4.2.2. Salpetersäure	190
4.2.3. Perchlorsäure	192
4.2.4. Wasserstoffperoxid	193
4.2.5. Allgemeine Richtlinien zur Durchführung der nassen Veraschung	193
4.3. Vergleich der Veraschungsmethoden	199
<b>5. Aufschluß des anorganischen Materials</b>	210
<b>6. Direkte Extraktion der Spurenelemente aus dem Probematerial</b>	213
6.1. Organisches Material	213
6.2. Anorganisches Material	214
<b>Literatur</b>	215

**II. Arbeitstechnik der Anreicherung**

<b>1. Extraktion</b>	221
1.1. Geräte	221
1.1.1. Diskontinuierliche Extraktion	221
1.1.2. Kontinuierliche Extraktion	223
1.2. Durchführung der Extraktion	225
<b>2. Spurenfällung</b>	230
<b>3. Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie</b>	231
<b>4. Maßnahmen zur Selektivitätsänderung</b>	233
<b>Literatur</b>	238

**III. Arbeitsbereich der wichtigsten Anreicherungsreagentien**

<b>Vorbemerkungen</b>	241
Literatur	257
<b>1. Extraktion</b>	259
1.1. Chloride	259
Literatur	264
1.2. Bromide	265
Literatur	268
1.3. Jodide	268
Literatur	270
1.4. Fluoride	270
Literatur	272

1.5.	Nitrate . . . . .	272
	Literatur . . . . .	273
1.6.	Thiocyanate . . . . .	274
	Literatur . . . . .	276
1.7.	Amine . . . . .	276
	Literatur . . . . .	282
1.8.	Organische P- und P-S-Verbindungen . . . . .	283
	Literatur . . . . .	296
1.9.	Carbamatderivate . . . . .	297
1.9.1.	Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	297
1.9.2.	Andere disubstituierte Carbamate . . . . .	308
1.9.3.	Monosubstituierte Carbamate . . . . .	314
	Literatur . . . . .	316
1.10.	Dithizon und seine Derivate . . . . .	317
1.10.1.	Dithizon . . . . .	317
1.10.2.	Di- $\beta$ -naphthylthiocarbazone . . . . .	324
	Literatur . . . . .	326
1.11.	8-Hydroxychinolin . . . . .	327
	Literatur . . . . .	336
1.12.	8-Hydroxychinaldin . . . . .	337
	Literatur . . . . .	340
1.13.	Cupferron . . . . .	340
	Literatur . . . . .	344
1.14.	1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol . . . . .	345
	Literatur . . . . .	346
1.15.	N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin . . . . .	347
	Literatur . . . . .	351
1.16.	Acetylacetone . . . . .	352
	Literatur . . . . .	353
1.17.	Thenoyltrifluoracetone . . . . .	354
	Literatur . . . . .	355
1.18.	Verschiedenes . . . . .	356
	Literatur . . . . .	357
2.	Spurenfällung . . . . .	358
2.1.	Spurenfällung mit Schwermetallsulfiden . . . . .	358
2.2.	Spurenfällung mit Metallhydroxiden . . . . .	359
2.3.	Spurenfällung mit $MnO_4 \cdot H_2O$ . . . . .	360
2.4.	Spurenfällung mit As, Se und Te . . . . .	360
2.5.	Spurenfällung mit Metallfluoriden . . . . .	361
2.6.	Spurenfällung mit $AgCl$ , $AgBr$ , $AgI$ , $AgIO_3$ , $AgSCN$ und $AgCN$ . . . . .	362
	Literatur . . . . .	363
3.	Ionenaustauschchromatographie . . . . .	364
	Literatur . . . . .	373
 <b>IV. Die Bestimmung einzelner Elemente</b>		
Einführung . . . . .	375	
	Literatur . . . . .	376
Ag — Silber . . . . .	377	
A. Trennungen . . . . .	377	
B. Dithizon . . . . .	378	
C. Merkupral . . . . .	383	
D. Ternäre Komplexe . . . . .	384	
1. Di-n-Butylammoniumsalicylat-Pyrogallolrot . . . . .	384	
2. Phenanthrolin-Brompyrogallolrot . . . . .	384	
3. Phenanthrolin-2,4,5,7-Tetrabromfluorescein . . . . .	385	

E. Verschiedenes . . . . .	385
Literatur . . . . .	386
<b>Al — Aluminium . . . . .</b>	<b>387</b>
A. Trennungen . . . . .	387
B. Aluminon . . . . .	393
C. Chromazurol . . . . .	400
D. Eriochromcyanin . . . . .	403
E. 8-Hydroxychinolin . . . . .	410
F. Polarographie . . . . .	422
G. Stilbazo . . . . .	425
H. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	426
I. Verschiedenes . . . . .	427
Literatur . . . . .	428
<b>As — Arsen . . . . .</b>	<b>431</b>
A. Trennungen . . . . .	431
B. Arsenmolybdänblau-Verfahren . . . . .	434
C. Dithiol . . . . .	451
D. Silberdiäthyldithiocarbamat . . . . .	451
E. Verschiedenes . . . . .	456
Literatur . . . . .	457
<b>Au — Gold . . . . .</b>	<b>459</b>
A. Trennungen . . . . .	459
B. Bestimmung als Bromoaurat . . . . .	461
C. Rhodanin-Verfahren . . . . .	462
D. Rhodamin B . . . . .	464
E. Thio-Michler's Keton . . . . .	466
F. Fuchsinfarbstoffe . . . . .	467
1. Methylviolett . . . . .	467
2. Kristallviolett . . . . .	468
G. Tetron . . . . .	468
H. Verschiedenes . . . . .	470
Literatur . . . . .	470
<b>B — Bor . . . . .</b>	<b>472</b>
A. Trennungen . . . . .	473
B. Carminäsäure . . . . .	478
C. Chinalizarin . . . . .	480
D. Curcumin . . . . .	481
E. 1,1'-Dianthrimid . . . . .	495
F. Methylenblau . . . . .	498
G. Emissionsspektralanalyse . . . . .	502
H. Verschiedenes . . . . .	503
Literatur . . . . .	504
<b>Be — Beryllium . . . . .</b>	<b>507</b>
A. Trennungen . . . . .	507
B. Chromazurol . . . . .	509
C. 8-Hydroxychinaldin . . . . .	511
D. Morin . . . . .	513
E. Atomabsorptionsspektrphotometrie . . . . .	519
F. Emissionsspektralanalyse . . . . .	520
G. Gaschromatographie . . . . .	521
H. Verschiedenes . . . . .	522
Literatur . . . . .	522
<b>Bi — Wismut . . . . .</b>	<b>524</b>
A. Trennungen . . . . .	524

B. Carbamate . . . . .	526
I. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	526
II. Tetramethylendithiocarbamat . . . . .	527
C. Dithizon . . . . .	529
D. Jodid-Verfahren . . . . .	537
I. Bestimmung in wäßriger Lösung . . . . .	537
II. Bestimmung in organischen Lösungsmitteln . . . . .	539
E. Jodid-Brucin-Verfahren . . . . .	541
F. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	542
G. Verschiedenes . . . . .	544
Literatur . . . . .	545
<b>C — Kohlenstoff . . . . .</b>	<b>547</b>
A. Trennungen . . . . .	547
B. Bestimmungsmethoden . . . . .	547
Literatur . . . . .	553
<b>Ca — Calcium . . . . .</b>	<b>554</b>
A. Trennungen . . . . .	554
B. 8-Hydroxychinolin-Butylamin . . . . .	554
C. Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) . . . . .	558
D. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	562
E. Emissionsspektralanalyse . . . . .	563
F. Flammenphotometrie . . . . .	563
G. Röntgenspektrometrie . . . . .	564
H. Verschiedenes . . . . .	565
Literatur . . . . .	566
<b>Cd — Cadmium . . . . .</b>	<b>567</b>
A. Trennungen . . . . .	567
B. Dithizon und Di- $\beta$ -naphthylthiocarbazon . . . . .	570
C. Polarographie und Voltammetrie . . . . .	582
D. Atomabsorptionsspektralphotometrie . . . . .	583
E. Verschiedenes . . . . .	584
Literatur . . . . .	584
<b>Co — Kobalt . . . . .</b>	<b>586</b>
A. Trennungen . . . . .	586
B. 1-Nitroso-2-naphthol . . . . .	587
C. 2-Nitroso-1-naphthol . . . . .	591
D. Nitroso-R-Salz . . . . .	601
E. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol . . . . .	611
F. Thiocyanat . . . . .	613
G. Emissionsspektralanalyse . . . . .	615
H. Atomabsorptionsspektralphotometrie . . . . .	620
I. Verschiedenes . . . . .	621
Literatur . . . . .	621
<b>Cr — Chrom . . . . .</b>	<b>624</b>
A. Trennungen . . . . .	624
B. Diphenylcarbazid . . . . .	627
I. Bestimmung in wäßriger Lösung . . . . .	627
II. Bestimmung in organischen Lösungsmitteln . . . . .	637
C. Gaschromatographie . . . . .	639
D. Atomabsorptionsspektralphotometrie . . . . .	639
E. Verschiedenes . . . . .	641
Literatur . . . . .	641
<b>Cu — Kupfer . . . . .</b>	<b>644</b>
A. Trennungen . . . . .	646
B. Bis-cyclohexanon-oxalylhydrazon . . . . .	646

C. Carbamate . . . . .	651
I. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	651
II. Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	660
III. Bleidiäthyldithiocarbamat . . . . .	662
IV. Zinkdibenzylidithiocarbamat . . . . .	664
V. Andere Carbamatderivate . . . . .	665
D. Cuproin und seine Derivate . . . . .	666
I. Cuproin . . . . .	666
II. Neocuproin . . . . .	672
III. Bathocuproin . . . . .	676
E. Diphenylcarbazid . . . . .	679
F. Dithizon . . . . .	681
G. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	686
H. Verschiedenes . . . . .	687
Literatur . . . . .	688
<b>Fe — Eisen . . . . .</b>	<b>693</b>
A. Trennungen . . . . .	693
B. Phenanthroline . . . . .	696
I. 1,10-Phenanthrolin . . . . .	696
II. Bathophenanthrolin . . . . .	703
C. Thiocyanat . . . . .	710
D. Thiocyanat-Tri-n-butylammoniumsalz . . . . .	715
E. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	717
F. Verschiedenes . . . . .	718
Literatur . . . . .	719
<b>Ga — Gallium . . . . .</b>	<b>724</b>
A. Trennungen . . . . .	724
B. Hämatein . . . . .	726
C. 8-Hydroxychinolin . . . . .	728
D. Rhodamin B . . . . .	733
E. Malachitgrün . . . . .	736
F. Verschiedenes . . . . .	738
Literatur . . . . .	739
<b>Ge — Germanium . . . . .</b>	<b>741</b>
A. Trennungen . . . . .	741
B. Phenylfluoron . . . . .	742
C. Verschiedenes . . . . .	749
Literatur . . . . .	750

## Allgemeine Hinweise

Erläuterungen zur Benutzung der Arbeitsvorschriften findet man auf S. 375 ff., 1379 ff. und 1459 ff., zu den verwendeten Reagentien auf S. 376.

## Verwendete Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrophotometrie	$L_d$	Bestimmungsgrenze
ÄDTA	Dinatriumsalz der Äthyldiamintetraessigsäure (Dihydrat)	MIBK	Methylisobutylketon
ÄDTE	Äthyldiamintetraessigsäure	min	Minute
Amp	Ampere	Na-DDTC	Natriumdiäthyldithiocarbamat
B	Bestimmungsbereich	Oxin	8-Hydroxychinolin
Best	Bestimmung	PAN	1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol
$\beta$	Trennfaktor	Ph	Photometrie
D	Verteilungskoeffizient	Pol	Polarographie
DADDTC	Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamat	PVC	Polyvinylchlorid
Dest	Destillation	Rö	Röntgenspektrometrie
Dz	Dithizon	s	Standardabweichung
E	Extinktion	sec	Sekunde
E%	Extraktionsausbeute	S.E.	Seltene Erden
El	Elektrolyse	$S_m$	Empfindlichkeit
Esp	Emissionsspektralanalyse	Std	Stunde
Ex	Extraktion	TBP	Tri-n-butylphosphat
F	Fluorimetrie	TOA	Tri-n-octylamin
Flg	Fällung	TOPO	Tri-n-octylphosphinoxid
Fp	Schmelzpunkt (Fließpunkt)	TTA	2-Thenoyltrifluoraceton
$F_r$	relativer Fehler	T.U.	Transurane
$F_{rm}$	mittlerer relativer Fehler	V	relative Standardabweichung (Varianz)
FS	Flammenspektrophotometrie	$V_m$	mittlere relative Standard- abweichung (Varianz)
GC	Gaschromatographie	$V_o$	Volumen der organischen Phase
IoA	Ionenaustrausch	$V_w$	Volumen der wäßrigen Phase
Isol	Isolierung	V	Volt
Kp	Si depunkt (Kochpunkt)	Vol	Voltammetrie
$L_d$	Nachweisgrenze	Z	Zeitbedarf

## Inhaltsverzeichnis Teil 2

### IV. Die Bestimmung einzelner Elemente (Fortsetzung)

<b>Hf — Hafnium</b> . . . . .	751
A. Trennungen . . . . .	751
B. Xylenolorange . . . . .	751
C. Emissionsspektralanalyse . . . . .	752
D. Röntgenspektrometrie . . . . .	755
E. Verschiedenes . . . . .	756
Literatur . . . . .	756
<b>Hg — Quecksilber</b> . . . . .	757
A. Trennungen . . . . .	757
B. Dithizon . . . . .	759
C. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	773
D. Verschiedenes . . . . .	777
Literatur . . . . .	777
<b>In — Indium</b> . . . . .	780
A. Trennungen . . . . .	780
B. Dithizon . . . . .	782
C. 8-Hydroxychinolin . . . . .	785
D. Verschiedenes . . . . .	788
Literatur . . . . .	789
<b>Ir — Iridium</b> . . . . .	790
A. Trennungen . . . . .	790
B. Zinn(II)-chlorid-Verfahren . . . . .	791
C. Verschiedenes . . . . .	792
Literatur . . . . .	792
<b>K — Kalium</b> . . . . .	793
A. Flammenphotometrie . . . . .	793
Literatur . . . . .	794
<b>Li — Lithium</b> . . . . .	795
A. Flammenphotometrie . . . . .	795
Literatur . . . . .	796
<b>Mg — Magnesium</b> . . . . .	797
A. Trennungen . . . . .	797
B. 8-Hydroxychinolin . . . . .	798
C. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	803
D. Emissionsspektralanalyse . . . . .	805
E. Verschiedenes . . . . .	805
Literatur . . . . .	806
<b>Mn — Mangan</b> . . . . .	808
A. Trennungen . . . . .	808
B. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	809

C. Formaldoxim . . . . .	811
D. Leukomalachitgrün . . . . .	814
E. Pernanganat . . . . .	816
F. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	821
G. Verschiedenes . . . . .	822
Literatur . . . . .	822
<b>Mo — Molybdän</b> . . . . .	825
A. Trennungen . . . . .	825
B. Dithiol . . . . .	827
C. Thiocyanat . . . . .	833
D. Verschiedenes . . . . .	844
Literatur . . . . .	844
<b>Na — Natrium</b> . . . . .	847
A. Flammenphotometrie . . . . .	847
Literatur . . . . .	848
<b>Nb — Niob</b> . . . . .	849
A. Trennungen . . . . .	849
B. Brompyrogallolrot . . . . .	852
C. Phenylfluoron . . . . .	854
D. 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol . . . . .	855
E. Thiocyanat . . . . .	857
F. Verschiedenes . . . . .	863
Literatur . . . . .	863
<b>Ni — Nickel</b> . . . . .	865
A. Trennungen . . . . .	865
B. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	866
C. Dimethylglyoxim . . . . .	870
I. Bestimmung in wäßriger Lösung . . . . .	870
II. Extraktion von Ni(II)-Dimethylglyoxim . . . . .	872
D. Dithizon . . . . .	879
E. $\alpha$ -Furildioxim . . . . .	879
F. Pyridin-2-aldehyd-2-chinolylhydrazon . . . . .	881
G. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	882
H. Verschiedenes . . . . .	883
Literatur . . . . .	884
<b>Os — Osmium</b> . . . . .	887
A. Trennungen . . . . .	887
B. 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure . . . . .	889
C. Thioharnstoff . . . . .	891
D. Tetraphenylarsoniumchlorid . . . . .	892
E. Verschiedenes . . . . .	893
Literatur . . . . .	894
<b>P — Phosphor</b> . . . . .	895
A. Trennungen . . . . .	895
B. Phosphormolybdänsäure . . . . .	896
C. Phosphorvanadomolybdänsäure . . . . .	898
D. Phosphormolybdänblau-Verfahren . . . . .	902
E. Indirekte photometrische Bestimmung . . . . .	916
Literatur . . . . .	918
<b>Pb — Blei</b> . . . . .	922
A. Trennungen . . . . .	922
B. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	924
C. Dithizon . . . . .	926
D. Jodid-Verfahren . . . . .	946

E. 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol . . . . .	947
F. Atomabsorptionsspektrometrie . . . . .	948
G. Polarographie und Voltammetrie . . . . .	951
H. Verschiedenes . . . . .	952
Literatur . . . . .	953
<b>Pd — Palladium</b> . . . . .	957
A. Trennungen . . . . .	957
B. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	959
C. p-Nitrosodiphenylamin . . . . .	960
D. 2-Nitroso-1-naphthol . . . . .	962
E. Oxime . . . . .	962
I. $\alpha$ -Furildioxim . . . . .	962
II. Phenyl- $\alpha$ -pyridylketoxim . . . . .	964
III. Andere Oxime . . . . .	965
F. Tertiäre Komplexe . . . . .	965
I. 1,10-Phenanthrolin-Rose Bengal Extra . . . . .	965
II. Pyridin-Rose Bengal Extra . . . . .	966
G. Verschiedenes . . . . .	966
Literatur . . . . .	969
<b>Pt — Platin</b> . . . . .	971
A. Trennungen . . . . .	971
B. Zinn(II)-chlorid-Verfahren . . . . .	971
C. Verschiedenes . . . . .	974
Literatur . . . . .	975
<b>Re — Rhenium</b> . . . . .	976
A. Trennungen . . . . .	976
B. Oxime . . . . .	979
I. $\alpha$ -Furildioxim . . . . .	979
II. 4-Methylnioxim . . . . .	981
C. Thiocyanat . . . . .	982
D. Verschiedenes . . . . .	985
Literatur . . . . .	985
<b>Rh — Rhodium</b> . . . . .	987
A. Trennungen . . . . .	987
B. Zinn(II)-chlorid-Verfahren . . . . .	988
C. Verschiedenes . . . . .	990
Literatur . . . . .	991
<b>Ru — Ruthenium</b> . . . . .	993
A. Trennungen . . . . .	993
B. Thioharnstoff-Derivate . . . . .	994
I. Diphenylthioharnstoff . . . . .	994
II. 1,4-Diphenylthiosemicarbazid . . . . .	995
III. 2,4-Diphenylthiosemicarbazid . . . . .	997
C. 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure . . . . .	998
D. 1,10-Phenanthrolin . . . . .	999
E. Verschiedenes . . . . .	1001
Literatur . . . . .	1001
<b>S — Schwefel</b> . . . . .	1003
A. Trennungen . . . . .	1003
B. Methylenblau-Verfahren . . . . .	1004
C. Äthylenblau-Verfahren . . . . .	1012
D. Pararosanilin-Verfahren . . . . .	1013
E. Verbrennungsverfahren . . . . .	1016
F. Verschiedenes . . . . .	1017
Literatur . . . . .	1017

<b>Sb — Antimon . . . . .</b>	1019
A. Trennungen . . . . .	1019
B. Jodid-Verfahren . . . . .	1020
C. Methylfluoron . . . . .	1023
D. Rhodamin B . . . . .	1027
E. Verschiedenes . . . . .	1038
Literatur . . . . .	1039
<b>Sc — Scandium . . . . .</b>	1041
A. Trennungen . . . . .	1041
B. Alizarinsulfosäure . . . . .	1043
C. Arsenazo . . . . .	1046
D. Brompyrogallolrot . . . . .	1048
E. Eriochrombrillantviolett B . . . . .	1049
F. 8-Hydroxychinolin . . . . .	1050
G. 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol . . . . .	1051
H. Verschiedenes . . . . .	1052
Literatur . . . . .	1052
<b>Se — Selen . . . . .</b>	1054
A. Trennungen . . . . .	1054
B. o-Diamine . . . . .	1055
I. 3,3'-Diaminobenzidin . . . . .	1055
II. 2,3-Diaminonaphthalin . . . . .	1067
III. o-Phenylenediamin . . . . .	1069
C. Jodid-Verfahren . . . . .	1070
D. Verschiedenes . . . . .	1072
Literatur . . . . .	1073
<b>S.E. — Seltene Erden . . . . .</b>	1075
A. Trennungen . . . . .	1075
B. Bestimmung der Summe der S.E. . . . .	1080
I. Alizarinsulfosäure . . . . .	1080
II. Arsenazo . . . . .	1082
C. Ce — Cer . . . . .	1083
I. 8-Hydroxychinolin . . . . .	1083
II. Peroxidisulfat-Verfahren . . . . .	1085
III. Indirekte Bestimmung mit 1,10-Phenanthrolin . . . . .	1088
D. Verschiedenes . . . . .	1089
Literatur . . . . .	1089
<b>Si — Silicium . . . . .</b>	1091
A. Trennungen . . . . .	1091
B. Silicomolybdänsäure . . . . .	1094
C. Silicomolybdänblau-Verfahren . . . . .	1100
D. Verschiedenes . . . . .	1118
Literatur . . . . .	1118
<b>Sn — Zinn . . . . .</b>	1121
A. Trennungen . . . . .	1121
B. Brenzcatechinviolett . . . . .	1124
C. Dithiol . . . . .	1129
D. Fluorone . . . . .	1134
I. Phenylfluoron . . . . .	1134
II. 3'-Pyridylfluoron . . . . .	1140
E. Verschiedenes . . . . .	1142
Literatur . . . . .	1142

<b>Ta — Tantal . . . . .</b>	1146
A. Trennungen . . . . .	1146
B. Malachitgrün . . . . .	1148
C. Phenylfluoron . . . . .	1150
D. Pyrogallol . . . . .	1152
E. Verschiedenes . . . . .	1157
Literatur . . . . .	1157
<b>Tc — Technetium . . . . .</b>	1159
A. Trennungen . . . . .	1159
B. Dithiol . . . . .	1160
C. Thiocyanat . . . . .	1161
D. Verschiedenes . . . . .	1164
Literatur . . . . .	1164
<b>Te — Tellur . . . . .</b>	1165
A. Trennungen . . . . .	1165
B. Bismuthiol II . . . . .	1166
C. Natriumdiäthyldithiocarbamat . . . . .	1169
D. Jodid-Verfahren . . . . .	1173
E. Tellursol-Verfahren . . . . .	1174
F. Thioharnstoff . . . . .	1178
G. Verschiedenes . . . . .	1179
Literatur . . . . .	1179
<b>Th — Thorium . . . . .</b>	1181
A. Trennungen . . . . .	1181
B. o-Arsophenylazo-naphthol-Derivate . . . . .	1185
I. Arsenazo I . . . . .	1185
II. Arsenazo III . . . . .	1187
III. Thorin . . . . .	1189
C. Morin . . . . .	1193
D. Verschiedenes . . . . .	1196
Literatur . . . . .	1197
<b>Ti — Titan . . . . .</b>	1199
A. Trennungen . . . . .	1199
B. Thiocyanat . . . . .	1201
I. Bestimmung in Wasser-Aceton-Lösung . . . . .	1201
II. Extraktion mit Tri-n-octylphosphinoxid/Cyclohexan . . . . .	1202
C. Tiron . . . . .	1206
D. Tri-n-butylammonium-Sulfosalicylsäure . . . . .	1208
E. Wasserstoffperoxid . . . . .	1210
F. Verschiedenes . . . . .	1212
Literatur . . . . .	1213
<b>Tl — Thallium . . . . .</b>	1215
A. Trennungen . . . . .	1215
B. Dithizon . . . . .	1220
C. Rhodamin B . . . . .	1222
D. Polarographie und Voltammetrie . . . . .	1226
E. Emissionsspektralanalyse . . . . .	1230
F. Verschiedenes . . . . .	1231
Literatur . . . . .	1232
<b>U — Uran . . . . .</b>	1234
A. Trennungen . . . . .	1234
B. o-Arsophenylazo-naphthol-Derivate . . . . .	1238
I. Arsenazo I . . . . .	1238
II. Arsenazo III . . . . .	1240
III. Thorin . . . . .	1242

C. Dibenzoylmethan . . . . .	1244
D. Fluorimetrie . . . . .	1247
E. Pyridylazo-Derivate . . . . .	1254
I. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol . . . . .	1254
II. 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol . . . . .	1257
III. 2-(2-Pyridylazo)-5-diäthylaminophenol . . . . .	1258
IV. 2-(5-Brom-2-pyridylazo)-5-diäthylaminophenol . . . . .	1260
F. Thiocyanat . . . . .	1263
G. Polarographie . . . . .	1265
H. Verschiedenes . . . . .	1269
Literatur . . . . .	1269
<b>T.U. — Transurane . . . . .</b>	<b>1273</b>
A. Trennungen . . . . .	1273
B. Np — Neptunium . . . . .	1275
I. Thorin . . . . .	1275
II. Polarographie . . . . .	1276
C. Pu — Plutonium . . . . .	1278
I. Arsenazo III . . . . .	1278
D. Verschiedenes . . . . .	1279
Literatur . . . . .	1279
<b>V — Vanadin . . . . .</b>	<b>1281</b>
A. Trennungen . . . . .	1281
B. Benzohydroxamsäure-Derivate . . . . .	1284
I. Benzohydroxamsäure . . . . .	1284
II. N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin . . . . .	1288
III. Andere Derivate . . . . .	1290
C. 3,3'-Dimethylnapththidin . . . . .	1291
D. 8-Hydroxychinolin . . . . .	1293
E. 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol . . . . .	1297
F. Vanadophosphorwolframsäure . . . . .	1298
G. Polarographie . . . . .	1301
H. Verschiedenes . . . . .	1305
Literatur . . . . .	1306
<b>W — Wolfram . . . . .</b>	<b>1308</b>
A. Trennungen . . . . .	1308
B. Dithiol . . . . .	1311
C. Thiocyanat . . . . .	1313
D. Verschiedenes . . . . .	1320
Literatur . . . . .	1320
<b>Y — Yttrium . . . . .</b>	<b>1322</b>
A. Trennungen . . . . .	1322
B. Alizarinsulfosäure . . . . .	1323
C. Arsenazo . . . . .	1323
D. Brenzcatechinviolett . . . . .	1323
E. Emissionsspektralanalyse . . . . .	1325
F. Verschiedenes . . . . .	1327
Literatur . . . . .	1327
<b>Zn — Zink . . . . .</b>	<b>1328</b>
A. Trennungen . . . . .	1328
B. Dithizon und Di- $\beta$ -naphthylthiocarbazon . . . . .	1330
C. 1-(5-Chloro-2-pyridylazo)-2-naphthol . . . . .	1340
D. Thiazolylazo-Derivate . . . . .	1341
I. 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol . . . . .	1341
II. 4-(2-Thiazolylazo)-resorcinol . . . . .	1342
E. Atomabsorptionsspektrophotometrie . . . . .	1343

F. Emissionsspektralanalyse . . . . .	1345
G. Polarographie und Voltammetrie . . . . .	1346
H. Verschiedenes . . . . .	1348
Literatur . . . . .	1348
<b>Zr — Zirkonium . . . . .</b>	<b>1351</b>
A. Trennungen . . . . .	1351
B. Alizarinsulfosäure . . . . .	1356
C. Brenzcatechinviolett . . . . .	1358
D. Morin . . . . .	1363
E. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol . . . . .	1366
F. Xylenolorange . . . . .	1369
G. Röntgenspektrometrie . . . . .	1372
H. Verschiedenes . . . . .	1374
Literatur . . . . .	1375

## **V. Multielement-Spurenanalyse. Die Bestimmung von Elementgruppen**

Einführung . . . . .	1379
1. Wässer . . . . .	1380
2. Organisches Material . . . . .	1383
3. Metalle und Legierungen . . . . .	1402
4. Böden und Gesteine . . . . .	1428
5. Verschiedenes . . . . .	1436
Literatur . . . . .	1453

## **VI. Die mikrobiologische Bestimmung von Spurenelementen**

<b>1. Allgemeines . . . . .</b>	<b>1459</b>
1.1. Grundlagen der Methodik . . . . .	1459
1.2. Art der Wirkung der Spurenelemente . . . . .	1461
1.3. Anwendungsbereich und Bestimmungsgrenze . . . . .	1467
1.4. Fehlerquellen . . . . .	1468
<b>2. Arbeitstechnik . . . . .</b>	<b>1469</b>
2.1. Arbeitsraum . . . . .	1470
2.2. Arbeitsgeräte . . . . .	1470
2.2.1. Allgemeine Einrichtung . . . . .	1470
2.2.2. Glasgeräte . . . . .	1470
2.3. Reagentien . . . . .	1473
2.4. Reinigung der Nährösungen . . . . .	1475
2.4.1. Spurenfällung . . . . .	1477
2.4.2. Extraktion . . . . .	1480
2.5. Der Spurenelementzusatz und -ansatz . . . . .	1484
2.6. Pilzstamm und Impftechnik . . . . .	1485
2.7. Die Züchtung . . . . .	1489
2.8. Kriterien für einwandfreie Arbeitsbedingungen . . . . .	1492
<b>3. Die Bestimmung der Elemente auf mikrobiologischem Wege . . . . .</b>	<b>1497</b>
3.1. Cu — Kupfer . . . . .	1497
3.2. Fe — Eisen . . . . .	1501
3.3. Mg — Magnesium . . . . .	1502
3.4. Mn — Mangan . . . . .	1503
3.5. Mo — Molybdän . . . . .	1504
3.6. Zn — Zink . . . . .	1505
3.7. K — Kalium . . . . .	1506
3.8. P — Phosphor . . . . .	1507
Literatur . . . . .	1508