Zeitschrift: Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Botanique Suisse

Herausgeber: Schweizerische Botanische Gesellschaft

Band: 68 (1958)

Artikel: Über Bestimmung und Verteilung autochthoner Spurenelemente in jungen Maispflanzen

Autor: Pedretti, Emilio

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-47913

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über Bestimmung und Verteilung autochthoner Spurenelemente in jungen Maispflanzen

Von *Emilio Pedretti*

(Aus der Botanischen Anstalt der Universität Basel)

Eingegangen am 22. Februar 1958

Inhalt

	Seite
Einleitung	103
Methode	104
Geräte und Chemikalien	104
Veraschung der Maiskaryopsen	106
Orientierende Aschen-Analyse an Maiskaryopsen	108
Adsorption und Trennung der Metall-Ionen durch Austauscherharze	110
Die Metallkomplexe	113
Das Harz	115
Die Form und Größe der Säule	116
Die Adsorption und Elution der Metall-Ionen	118
Untersuchungen an *Zea Mays* L.	122
Nachweis der Metalle in der Maisasche	122
Die qualitative Analyse	122
Die quantitative Analyse	125
Die Mangan-Analyse	126
Die Kobalt-Analyse	128
Die Kupfer-Analyse	128
Die Eisen-Analyse	130
Die Zink-Analyse	131
Durchführung der quantitativen Aschen-Analysen von Maiskaryopsen	131
Gehalt an Spurenelementen	133
Gesamtgehalt einer Maiskaryopse an Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo und Ni	133
Gehalt an Fe, Zn, Mn, Cu und Co in den einzelnen Teilen einer Maiskaryopse	134
Verteilung von Fe, Zn, Cu und Co im etiolierten Keimling von *Zea Mays* L.	135
Histochemischer Nachweis der Schwermetalle	138
Diskussion	140
Zusammenfassung	141
Zitierte Literatur	143

Einleitung

Die Notwendigkeit der Spurenelemente für das Leben der Pflanze ist durch viele Arbeiten belegt und heute allgemein anerkannt. Man weiß auch, daß Spurenelemente, wie z. B. die Schwermetalle, an Stoffwechselprozessen maßgebend beteiligt sein können, sei es als freie Katalysatoren

oder als prostetische Gruppen von Enzymen (Pirson, 1955); auch ist durch Ernährungsversuche gezeigt worden, daß Mangel an Spurenelementen Krankheiten an Pflanzen bewirkt.

Viel weniger bekannt ist die Verteilung autochthoner Spurenelemente in den Pflanzen, selbst in Samen und Keimpflanzen, obwohl solche Kenntnisse unerläßlich sind für die Durchführung von Ernährungsversuchen mit zusätzlichen Gaben an Spurenelementen.

Es war daher das Ziel dieser Arbeit, die Verteilung einiger Spurenelemente in Korn und Keimpflanze von *Zea Mays* L. zu untersuchen und festzustellen, welche Veränderung Gehalt und Verteilung durch die Keimung erleiden.

Dazu war es allerdings unerläßlich, geeignete Methoden für Trennung und Bestimmung der betreffenden Spurenelemente auszuarbeiten.

Methode

Prinzip: Körner von *Zea Mays* L. werden naß verascht, die Lösung eingedampft, die trockene Asche in einem geeigneten Komplexbildner gelöst und durch Perkolierung mit Hilfe einer Anionenaustauscherkolonne die gebildeten Komplexe an das Harz gebunden. Die adsorbierten Komplexe werden aus der Kolonne fraktioniert eluiert und die getrennten Elemente analysiert.

Geräte und Chemikalien

Untersuchungen über Spurenelemente verlangen außerordentliche Vorsichtsmaßnahmen, um Verunreinigungen aus den Geräten, aus der Luft und aus den angewendeten Chemikalien und Lösungsmitteln zu vermeiden.

Geräte: Gewöhnliches Geräteglas gibt besonders viel Zink ab (Sakamura, 1936; Cowling und Miller, 1941; Vöchting, 1953).

Pyrexglas enthält viel Blei, ist arm an Zink und wird von sauren und neutralen Lösungen kaum angegriffen. Nur Alkalien lösen etwas Zink heraus (Vöchting, 1953).

Polyäthylen ist zinkfrei, enthält aber Eisen, das von Säuren herausgelöst wird, nicht aber von neutralen oder basischen Lösungen; ferner lösen Mineralsäuren aus dem Polyäthylen den Weichmacher heraus. Figur 1 zeigt die polarographischen Stufen von Verunreinigungen, die durch destillierte, in einem Polyäthylengefäß aufbewahrte Salpetersäure herausgelöst wurden.

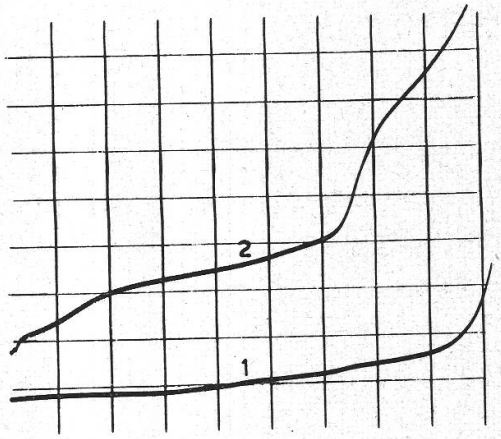
Infolgedessen wurden für Säuren immer Pyrexglas-, für Wasser und Alkalien Polyäthylengefäße verwendet.

Quarzglas als reines Siliziumoxyd ist ein ideales Material für die Untersuchung der Spurenelemente, aber seines hohen Preises wegen waren nur die Verbrennungskolben daraus hergestellt.

Chemikalien: Die Entfernung von Verunreinigungen aus Elektrolytlösungen kann auf verschiedene Art geschehen:

1. Durch spezielle Fällung *(Coprecipitation)*, wie sie Steinberg (1936) mit $CaCo_3$ oder Sakamura (1936) mit $Ca_3(PO_4)_2$ ausgeführt haben.
2. Gute Resultate erzielte Meites (1955) durch *elektrolytische* Reinigung.
3. Durch *Extraktion* mit einem organischen Komplexbildner, wie z. B. Diphenylthiocarbazon (Dithizon) (Piper, 1947; Vöchting, 1953).
4. Durch *Adsorption* an Tier- oder Medizinalkohle (Bortels, 1927; Roberg, 1931; Gollmick, 1936) oder an Kunstharze, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden:

   Ammoniaklösungen wurden durch eine Kolonne mit positivem Harz in der NH_4^+-Form, *Ammoniumchlorid* durch eine Mischkolonne



Figur 1

Polarogramm des Rückstandes von dest. Salpetersäure (20 ml), die in einem Polyäthylengefäß während 2 Monaten aufbewahrt wurde.

Leitelektrolyt: 5 ml 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH +0,1 % Gelatine

Galvanometerempfindlichkeit: 8

Akku-Spannung: 4 V

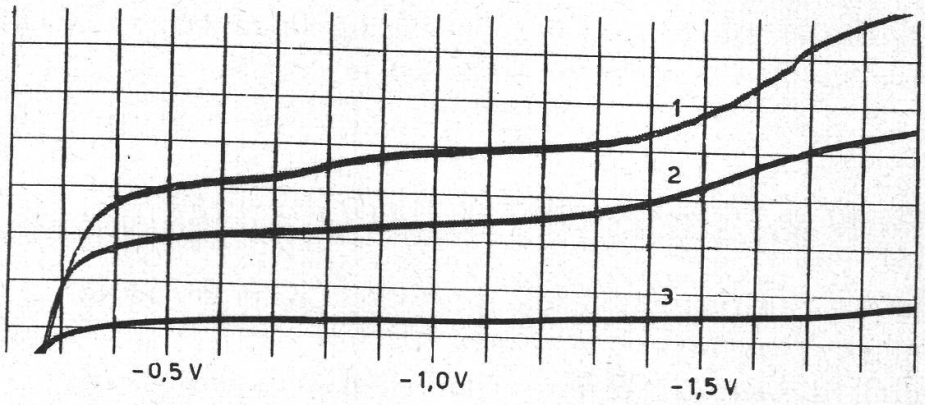
Kurve 1: Leitelektrolyt

Kurve 2: HNO_3-Rückstand im Leitelektrolyt gelöst

mit positivem und negativem Harz in der NH_4^+-Form, beziehungsweise Chloridform, von den Verunreinigungen befreit. Figur 2 zeigt das Polarogramm dieser Lösungen vor und nach der Behandlung. *Wasser* wurde ebenfalls durch eine Mischkolonne in der H- und OH-Form entmineralisiert. Die elektrische Leitfähigkeit des so gereinigten Wassers wurde bei der Herstellung kontinuierlich gemessen; nur Wasser mit dem spezifischen Widerstand von mindestens $4 \cdot 10^6$ Ohm wurde gebraucht.

Kaliumrhodanid wurde vor Gebrauch durch eine Mischkolonne gereinigt. Die Kolonne wurde zuerst mit 1*n* HCl regeneriert, welche durch Mischen von frisch destillierter Salzsäure mit obigem Wasser hergestellt wurde. Erst nachdem durch KCNS-Lösung die Salzsäure verdrängt, im Eluat das Rhodanid festgestellt und die Lösung polarographisch kontrolliert worden war, wurde sie verwendet.

5. Durch *Destillation: Salzsäure* und *Salpetersäure* wurden kurz vor Gebrauch redestilliert.



Figur 2

Polarogramm einer 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH + 0,02 %-Gelatine-Lösung, die durch Mischen gleicher Teile einer 2*n* NH_4Cl- und einer 2*n* NH_4OH-Lösung hergestellt wurde.

Kurve 1: Unbehandelte Lösung.

Kurve 2: Die 2*n* NH_4Cl + 0,04 %-Gelatine-Lösung wurde vor dem Mischen durch eine Mischkolonne, bestehend aus ⅓ Amberlite IR-120 in der NH_4-Form und ⅔ Amberlite IRA-410 in der Cl′-Form, perkoliert und dann mit unbehandelter 2*n* NH_4OH vermischt.

Kurve 3: Beide Bestandteile wurden vor dem Mischen gereinigt. 2*n* NH_4Cl wie oben, 2*n* NH_4OH durch eine Amberlitekolonne (IR-120) in der NH_4-Form.

Galvanometerempfindlichkeit: 7; Akku-Spannung: 2 V

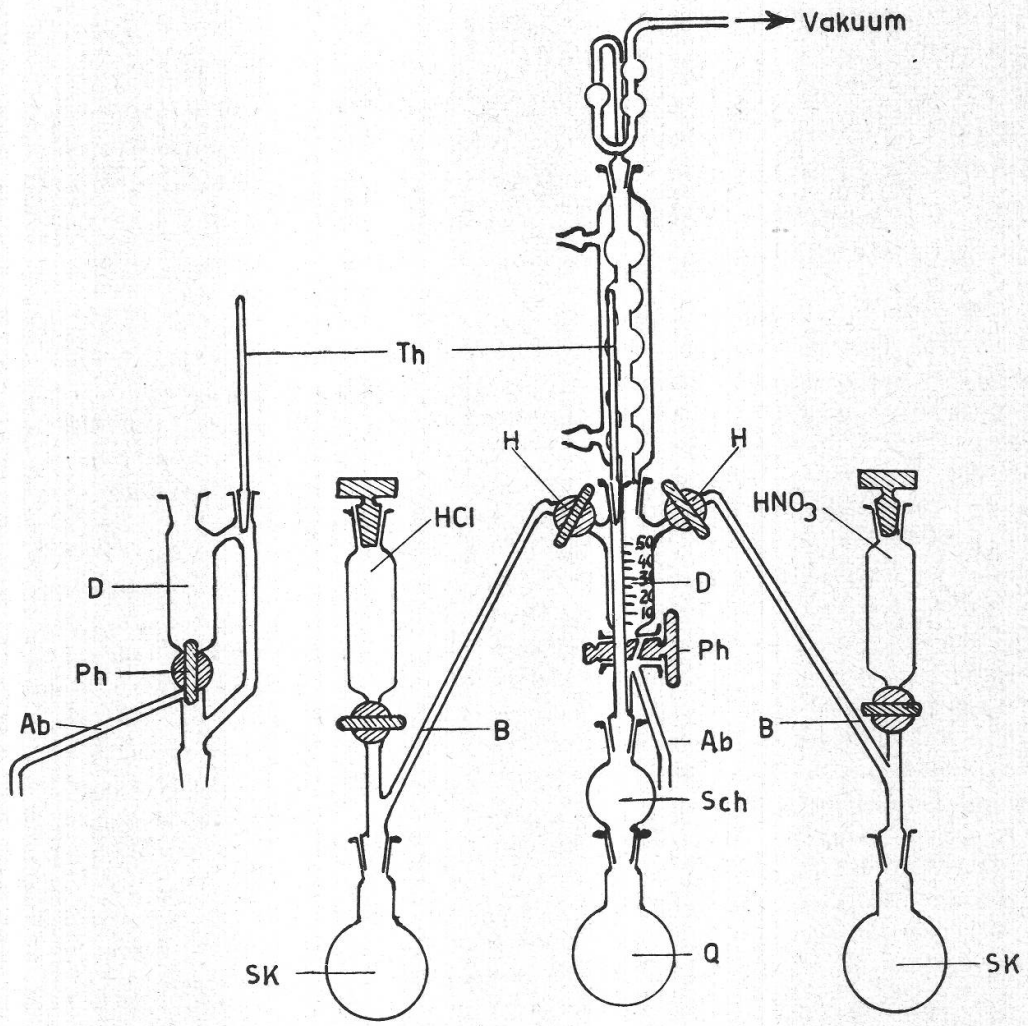
Laborluft: Alle längeren Operationen, wie Veraschung und Perkolierung, wurden in völlig abgeschlossenen Apparaturen ausgeführt (siehe später).

Veraschung der Maiskaryopsen

Die Veraschung kann auf *trockenem* Wege durch Hitze oder *naß* durch Einwirkung oxydierender Säuren geschehen. Von der ersten Methode wurde abgesehen, weil sie gegenüber der nassen Veraschung folgende Nachteile aufweist:

1. Auch bei sorgfältiger Verbrennung bleibt immer Kohlenstoff zurück. Wenn die Temperatur zu hoch ist, schmelzen die Salze der Asche und schließen dabei Kohlenstoff ein, der vom Luftsauerstoff nicht mehr verbrannt werden kann.
2. Einige Substanzen sind mit dem Rauch flüchtig.
3. Es bilden sich unlösliche Silikatkomplexe. In manchen Fällen werden mehr als ein Viertel der Gesamtmenge an Mangan, Kupfer und Zink im unlöslichen Teil gefunden (Piper, 1947).
4. Die Verbrennung geht nur langsam vor sich, und das Verbrennungsgut wird leicht verunreinigt, selbst wenn es in einem Muffelofen verbrannt wird.

Die nasse Veraschung weist den unter 3. erwähnten Nachteil auch auf, wenn man außer Salpetersäure auch Schwefelsäure und Perchlorsäure braucht, weil dabei die Silikate dehydratisiert werden und diese nur in Fluorwasserstoff löslich sind. Ferner werden durch die Schwefelsäure schwer lösliche Erdalkalisulfate gebildet. Deswegen wurde die Veraschung *nur* mit Salpetersäure ausgeführt. Um die Salpetersäure von Verunreinigungen zu befreien, wird sie kurz vor Gebrauch destilliert, dabei weist sie nur noch eine Konzentration von 68% auf. Die Maiskörner werden



Figur 3

Apparatur für die nasse Veraschung

Maßstab 1:6

Ab: Ablauf B: Destillierbrücke

D: Destillatkammer in Seiten- und Frontalansicht

Th: Thermometer Ph: Patent-2-Weg-Hahn

Sch: Schaumfänger Q: Verbrennungskolben aus durchsichtigem Quarzglas

H: Schwanzhahn SK: Säurekolben

Die gewünschte Säure wird, kurz vor Gebrauch, aus dem Kolben SK in die Kammer D redestilliert

von ihr nur bei hoher Temperatur stark angegriffen; übersteigt diese 200° C, so verkohlt der Rückstand langsam und wird nachträglich von der Säure weiter angegriffen bis zur Bildung stabiler organischer Nitrokörper, die als gelbe Krusten erkennbar sind. Diese Nitrokörper werden von der Salpetersäure weiter oxydiert, wenn diese tropfenweise den heißen Rückständen (400 bis 450° C) zugefügt wird[1]. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation kann der Rückstand auf diese Weise vollständig oxydiert werden. Um diese Operation auszuführen, konnten die sonst für die nasse Veraschung oft verwendeten Kjeldahlkolben nicht gebraucht werden; als zweckmäßig erwies sich die in Figur 3 dargestellte Apparatur. Der Verbrennungskolben besteht aus durchsichtigem Quarzglas (Kolben aus Pyrexglas springen bei dieser Operation leicht). Der Rest des Apparates besteht aus Pyrexglas und ist an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Die eintretende Luft wird durch ein Porzellanfritt filtriert. Je nach der Wahl des Verbrennungskolbens können mit dieser Apparatur sowohl Mikro- als auch Makroveraschungen ausgeführt werden.

Die gewogenen, vorgetrockneten und ganzen Maiskörner werden zur Reinigung im Schliffquarzkolben so lange mit kalter, destillierter Salpetersäure behandelt, bis sie leicht angebräunt sind, und dann mit entmineralisiertem Wasser gespült. Danach wird der Kolben an die Apparatur gesetzt. Die frisch destillierte Salpetersäure wird aus der Destillatkammer in den Kolben hineingelassen (ca. 1 ml pro Korn) und vorsichtig erwärmt, bis die exotherme Reaktion beginnt. Die Lösung schäumt stark, und nitrose Gase entweichen. Nach dem Abklingen der Reaktion wird die Säure langsam abdestilliert. Der Rückstand wird vorsichtig weiter erwärmt, bis er angebräunt ist und der gebildete Teer zu destillieren beginnt. Damit keine örtliche Überhitzung entstehen kann, wird der Kolben mit einem Babotrichter geschützt. Nun wird der Rückstand nochmals mit Salpetersäure (0,5 ml pro Korn) versetzt, aber von nun an tropfenweise. Man dampft wiederum langsam ein und wiederholt die Operation mehrmals, wobei der Rückstand jedesmal stärker erhitzt und immer weniger Säure verwendet wird. Zuletzt muß die Asche rein weiß sein. Die Zugabe der Säure auf den warmen Rückstand muß sehr vorsichtig erfolgen, da er sich sonst an den Kontaktstellen mit der Säure entzündet und ausglüht. Bei diesen Operationen ist zu beachten, daß weder die Nitrokörper noch die Asche bis zur Rotglut erhitzt werden, weil sie sonst in Oxyde übergehen, die ersteren sogar unter Explosion. Da die Oxyde auch in konzentrierten Säuren zum größten Teil unlöslich sind, wäre eine solche Asche unverwendbar. Zuletzt wird die Asche nochmals mit Salpetersäure aufgeschlossen, die bei schwacher Flamme wieder abdestilliert wird. Der nasse Rückstand wird in 20 ml frisch destillierter Salzsäure gelöst und die Lösung auf 1 bis 2 ml eingeengt.

Orientierende Aschen-Analyse an Maiskaryopsen

Eine erste Übersicht über die vorhandenen Spurenelemente im Maiskorn wurde durch chromatographische Analyse der Asche erzielt; es fand die eindimensionale, aufsteigende Methode mit Whatmann-Papier Nr. 1 Anwendung. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Äthanol und

[1] Die stabilen Nitrokörper, zum größten Teil Nitrocellulose, werden durch Perchlorsäure ebenfalls angegriffen, die Oxydation geht aber langsam vor sich, sie benötigt mehrere Tage und meistens bleibt immer noch organische Substanz zurück. Diese Asche ist ebenfalls in verdünnten Säuren vollständig löslich.

5*n* HCl, im Volumenverhältnis von 90:10. Tabelle 1 zeigt die R_F-Werte der gesuchten Metalle und die Farbreaktionen mit verschiedenen Sprühreagenzien. Folgende Metalle wurden gefunden:

Eisen, Zink, Mangan, Kupfer und Aluminium.

Andere Metalle konnten nicht nachgewiesen werden, da der große Ballast an Makroelementen und an Anionen, in der Hauptmenge Phos-

Tabelle 1

R_F-Werte und Farbreaktionen mit verschiedenen Sprühreagenzien

(Es werden nur jene Reaktionen, die bei Mikromengen stattfinden, angegeben.)

Steigende Chromatographie. Lösungsmittel: Äthanol 5*n* HCl 90:10 Volumenverhältnis

Ion	R_F-Wert	Sprühreagenzien							
		1 Dithizon	2 Oxin	3 Morin	4 Dimethylglioxim	5 Formoxim	6 Formazan	7 Nitroso-R-Salz	8 KCNS
Ni^{++}	0,34				rot-violett				
Mn^{++}	0,36					braun			
Co^{+++}	0,38							rot	
Al^{+++}	0,45		(grün) UV	(grün) UV					
Cu^{++}	0,46	violett sauer					blau		
Fe^{+++}	0,76		schwarz			braun			rot
Zn^{++}	0,95	purpur basisch	(goldgelb) UV				blau		

1. Frisch bereitete 0,05%ige Lösung von *Dithizon* in Tetrachlorkohlenstoff. Für den Nachweis von Zn wird das Chromatogramm kurzzeitig über NH_3-Dämpfe gehalten.
2. 0,5 g *Oxin* in 100 ml 60%igem Alkohol. Nach dem Sprühen hält man das Chromatogramm längere Zeit in NH_3-Dampf und betrachtet es in ultraviolettem Licht.
3. 0,1 g *Morin* in 100 ml Methanol. Das Chromatogramm wird nach dem Sprühen längere Zeit in NH_3-Dampf gehalten und in ultraviolettem Licht betrachtet.
4. 3 g *Dimethylglioxim* in 250 ml Alkohol. Nach dem Sprühen hält man das Chromatogramm in NH_3-Dampf.
5. 5%ige wäßrige *Formaldoxim*-Lösung. Das Chromatogramm wird nach dem Sprühen in NH_3-Dampf gehalten.
6. 0,005 *Formazan* in 100 ml 1*n* Ammoniumacetat[1].
7. 0,1 g *Nitroso-R-Salz*, 10 g Natriumacetat in 100 ml H_2O.
8. 1*n* KCNS-Lösung.

[1] Die Substanz wurde freundlicherweise vom Institut für Farbenchemie der Universität Basel geliefert (siehe S. 128 ff.).

phat, eine hohe Konzentrierung eventuell noch vorhandener Spuren verunmöglichte.

Nun mußten die Methoden für die *quantitative* Bestimmung dieser Metalle ausgesucht werden. Die empfindlichsten der in den letzten Jahren verwendeten quantitativ-analytischen Methoden sind: Adsorptions- und Emissionsspektrophotometrie, Anwendung von X-Strahlen, Emissionsspektroskopie, potentiometrische Titration, Polarographie, Chromatographie, Fluorometrie und Elektroanalyse.

Zusammenfassende Arbeiten einiger Autoren über die Fortschritte bei diesen verschiedenen Methoden der analytischen Chemie sind in der Anal. Chemie **26**, 2-163, 1954, erschienen. Für die vorliegende Arbeit wurden die Spektrophotometrie und die Polarographie gewählt.

Alle diese aufgezählten Methoden sind aber in der Anwendung auf isolierte Substanzgruppen oder sogar nur auf einzelne Substanzen beschränkt. Es ist z. B. unmöglich, eine polarographische Analyse der Gesamtasche von Maiskaryopsen in irgendeinem Elektrolyten durchzuführen, weil die Oxyde und Peroxyde dabei reduziert werden und ihre polarographischen Stufen alle anderen überdecken.

Die Trennung der Ionen ist also unentbehrlich und wird zu einem sehr wichtigen Faktor dieser speziellen chemischen Analyse, ja bildet sogar die Voraussetzung für die quantitative Bestimmung der Mikroelemente.

Eine neuere Trennungsmethode beruht auf der Anwendung von Ionenaustauschern; sie schien mehrere Vorteile gegenüber den üblichen Methoden zu besitzen, insbesondere die Möglichkeit, eine größere Selektivität zu erreichen. Deswegen wurde hier zur Trennung der Elemente in der Maisasche eine Ionenaustauscher-Technik ausgearbeitet, um möglichst viele von ihnen quantitativ erfassen zu können.

Adsorption und Trennung der Metall-Ionen durch Austauscherharze

Zusammenfassende Arbeiten über Theorie und Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie sind von Cassidy (1951), Kunin und Garvey (1954) und Samuelson (1952) verfaßt worden; besonders Samuelson hat einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung der Ionenaustauscher-Technik geleistet.

Das Prinzip der Trennung von Kationengemischen durch Ionenaustauscher besteht entweder in der Adsorption von negativ geladenen Metallkomplexen an einen Anionenaustauscher, die so von den Metallen, die keinen Komplex bilden, getrennt werden oder die positiv geladenen Ionen werden an einen Kationenaustauscher gebunden und von den negativ komplexgebundenen getrennt. Diese Trennungen können quantitativ geschehen, denn wie Griessbach (1954) schreibt, kann man durch Komplexbildung die praktisch quantitative Umwandlung eines Kations in ein Anion erreichen. Verdünnte $CuCl_2$-Lösung enthält bekanntlich das

Kupfer als Kation. Ist dasselbe Salz aber in einer konzentrierten Alkalichlorid-Lösung gelöst, so geht es in ein komplexes Anion, etwa vom Charakter $CuCl_4^{-2}$, über. Es wird dann leicht und vollständig von einem Anionenaustauscher gebunden. Die farbigen Ionen, wie die von Ni, Co, Cu und Fe, deuten durch ihre Farbänderungen auf die Bildung des Chlorokomplexes. Tabelle 2 zeigt die Farbänderung dieser vier Elemente bei verschiedenen HCl-Konzentrationen. Diese Färbungen, d. h. die Komplexbildungen, werden auch durch Alkalichloride mit gleicher Konzentration gebildet und ebenfalls an Anionenaustauscherharze gebunden.

Die Komplexbildung läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$Me^{(x)}Cl_x + yCl^- \rightleftarrows \left[Me^{(x)}Cl_{x+y}\right]^{y-}$$

Für die Schwermetalle verschiebt sich das Gleichgewicht praktisch vollständig nach rechts, wodurch eine quantitative Adsorption durch den Ionenaustauscher möglich ist, sofern eine Reaktion zwischen Komplex und Austauscher stattfinden kann nach

$$\left[Me^{(x)}Cl_{x+y}\right]^{y-} + A^{(y)}Cl_y \rightleftarrows A^{(y)}\left[Me^{(x)}Cl_x\right]^{(y)-} + {}_yCl^-.$$

Hinzu kommt eine Reaktion, die die «Affinität» der in Lösung befindlichen Ionen zu den Austauscherplätzen wiedergibt. Dabei sind vor allem die aus der überflüssigen Salzsäure stammenden Chlor-Ionen zu berücksichtigen:

$$A^{(y)}\left[Me^{(x)}Cl_{x+y}\right]^{(y-)} + {}_yH^+ + {}_yCl^- \rightleftarrows A^{(y)}Cl_y + \left[Me^{(x)}Cl_{x+y}\right]^{y-} + {}_yH^+.$$

Als Maß der Adsorption wird die Elutionskonstante

$$E = dA/v$$

verwendet, wobei d die Entfernung in Zentimetern bedeutet, die von einer Adsorptionsbande bei einem Säulenquerschnitt von A (cm²) zurückgelegt wird, wenn v ml Elutionsmittel durch die Säule gelaufen sind. Diese Elutionskonstante E ist aber noch von einer ganzen Reihe anderer Faktoren abhängig, und zwar:

vom jeweiligen Komplex,
von der Säurekonzentration,
von der Konzentration anderer Komplexe,
von der Elementkonzentration,
von der Durchflußgeschwindigkeit,
von der Form der Säule,
von der Korngröße des Harzes,
von der Temperatur,
vom Alter des Austauschers (bezogen auf die Benützungszeit),
vom Austauschertyp.

Die Abhängigkeit der Elutionskonstante von diesen Faktoren wurde von Jentzsch und Pawlik (1955) untersucht.

Die Maisasche enthält zwei Komplexbildner: Chlorid und Phosphat; durch Erhöhung der Komplexbildner-Konzentration kann man die Metalle in Komplexe überführen und somit eine Trennung erhalten. Das

Tabelle 2

Bildung der farbigen Metallchlorokomplexe bei Zunahme der HCl-Konzentration

Ion	Salzsäure Konzentration					
	12*n*	9*n*	6*n*	4*n*	2,5*n*	0*n* (Wasser)
Ni	$Ni(H_2O)Cl_3^-$ gelb-grün	$Ni(H_2O)Cl_3^-$ ⇅ $Ni(H_2O)_4^{++}$ blau-grün	$Ni(H_2O)_4^{++}$ blau	$Ni(H_2O)_4^{++}$ blau	$Ni(H_2O)_4^{++}$ blau	$Ni(H_2O)_4^{++}$ blau
Co	$Co(H_2O)_2Cl_4^{--}$ blau	$Co(H_2O)_2Cl_4^{--}$ blau	$Co(H_2O)_3Cl_3^-$ violett	$Co(H_2O)_3Cl_3^-$ ⇅ $Co(H_2O)_6^{++}$ violett-rot	$Co(H_2O)_6^{++}$ rot	$Co(H_2O)_6^{++}$ rot
Cu	$CuCl_5^{---}$ orange	$Cu(H_2O)Cl_4^{--}$ braun	$Cu(H_2O)Cl_4^{--}$ ⇅ $Cu(H_2O)_2Cl_3^-$ braun-gelb	$Cu(H_2O)_2Cl_3^-$ gelb	$Cu(H_2O)_2Cl_3^-$ ⇅ $Cu(H_2O)_5^{++}$ grün	$Cu(H_2O)_5^{++}$ blau
Fe	$FeCl_6^{---}$ orange	$FeCl_6^{---}$ orange	$FeCl_6^{---}$ orange	$Fe(H_2O)Cl_4^-$ gelb	$Fe(H_2O)Cl_4^-$ gelb	$Fe(H_2O)_6^{+++}$ farblos

Phosphat fällt aber hiefür außer Betracht, da es die meisten Analysen verunmöglicht, und es muß deswegen von den zu analysierenden Metallen getrennt werden. Die Trennung der Kationen durch einen Kationenaustauscher fällt ebenfalls außer Betracht, da die vorhandenen Phosphat- und Chlorid-Ionen die quantitative Adsorption vieler Metalle verunmöglichen. Um die Schwermetalle von den störenden Phosphat- und Erdalkali-Ionen trennen zu können, muß der Komplex an einen Anionenaustauscher gebunden werden, wobei der Komplexbildner folgende Eigenschaften aufweisen soll:

1. Er darf mit den Erdalkalien keinen Komplex bilden.
2. Seine Affinität zum Metall und zum Harz muß viel größer sein als diejenige der Komplexbildner, welche in der Asche vorkommen.
3. Der Komplexbildner darf nach der Elution die Analyse nicht stören oder muß von den Metallen wieder trennbar sein.
4. Da die Adsorption der Komplexe an das Harz eine Oberflächenreaktion ist, ist die Adsorbierbarkeit des komplexen Ions zum Harz nicht nur von seinen elektrischen Eigenschaften, sondern auch von seiner Größe abhängig; große Moleküle können nicht ins Harzgitter eintreten, deshalb kommen für eine Trennung organische Komplexbildner größeren Molekulargewichtes nicht in Frage.

Ob ein Komplex diese Bedingungen erfüllt, muß experimentell festgestellt werden.

Die Metallkomplexe

Folgende vier Komplexbildner wurden in Betracht gezogen und auf ihre praktische Anwendung für die Komplexbildung mit Schwermetallen aus der Maisasche untersucht: Chlorid, Citrat, Cyanid und Rhodanid.

a) Die Chlorokomplexe.

Moore und Kraus (1950) stellten fest, daß Fe^{+++} in relativ konzentrierter Salzsäure stark von Anionenaustauscherharzen gebunden wird, hingegen Al, Cr und seltene Erden nicht. Die gleichen Autoren berichten später (1952), daß Ga in HCl-Lösung (wahrscheinlich als $GaCl_4^-$) vom Anionenaustauschharz quantitativ wie $FeCl_4^-$ adsorbiert wird. Kobalt als $CoCl_3^-$ wird auch annähernd gleich stark adsorbiert. Kraus und Moore (1953) haben Untersuchungen über die Adsorption der bivalenten Elemente Mn, Ni, Cu, Fe, Co und Zn in HCl durch Anionenaustauscherharz durchgeführt. Sie stellten fest, daß die Adsorption für die einzelnen Elemente verschieden und von der HCl-Konzentration abhängig ist. Sie nimmt ab in der Reihenfolge Zn, Fe, Cu, Co und Mn; Ni wird praktisch nicht gebunden, nicht einmal in konzentrierter HCl. Jentzsch und Frotscher (1955) haben das Adsorptionsverhalten weiterer Elemente an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung untersucht. Dieser Komplex konnte aber für eine Trennung der Schwermetalle von den störenden Ionen

aus der Maisasche nicht verwendet werden, da die Phosphat-Ionen, welche ebenfalls in der Lösung vorhanden sind, eine viel größere Affinität zum Metall besitzen als die Chlor-Ionen. Doch konnte man ihn für die spätere Trennung der Metalle unter sich verwenden, nachdem diese durch das Rhodanid vom Phosphat befreit waren.

b) Die Citratkomplexe.
Citrat-Ionen bilden sehr starke Metallkomplexe, $MeCit^{-}$ und $Me(Cit)_2^{--}$. Die Kolonne, die mit Citrat-Ionen gesättigt wurde, nachdem sie sukzessiv mit NaOH 0,5*n* und HCl 1*n* behandelt worden war, erlaubt eine quantitative Adsorption der Schwermetalle in einer gesättigten Citratlösung. Die Erdalkalien und Co, Ni, Cu, Fe^{III} bleiben in der Kolonne, Zn geht durch. Will man das Zn polarographisch bestimmen, so muß das Citrat zuerst verascht oder durch einen Anionenaustauscher mit Cl′ ausgetauscht werden. Samuelson (1953, 1955) berichtet, daß eine Trennung der mehrwertigen Metalle von den Erdalkalien durch Citratadsorption auch möglich sei, da Erdalkalien in saurem Milieu vom Citrataustauscher nicht gebunden werden. Um die anderen Metalle analysieren zu können, müssen sie, nachdem das Citrat durch Salpetersäure oxydiert wurde, durch die Adsorption ihrer Chlorokomplexe voneinander getrennt werden.

c) Die Cyanidkomplexe.
Die meisten Metallcyanidkomplexe sind sehr stabil:

$$Fe(CN)_6\,(H_2O)_3^{-4} \qquad Co(CN)_6^{-3}$$

sodaß sie von einem Anionenaustauscher quantitativ adsorbiert werden. Zn hingegen wird nur teilweise adsorbiert. Abgesehen davon wurde auf die Cyanide verzichtet wegen ihrer Giftigkeit.

d) Die Rhodanidkomplexe.
Rhodankalium erzeugt in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung. Die Formel ist ungewiß, Bent und French (1941) führen die rote Färbung auf die Bildung von $Fe(CNS)^{++}$ oder $Fe(CNS)_2^{+}$ zurück. Bei Überschuß an Rhodanid reagiert das Ferrirhodanid leicht unter Bildung von komplexem Salz:

$$Fe(CNS)_6^{-3}$$

Das Komplexsalz ist in Äther unlöslich, nur der rote Komplex ist darin löslich; diese Färbung rührt also nicht von der Bildung dieses komplexen Salzes her. Da aber der rote Komplex in salzsauren Lösungen von negativen Ionenaustauschern adsorbiert wird, hingegen die Chloridlosen nicht, so ist anzunehmen, daß sich folgender Komplex bildet:

$$Fe(CNS)_2\,Cl_4^{-3}$$

Die Adsorption dieses Komplexes ist von bloßem Auge sichtbar. Die obere Harzschicht der Kolonne wird dunkelrot. Andere Schwermetalle bilden ebenfalls farbige Rhodanidkomplexe: so bildet Cu einen braunen, Co^{II} einen violetten. Co^{III} bildet in salzsauren Lösungen mit CNS^- keinen farbigen Komplex, läßt man aber diese Lösung durch die Negativkolonne perkolieren, so färbt sich die obere Harzschicht grün. Mn und Zn werden als Rhodanide ebenfalls adsorbiert, deren Komplexe sind aber farblos. Mo als Molybdat in CNS' gelöst wird auch vom Anionenaustauscher adsorbiert. Die Alkalien und Erdalkalien gehen durch, nur Al und Ca werden zum Teil adsorbiert, sie können aber leicht durch überschüssige CNS'-Lösung ausgewaschen werden. Die Anionen PO_4^{---} werden von der mit CNS^- behandelten Kolonne nicht adsorbiert. Die Rhodanidadsorption erweist sich somit als sehr geeignet, um die Schwermetalle der Asche von den störenden Ionen, vor allem PO_4^{---}, SO_4^{--}, K^+, zu trennen; sie ist der Citratadsorption vorzuziehen, weil diese das Zink nicht adsorbiert.

Das Harz

Als Kationenaustauscher wurde *Amberlite IR-120* verwendet. Dies ist ein Melaninharz und besitzt eine Austauschkapazität von 4,2 mval/g. Als stark basischer Anionenaustauscher wurde ausschließlich *Amberlite IRA-410* verwendet. Amberlite IRA-410 besitzt eine funktionelle Iminogruppe und hat eine Austauschkapazität von 3 mval/g. Das Harz wurde von der Firma *Christ* in Basel bezogen. Da es mit Fe verunreinigt war, mußte es zuerst einer Reinigung unterzogen werden. Das Harz wurde mit 1*n* HCl, H_2O und 0,5*n* NaOH alternativ behandelt, bis das Effluent frei von Fe^{III} war (KCNS-Probe).

Da die Adsorption durch Kunstharz eine Oberflächenreaktion ist, wurde eine möglichst kleine Korngröße verwendet. Die Maschenweite von «Mesh Size» = 70 = 0,21 mm wurde als optimal gefunden, da sie unter geringem Druck noch relativ hohe Durchflußgeschwindigkeiten erlaubt und die Luftblasen aus ihr durch Perkolierung ausgetrieben werden können. Die Körnung wurde folgendermaßen hergestellt:

Ein Drahtsieb von 0,200 mm lichter Maschenweite und einer Drahtstärke von 0,13 mm wurde verwendet. Das Harz wurde in einer Porzellanreibschale trocken zerrieben und gesiebt, das Durchgesiebte mit Wasser benetzt und durch das gleiche Sieb gewaschen. Das Harz nimmt im Wasser volumetrisch zu, der nasse Siebrückstand hat eine Korngröße von Mesh Size = 70 = 0,21 mm. Zuletzt wurde das Harz mit 30 %iger HNO_3 aufgeschlemmt, dabei quillt es auf und erhält eine hellere Farbe. Das aufgequollene Harz besitzt eine größere Adsorptionskapazität.

Der Faktor «Austauschertyp» (S. 111) kann recht verschieden sein. Als Beispiel seien hier die Resultate von drei verschiedenen Harzen ge-

zeigt, die für die Chlorokomplexadsorption verwendet wurden. Die eigenen mit Amberlite IRA-410, die von Jentzsch und Frotscher (1955) mit Wolfatit L 150 und die von Kraus und Moore (1953) mit Dowex 1. Die Resultate sind recht verschieden, siehe Tabelle 3. So wird z. B. das Eisen aus Wolfatit bei einer Salzsäuremolarität von 5, aus Amberlite bei 2 m und aus Dowex bei 0,5 m eluiert.

Tabelle 3

Übersicht über das Adsorptionsverhalten von Metall-Ionen an verschiedener Typen von Austauscherharzen

Ion	Molarität der Salzsäure						
	6,5	6,5	5	4	2,5	0,5	0,005
Ni^{++}	K, J, P						
Co^{++}		J	P[1]	K			
Cu^{++}				J, P	K		
Fe^{+++}			J		P	K	
MoO_4^{--}						P	
Zn^{++}						J	K, P

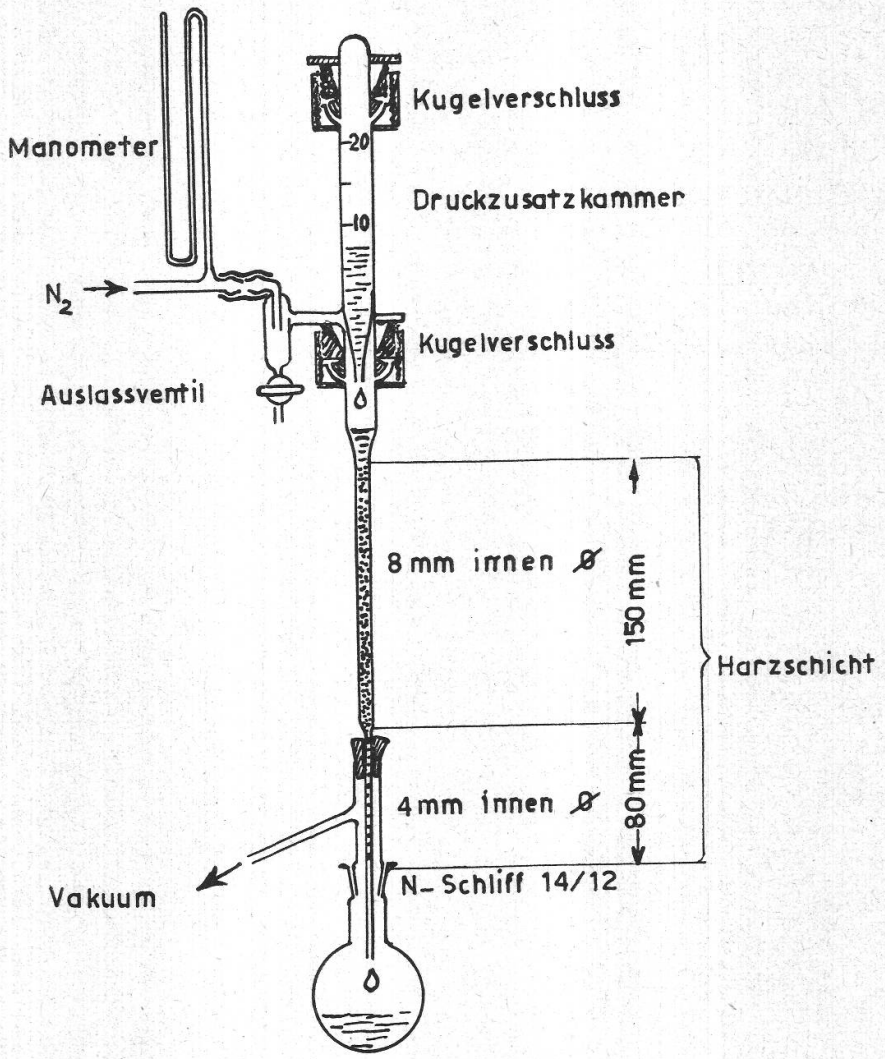
K = Messungen von Kraus und Moore (1953) an Dowex 1
J = Messungen von Jentzsch und Frotscher (1955) an Wolfatit L 150
P = Eigene Messungen an Amberlite IRA-410

Die Form und Größe der Säule

Für die Rhodanidadsorption der höchsten Spurenelement-Menge, die in 20 Maiskörnern vorkommt, hat sich unter vielen Ausführungen jener Säulentyp bewährt, der in Figur 4 dargestellt ist. Es wurde darauf geachtet, eine möglichst kleine Kolonne zu verwenden, um geringere Mengen an Lösungen für die Elution anwenden zu müssen und somit eine quantitative Adsorption zu erhalten. Die nötige Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/Min.[2] wurde durch zusätzlichen Druck, bis 1 Atm., aus einer N_2-Bombe erhalten. Um ein wiederholtes Öffnen der Kolonne bei der Hinzugabe weiterer Lösung zu vermeiden, wurde an die Kolonne eine Druckzusatzkammer angebaut (Figur 4). Diese erlaubt ein Nachfließen des Eluenten in die Kolonne unter Druck. Steht nun die Apparatur unter Druck, so fließt nur die Lösung durch die Kolonne, die oberhalb der Harzschicht liegt. Wird die Druckzufuhr abgestellt, so fließt so viel Flüssigkeit nach, wie aus der Kolonne heraustritt; in diesem Fall nimmt

[1] Bei vorliegenden Versuchen ist anzunehmen, daß sich Co durch die Einwirkung der Salpetersäure nicht in zweiwertigem, sondern in dreiwertigem Zustand befindet.

[2] Die Durchflußgeschwindigkeit wurde durch Zählen der Tropfen kontrolliert (13 Tropfen/Min.).



Figur 4
Die Trennungskolonne

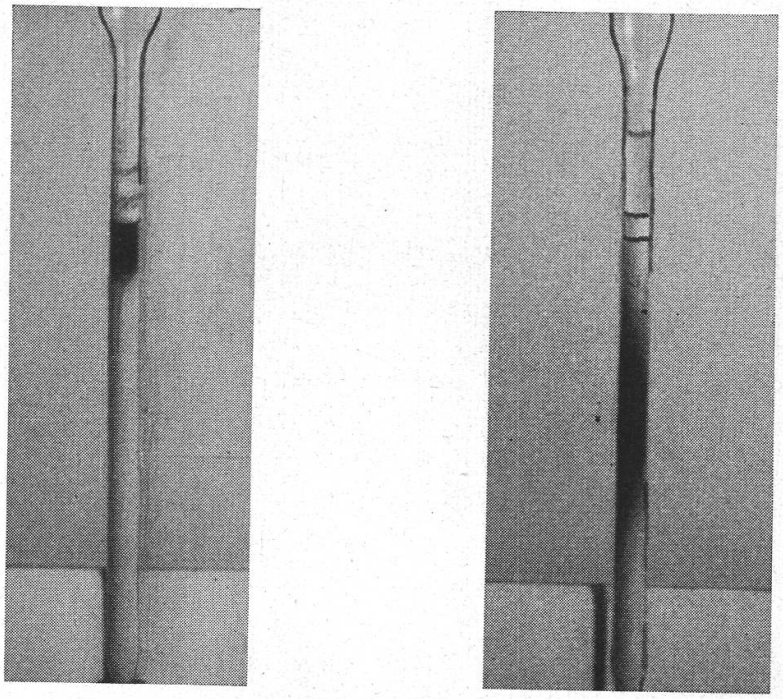
der Druck konstant ab. Läßt man hingegen den Druck durch vorsichtiges Öffnen eines Hahns abnehmen, so fließt so lang Lösung nach, bis dieser wieder geschlossen wird. Am unteren Ende der Kolonne ist ein Schliff angebracht, der, angesetzt an eine Wasserstrahlpumpe, das Absaugen der stechend riechenden Gase erlaubt, die bei der Salpetersäure-Elution entstehen.

Da das Harz in Säuren sehr stark aufquillt, so muß es, bevor es in die Kolonne gegossen wird, in Säure aufgeschlemmt werden, sonst verstopft sich die Kolonne bei nachträglicher Perkolierung mit konzentrierter Säure.

Das Harz wird in destillierter Salzsäure aufgeschlemmt, in die Kolonne gegossen und sich setzen gelassen. Das obere und untere Ende der Schicht wird mit einem Glaswollebausch versehen. Schließlich wird das Harz alternierend mit 6*n* HCl, 1*n* HCl, Wasser und 0,5*n* NH_4OH gewaschen. Die auf diese Weise aufbereitete Kolonne besitzt ohne zusätzlichen Druck eine Durchflußgeschwindigkeit für 1*n* HCl von 1 ml/Min., dieser Wert nimmt mit der Zeit ab, da sich das Harz stärker absetzt.

Die Adsorption und Elution der Metalle

Diese Operationen werden bei Zimmertemperatur, 20° bis 22° C, durchgeführt. Die Schwermetalle werden als Rhodanidkomplexe an den Anionenaustauscher gebunden, die restlichen Ionen mit Kaliumrhodanid-Lösung aus der Kolonne gewaschen. Die Rhodanidkomplexe haben eine große Affinität zum Harz, so daß sie nur sehr langsam und mit großen Mengen an Elutionsmitteln verdrängt werden können. Mit 40 ml 6*n* Salzsäure verschiebt sich die rote Komplexschicht nur um wenige Zentimeter.



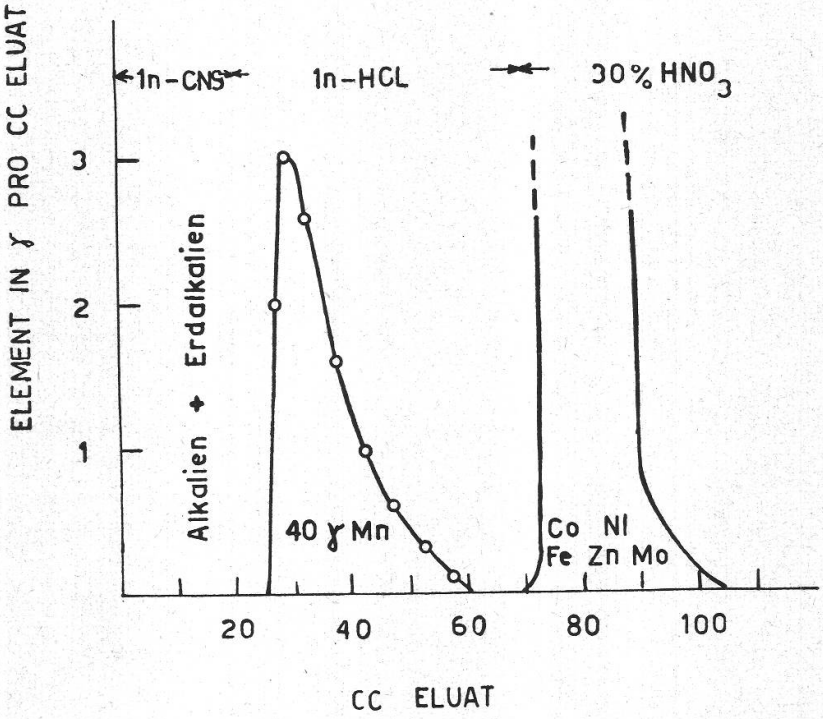
Figur 5
Die sichtbare Adsorption des Eisenrhodanid-Komplexes an der Austauscherkolonne
Links: Nach dem Spülen mit 1*n* NaCNS
Rechts: Nach der Manganelution durch Perkolierung mit 50 ml 1*n* HCl

Mit Salzsäure kleinerer Molaritäten erfolgt die Verdrängung noch langsamer (siehe Figur 5). Einzig Mangan wird von verdünnter Salzsäure eluiert. Ferner wird das Rhodanid-Ion, welches nicht komplexgebunden ist, ebenfalls verdrängt.

Erst durch die Zerstörung der Rhodanide mit Salpetersäure findet eine rasche Elution der Metalle statt. Dabei zersetzen sich die Rhodanide unter Bildung von SO_2, NO_2 und CO_2. Das SO_2 wird sofort oxydiert und bildet mit Wasser Schwefelsäure, die nach Eindampfen des Eluates im Kolben zurückbleibt. Figur 6 zeigt die Elutionskurve der Metalle. Die Schwermetalle, die man mittels Rhodanidadsorption von den Ballast-Io-

nen getrennt hat, können jetzt noch nicht einzeln analysiert, sondern müssen einer weiteren Trennung unterzogen werden. Da nun aber keine störenden Anionen mehr vorhanden sind, außer ein wenig Sulfat, das bei der Zerstörung des Rhodanids entstand, können die Metalle durch Chlorokomplexe voneinander getrennt werden.

Das vorhandene Sulfat bewirkt beim Fe die Bildung eines «Schwanzes», d. h. bei größeren Elutionsmengen konzentrierter Salzsäure, wobei



Figur 6

Die Trennung von Mn^{++} durch Elution der adsorbierten CNS^{-}-Komplexe mittels Salzsäure.
Die Integration der Kurve ergibt die absolute Metallmenge

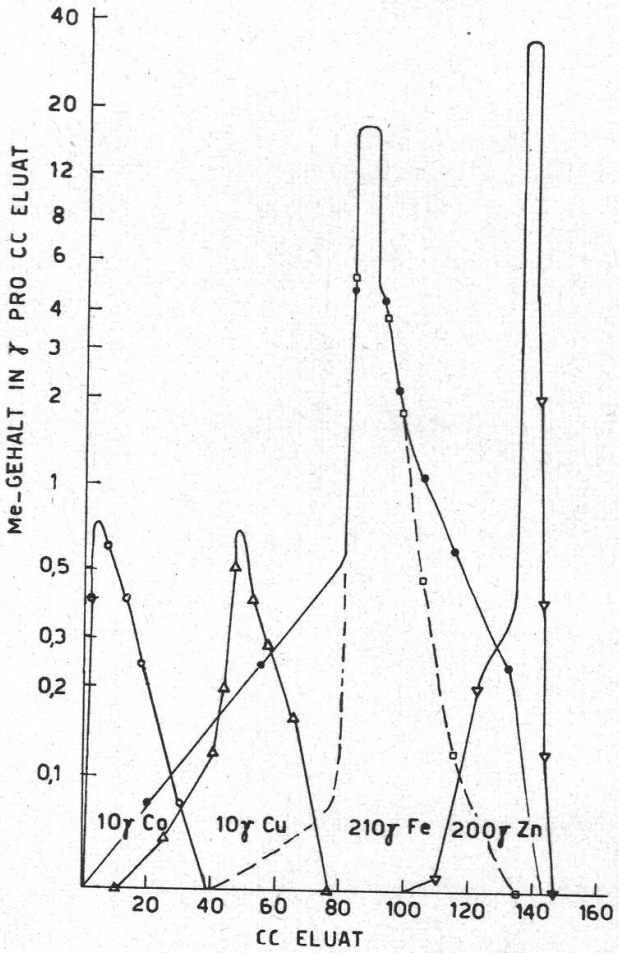
das Eisen nicht eluiert wird, werden Spuren desselben ausgewaschen (Elutionskurve: Figuren 6 und 7).

Für die Bestimmung der Elutionskurven wurden Metallmengen verwendet, die dem Metallgehalt von 20 Maiskörnern annähernd entsprechen. Ni und Mo wurden nicht bestimmt, weil sie im Maiskorn nicht nachgewiesen werden konnten, doch erscheint das Ni quantitativ mit dem Co zusammen, wenn es der Asche beigefügt wird. Ni und Co kann man gleichzeitig polarographisch bestimmen, sie können aber auch durch Chlorokomplexadsorption voneinander getrennt werden (Kraus und Moore, 1953; Jentzsch und Frotscher, 1955).

Das Mo als Molybdat erscheint ebenfalls quantitativ mit dem Eisen, wenn dieses mit 0,5*n* HCl eluiert wird. Es kann mit dem Eisen zusammen

spektrophotometrisch sehr gut bestimmt werden (Johnson und Arkley, 1954), kann aber auch vom Eisen durch Adsorption an einen Kationenaustauscher in der H-Form getrennt werden (Klement, 1952).

Eigene Versuche haben gezeigt, daß Eisen und Molybdän auch durch Chlorokomplexadsorption an negatives Kunstharz (Amberlite IRA-410) trennbar sind, Eisen kann mit $2n$ HCl eluiert werden, Mo erst mit $0{,}5n$ HCl (Tabelle 3).



Figur 7
Trennung der Metalle Co^{+++}, Cu^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++} durch Elution der adsorbierten HCl-Komplexe an eine Anionenaustauscher-Kolonne.
Die Integration der Kurve ergibt die absolute eluierte Metallmenge
○——○ Co △——△ Cu
□——□ Fe ▽——▽ Zn
●——● Fe in Maisasche

Die Trennung des Mn von den übrigen Metallen verläuft quantitativ, sowohl für kleine Mengen (5 γ) als auch für große (100 γ); der Verlust beträgt 1 % für kleine und 0,2 % für große.

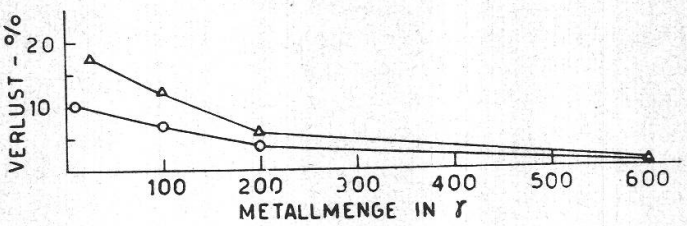
Die vierphasige Trennung der HCl-Komplexe verläuft hingegen nur semiquantitativ.

Einzig Co kann durch Perkolierung mit 40 ml $5n$ HCl quantitativ eluiert werden, in der Fraktion befinden sich aber 16 % des Kupfers; wird aber Co nur mit 30 ml $5n$ HCl und Cu mit 40 ml $4n$ HCl eluiert, so befinden sich je 4 % des einen Metalles in der Fraktion des anderen (Figur 7).

Wird Co polarographisch bestimmt, so kann man den Cu-Verlust genau ermitteln, so daß, wenn auch die Trennung nicht quantitativ verläuft, die Analyse doch als solche ausgeführt werden kann. Liegt sogar das Verhältnis der Co- und Cu-Mengen derart, daß man sie miteinander polarographisch bestimmen kann, so eluiert man die beiden Metalle gleichzeitig mit 40 ml 4*n* HCl.

Wenn keine Sulfat-Ionen anwesend sind, wird das Eisen quantitativ getrennt durch Elution mit 40 ml 1,5*n* HCl. Der Verlust beträgt höchstens 1 %. Sind aber Sulfat-Ionen dabei, was bei der Aschen-Analyse der Fall ist (entstanden durch die Zerstörung der Rhodanidkomplexe), so beträgt der Eisenverlust 12 bis 13 % für Mengen von 200 γ, 5 % für Mengen von 600 γ. Bei kleineren Mengen ist der Verlust noch größer (Figur 8).

Beim Zink hat man einen Verlust von 2 % für eine Zn-Menge von 600 γ und von 8 % für 200 γ; dieser Verlust nimmt zu mit der Abnahme der Zn-Menge (Figur 8).



Figur 8

Zunahme des Verlustes in % bei Abnahme der zu trennenden Metallmenge

△——△ Fe ○——○ Zn

Somit erlaubt die beschriebene Kolonne (Figur 4) eine quantitative (–0,2 % für Mn, –0,5 % für Co und Cu, –5 % für Fe und –2 % für Zn) Analyse der Metalle, die in 50 Maiskörnern enthalten sind. Um für kleinere Mengen und für andere Mengenverhältnisse ebenfalls eine quantitative Trennung erhalten zu können, ist jedesmal eine entsprechende Kolonne mit anderen Dimensionen, die zuerst zu bestimmen sind, zu verwenden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde aber immer die gleiche Kolonne verwendet und die entsprechenden Verluste beim Eisen und beim Zink hinzugerechnet.

Verfahren:

1. Adsorption der Rhodanidkomplexe

Durch die Kolonne, welche zuletzt mit 1*n* HCl behandelt wurde, werden zirka 12 ml einer gereinigten 1*n* Kaliumrhodanid-Lösung (siehe S. 123) hindurchgelassen. Zuletzt muß das Eluat mit Fe^{+++} die rote Färbung geben. Die Asche, welche in 1 bis 2 ml frisch destillierter Salzsäure im Quarzkolben gelöst ist, wird mit einigen ml (4 bis 5) KCNS versetzt. Man gießt die Lösung in die Kolonne, wobei zu beachten ist, daß der Hahn für das Nachfließen offen ist, damit die Lösung sofort, ohne Stauung in der Vorratskammer, in die Harzkolonne fließt. Nachdem die Apparatur hermetisch geschlossen wurde, gibt man wenig Überdruck

(Durchflußgeschwindigkeit 1 bis 1,5 ml/Min.). Die Lösung darf nur bis zur oberen Harzschicht auslaufen. Alsdann wird der Kolben mit 4 bis 5 ml KCNS-Lösung gespült und die Lösung wie oben in die Kammer gegossen. Diese Operation führt man 4 bis 5mal durch, wobei darauf zu achten ist, daß die Harzschicht nicht mit Luft in Berührung kommt.

2. Manganelution

Durch die Kolonne werden 50 ml 1*n* HCl hindurchgelassen. Die ersten 2 bis 3 ml Eluat werden noch zum ersten Effluent gegeben, falls man hier das Aluminium oder das Ca bestimmen will. Das Eluat wird in einem Quarzkolben aufgefangen und darin eingedampft. Der Überdruck beträgt 0,2 bis 0,25 Atm., die Durchflußgeschwindigkeit 1 ml/Min.

3. Fe-, Co-, Cu-, Zn-, (Ni-,) (Mo-)Elution

Man läßt 10 ml einer 30 %igen Salpetersäure-Lösung durch die Kolonne perkolieren. Der Überdruck beträgt 0,9 bis 1 Atm. Der Eluatkolben aus Quarzglas steht unter Vakuum. Das Harz wird oben plötzlich hell, und die Entfärbung breitet sich rasch nach unten aus. Das Eluat ist kurze Zeit rot, dann grün, und zuletzt entweichen nitrose Gase. Die Kolonne wird dann noch mit 20 ml 30 %iger Salpetersäure gespült.

4. Adsorption von Fe, Cu, (Mo), Zn und Elution von Co und (Ni)

Das Eluat der Rhodanidadsorption wird eingedampft; der Rückstand auf zweimal mit 20 ml frisch destillierter HCl versetzt und bis 1 bis 2 ml eingeengt. Die Lösung wird in die mit 5*n* HCl gesättigte Kolonne gegossen und bei einem Überdruck von zirka 0,6 Atm., die eine Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/Min. bewirken, durch die Kolonne gepreßt. Dabei ist aber darauf zu achten, daß das Flüssigkeitsniveau niemals unter die obere Grenze der eingefüllten Harzsäule sinkt. Der Kolben, in dem sich die Metall-Lösung befand, und die Vorkammer werden dann zuerst mit kleinen (ca. 2 ml) und nachträglich mit größeren (5 und 10 ml) Portionen von 5*n* HCl gespült, bis im ganzen 40 ml Säure durch die Kolonne perkoliert sind. (Will man das Kobalt mit dem Kupfer zusammen eluieren, so verwende man 4*n* HCl statt 5*n*.)

5. Cu-Elution

Das Kupfer wird mit 40 ml 4*n* HCl eluiert; das Eluat wird im Quarzkolben aufgefangen.

6. Fe- (Mo-)Elution

Nun füllt man die Vorratskammer der Kolonne mit 40 ml 1,5*n* HCl und läßt diese durch die Kolonne perkolieren. (Will man Mo mit Fe zusammen eluieren, so verwende man 0,5*n* HCl; will man es getrennt eluieren, so verwende man für Fe 2*n* HCl und für Mo 0,5*n* HCl; das Eluat wird im Pyrexkolben aufgefangen.

7. Zn-Elution

Bei einem Überdruck von 1 Atm. eluiert man das Zink mit 35 bis 40 ml 30 %iger HNO_3; das Eluat wird im Quarzkolben aufgefangen.

Untersuchungen an Zea Mays L.

Nachweis der Metalle in der Maisasche

Die qualitative Analyse

Die einzelnen Phasen der Trennung wurden zuerst qualitativ untersucht, und zwar chromatographisch, polarographisch und durch Tüpfelreaktionen. Für die Chromatographie wurde wie bei der orientierenden Aschenanalyse gearbeitet (S. 108ff.).

Effluent der Rhodanidkomplexadsorption

Das Effluent ist farblos; es wurde eingedampft, und der Schwefel, der zum Teil ausschied, wurde mittels Salpetersäure oxydiert. Der Rückstand ist kristallin und leicht löslich in Säuren; wird er aber geglüht, so ist ein Teil unlöslich. Bei der salzsauren Lösung bildet sich mit Ammoniak bei einem *p*H 7 ein feiner kristalliner (rhombisch, hemimorph) Niederschlag von $MgNH_4PO_4$. Das Polarogramm der Lösung zeigt einen sehr hohen Gehalt an Peroxyden, Stufe bei –0,7 V, die – mit Ausnahme des Kupfers – die Bestimmung der Schwermetalle verunmöglichen. Die chromatographische Untersuchung auf Schwermetalle ergab negative Resultate. Um Kalium und Natrium qualitativ festzustellen, wurde anstatt Kaliumrhodanid Rhodanwasserstoffsäure[1] für die Komplexbildung und für die Adsorption verwendet. Die Alkali- und Erdalkalimetalle wurden auf dem Chromatogramm mit Violursäure bestimmt (Seiler, Sorkin, Erlenmeyer, 1952). Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Alkohol und 2*n* Essigsäure (80 : 20) verwendet. Die Metalle wurden zuerst in Acetate übergeführt, indem man die salzsaure Lösung durch eine Negativkolonne in der Acetatform perkolieren ließ. Es wurden nachgewiesen: *Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Aluminium*; Lithium wurde nicht festgestellt. Diese Analyse ergab, daß Aluminium einen R_F-Wert von 0,87 besitzt und daß dessen Violurat als blaue Fluoreszenz im UV-Licht sichtbar wird.

Mn-Phase (1*m* HCl-Eluat der Rhodanidadsorption)

Wird die Säule nicht genügend mit HCNS gespült, so findet man hier noch Spuren von Al. Werden über 80 ml 1*n* HCl perkoliert, kommen die ersten Spuren von Eisen mit; sonst ist nur das *Mangan* zu finden.

---

[1] Herstellung von HCNS: 1*n* KCNS-Lösung wird durch eine Kationenaustauscherkolonne hindurchgelassen. Diese Kolonne besteht aus Amberlite IR-120 in H-Form. Dabei entsteht 1*n* Rhodanwasserstoffsäure. Das *p*H der Säurelösung ist 0,6. Diese Operation muß kurz vor dem Gebrauch durchgeführt werden, da die Säure wenig beständig ist und sich langsam unter Schwefelabscheidung, H_2S- und CN'-Bildung zersetzt. Die Kolonne muß aus dem gleichen Grund sofort mit 1*n* HCl wieder regeneriert werden. Es wird so viel Säure hindurchgelassen, bis im Eluat kein –CNS mehr nachgewiesen werden kann. Bei der Herstellung von HCNS muß der Vorlauf der Elution mit Fe^{III} kontrolliert werden, erst bei Entstehen der Farbreaktion ist das Eluat zu verwenden.

Die Reinigung der Rhodanwasserstoffsäure: Die Befreiung der Rhodanwasserstoffsäure von den Metallen, die als Verunreinigung vorkommen, erfolgt durch Adsorption derselben am Anionenaustauscher. Dies geschieht in der gleichen Kolonne, in der das HCNS hergestellt wird. Die unteren 415 mm der Kolonne bestehen aus Amberlite IRA-410. Die Adsorption des Eisens, das als Verunreinigung vorkommt und in der Lösung nicht erkannt wird, ist in der oberen Harzschicht deutlich sichtbar. Die Regenerierung des negativen Harzes geschieht parallel mit derjenigen des positiven Harzes. Man läßt so viel 1*n* HCl hindurch, bis nur noch wenig CNS' im Eluat nachgewiesen werden kann. Dann wird 30 %ige HNO_3 hindurchgelassen zwecks Verdrängung der Metallkomplexe im negativen Harz; zuletzt wird nochmals mit 1*n* HCl gewaschen, um das negative Harz mit HCl zu sättigen.

Co (Ni)-Phase (5*n* HCl-Eluat)

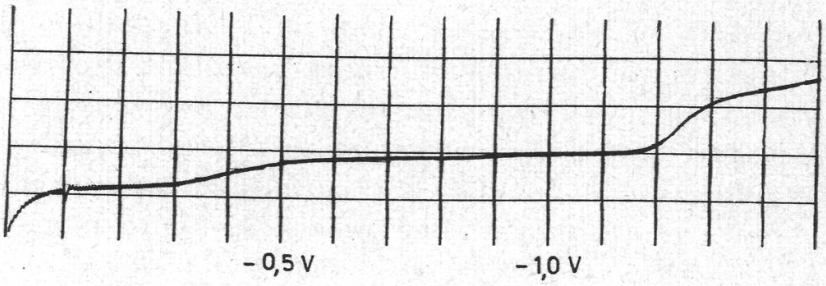
Es wurde *Kobalt* gefunden. Auf dem Chromatogramm ist die Reaktion mit dem Nitroso-R-Salz sehr schwach und kaum sichtbar; hingegen ist sie in der Tüpfelreaktion deutlich erkennbar. Das Polarogramm der ersten 15 ml Effluents in ammoniakalischer Lösung zeigt zwei Stufen (Figur 9). Die erste bei –0,4 V, wo die Reduktion

$$Co\,(NH_3)_6^{+++} + e = Co\,(NH_3)_6^{++}$$

stattfindet. Die Höhe dieser Stufe ist genau die Hälfte der zweiten, bei –1,3 V, welche der Reduktion

$$Co\,(NH_3)_6^{++} + 2e + Hg = Co\,(Hg) + 6NH_3$$

entspricht.



Figur 9

Polarogramm des 5*n* HCl-Effluents

Zweistufige Reduktion von Co^{+++}

$Co^{+++} \rightarrow Co^{++}$ bei –0,4 V

$Co^{++} \rightarrow Co$ bei –1,25 V

Effluentmenge: 15 ml

Leitelektrolyt: 5 ml 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH + 0,1 % Gelatine

Galvanometerempfindlichkeit: 5

Akku-Spannung: 2 V

Anzahl Maiskörner: 20

Co-Gehalt/Korn: 0,28 γ (0,22 γ gemessen +25 % in der Cu-Fraktion)

Wurde statt mit 15 ml mit 40 ml 5*n* HCl eluiert, so fand man noch Kupfer und Eisen. Nickel konnte auch durch Tüpfelreaktion mit Dimethylglioxim nicht nachgewiesen werden, selbst wenn die ganze Phase von 50 Samen auf einem einzigen Fleck konzentriert wurde. Hingegen war es leicht, es chromatographisch festzustellen, wenn z. B. die nassen Körner mit einer Nickelpinzette angefaßt worden waren.

Cu-Phase (4*m* HCl-Eluat)

Kupfer konnte auf dem Chromatogramm mit Dithizon und Formazan (S. 128 ff.) eindeutig nachgewiesen werden. Das Polarogramm der Ammoniumchlorid-Lösung zeigt die Stufe bei –0,27 V, nachdem es mit Na_2SO_3 reduziert wurde. In dieser Phase sind ebenfalls Eisenspuren vorhanden.

Fe-Phase (1,5*m* HCl-Eluat)

In diesem Eluat wurde das *Eisen* und Spuren von Zn gefunden. Wurde das Eisen mit 0,5*m* HCl eluiert und das Eluat auf einige Tropfen eingeengt, mit KCNS und $SnCl_2$ die Reaktion auf Mo durchgeführt, so verlief diese negativ (Johnson und Arkley, 1954).

Zn-Phase (HNO_3-Eluat)

Zink wurde auf dem Chromatogramm mit Dithizon und Formazan eindeutig nachgewiesen. Das Polarogramm (Figur 15) der 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH-Lösung zeigt dessen Stufe bei –1,38 V. In dieser Phase befinden sich ebenfalls noch Eisenspuren.

Die quantitative Analyse

Für die polarographische Analyse wurde ein Modell des Heyrovsky-Shikata-Polarographen der Firma Československa Zbrojovka, Brno, verwendet (s. a. Meder, 1952). Ausführliche Darstellungen der Polarographie siehe z. B. bei Heyrovsky (1941, 1948) und Kolthoff-Lingane (1941).

Die Tropfgeschwindigkeit der Quecksilber-Elektrode betrug 2 Sekunden/Tropfen. Die Stromspannungskurven wurden photographisch registriert. Die Leitlösungen mußten von Sauerstoff befreit werden, wegen der Lage seines Reduktionspotentials. Die Befreiung geschah mit Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff durch die Leitlösung unmittelbar vor der polarographischen Aufnahme der Stromspannungskurve. Für Aufnahmen bei niederen Galvanometerempfindlichkeiten (5 und mehr) genügte ein Durchleiten des Gases während 10 bis 6 Minuten. Für hohe Galvanometerempfindlichkeiten (1 bis 5) war aber die Entlüftung auf diese Weise nicht genügend, auch nicht nach einem halbstündigen Durchleiten und vorheriger vollständiger Befreiung der Gase von Sauerstoffspuren durch Leiten über glühendes Kupfer und durch eine Fiesersche Lösung[1]. Erst durch Hinzufügen von Na_2SO_3 konnte die O_2-Konzentration um zwei Drittel reduziert und durch verteiltes Hindurchperlenlassen von H_2 oder N_2 eine 100%ige Entlüftung erzielt werden. Meites (1951) hat eine spezielle Zelle entworfen, wobei das Gas durch ein gesintertes Glasfritt perlt. Für die Analysen in vorliegender Arbeit konnte aber auf dieses Verfahren verzichtet werden, da die kleine Reduktionsstufe des Sauerstoffs im basischen Milieu nach der Entlüftung mit Na_2SO_3 nicht mehr störend wirkte, da ferner in Mais kein Kadmium bestimmt wurde, welches ebenfalls bei –0,8 V reduziert wird.

Die photoelektrische Spektrophotometrie wurde mit einem Beckmann-Spektrophotometer, Modell DU, durchgeführt.

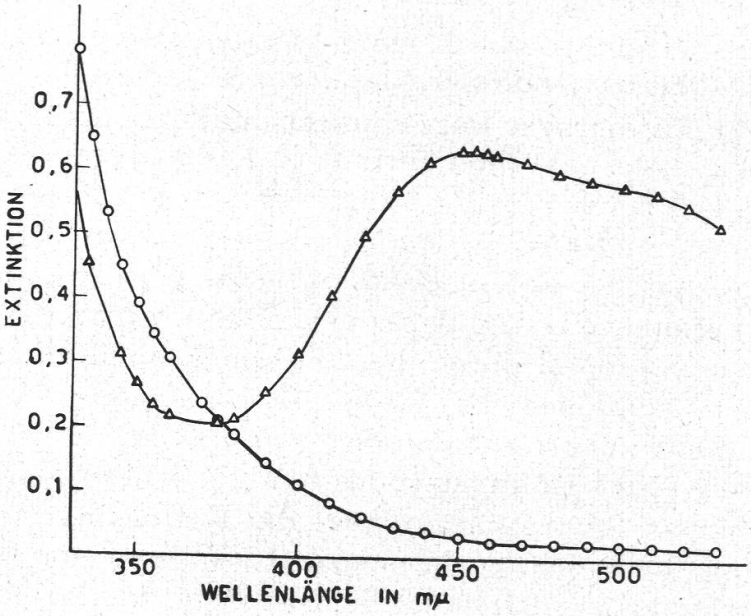
---

[1] Fiesersche Lösung: Zirka 700 g NaOH, 500 g $NaHSO_3$ und ein wenig Anthrachinonnatriumsulfat in 5 Liter Wasser. Die Lösung ist blutrot. Wenn HSO_3 oxydiert wird, verschwindet die Färbung. Die Lösung wird zuerst hellrot, dann gelb, und zuletzt ist sie farblos (sehr empfindliche Reaktion).

Kolorimetrische Bestimmungen hoher Konzentrationen wurden mit einem photoelektrischen Kolorimeter nach Lange gemacht.

Die Mangan-Analyse

1. Polarographisch: Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Mn^{++} durch Luftsauerstoff erweist sich die polarographische Analyse von Mn als nachteilig. Eine hohe NH_4Cl-Konzentration setzt die Oxydationsempfindlichkeit des Mn^{++} herab. In der Lösung befindet es sich größtenteils als Manganochlorid, aber immer noch in sehr geringer Menge als Manganhydroxyd (entsprechend dessen Löslichkeit). Abgesehen davon, daß dieses Herabsetzen der Oxydationsempfindlichkeit wenig hilft, werden auch die Stufen schlechter. Die Mn^{++}-Stufe setzt sich vom Endan-



Figur 10
Lichtabsorption von Mn-Formoxim (△) und Formoxim (○)

stieg nur gut ab bei einer geringen NH_4Cl-Konzentration. Somit ist die polarographische Analyse für kleine Manganmengen, wie sie im Mais vorkommen, nicht gut geeignet.

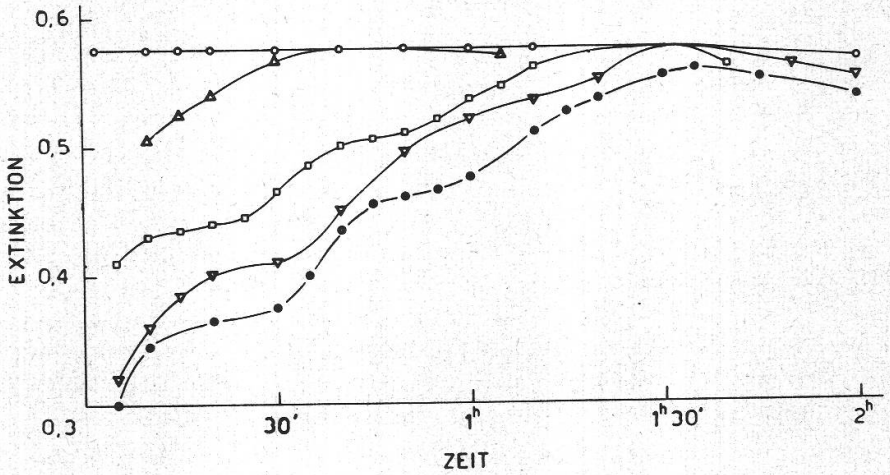
2. Kolorimetrisch: Durch Messung der Adsorption des weinroten Formaldoxim-Komplexes (Brenner, 1919). Formaldoxim, oder kurz Formoxim, bildet mit einigen Metallen Komplexsalze, wobei sie durch Luftoxydation in den dreiwertigen Zustand übergehen und folgende Verbindungen bilden (Hofmann und Erhardt, 1913):

$$Mn\,(ONCH_2)_3 \cdot 2H_2O \text{ oder } Fe\,(ONCH_2)_5H_2O,\ Na_2$$

Die größten Farbintensitäten bilden Mn und Fe. Der Komplex ist weinrot. Diese Mn-Bestimmung verlangt infolgedessen eine vollständige Abwesenheit des Fe. Sollte es in Spuren doch vorkommen, so kann die Reaktion des Fe mit Formoxim durch Hinzufügen von NaCN verhindert werden (Sideris, 1937; 1940).

Das Maximum der Lichtadsorption des Mn-Formoxims liegt bei 456 mμ (Figur 10).

Die Oxydation von Mn^{++} zu Mn^{+++} durch den Luftsauerstoff geht sehr langsam vor sich. Erst nach 1½stündigem Schütteln erreicht die Farbintensität ihr Maximum, um sofort wieder abzunehmen (Figur 11). Wird die Lösung nicht geschüttelt, so wird das Maximum überhaupt



Figur 11

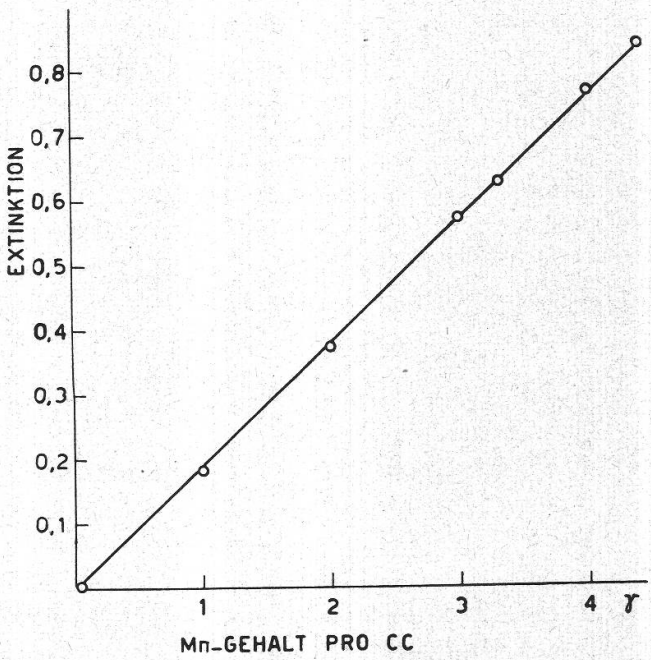
Bildung des Mn-Formoxim-Komplexes mit verschiedenen Oxydationsmitteln.

(3γ/ml Mn, Lichtabsorption bei λ = 456 mμ)

○——○ mit $NaJO_4$ und NO_3' △——△ mit $NaJO_4$

□——□ mit $NaNO_3$ ▽——▽ mit Luftsauerstoff durch Schütteln

●——● Stehenlassen an Luft



Figur 12

Mn-Bestimmung mit Formoxim

Lichtabsorption des Komplexes bei λ = 456 mμ im Vergleich zu Wasser

nicht erreicht. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt mit Formoxim, auch ohne Mn, eine intensiv rote Farbe. Mit $NaNO_3$ wird das Maximum nach 1½ Stunden erreicht, es bleibt während 15 Minuten konstant, dann verschwindet die Färbung langsam wieder. Mit $NaJO_4$ wird das Maximum nach 45 Min. und mit NO'_3 kombiniert, sofort erreicht. Die Farbintensität nimmt mit der Zeit langsam ab, doch verschwindet sie nie ganz, auch nicht nach mehreren Tagen, wie dies bei anderen Oxydationsmitteln der Fall ist.

Ausführung: Das 1*n* Salzsäure-Eluat wird eingedampft. Der ausgeschiedene Schwefel wird mit wenig frisch destillierter Salpetersäure oxydiert und die Lösung wiederum eingedampft. Man löst den Rückstand in wenig Wasser und gießt die Lösung in einen 15-ml-Maßkolben. Einige Kristallkörner $NaJO_4$ werden hinzugefügt und die Lösung mit einigen Tropfen einer 40 %igen NaOH neutralisiert, bis die violette Farbe des Permanganats entsteht (nur bei Mengen über 40 γ); 3 Tropfen einer 20 %igen Formoximlösung werden sofort zugesetzt und die Lösung mit 20 %iger NaOH alkalisch gemacht. Man füllt den Kolben mit H_2O auf. Die endgültige NaOH-Konzentration soll 5 bis 10 % betragen. Gemessen wird bei 456 mμ oder in einem Kolorimeter mit blauem Filter. Die Mangankonzentration für eine optimale Messung soll zwischen 1 und 4γ/ml betragen (Figur 12). Die kleinste noch gut meßbare Konzentration beträgt 0,05γ/ml, die absolute Menge 0,1γ.

Reagenzien: Formaldoxim: Lösen durch Sieden in 100 ml dest. Wasser von 20 g Trioxymethylen und 47 g Hydroxylaminsulfat.

$NaJO_4$: Reinst, manganfrei.

NaOH: Rein, manganfrei.

Manganstandard: Lösen von 0,3077 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ pro analysi in einem Liter Wasser mit 1 ml HNO_3 dest. Die Lösung enthält 0,1 mg Mn/ml.

Die Kobalt-Analyse

Polarographisch: Als Leitelektrolyt dient die Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung mit 0,01 % Gelatine als Maximadämpfer. Die Befreiung der Lösung von Luftsauerstoff geschieht durch Na_2SO_3, somit wird das Co^{+++} zu Co^{++} reduziert, die Reduktionsstufe von $Co^{++} \rightarrow Co$ befindet sich bei –1,25 V.

Ausführung: Das Eluat wird eingedampft und mit der Leitelektrolyt-Lösung versetzt und quantitativ in einen 10-ml- oder 5-ml-Maßkolben gegossen. Polarographiert wird zwischen –1,0 und –1,6 V. Ist in der Lösung noch Cu zu bestimmen, so wird noch zwischen 0 und –0,5 V polarographiert.

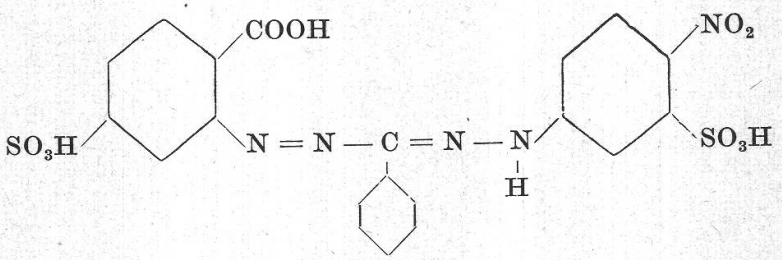
Reagenzien: 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH, 0,01 % Gelatine: Gereinigt (siehe Seite 105).

Na_2SO_3: Entwässert, pro analysi.

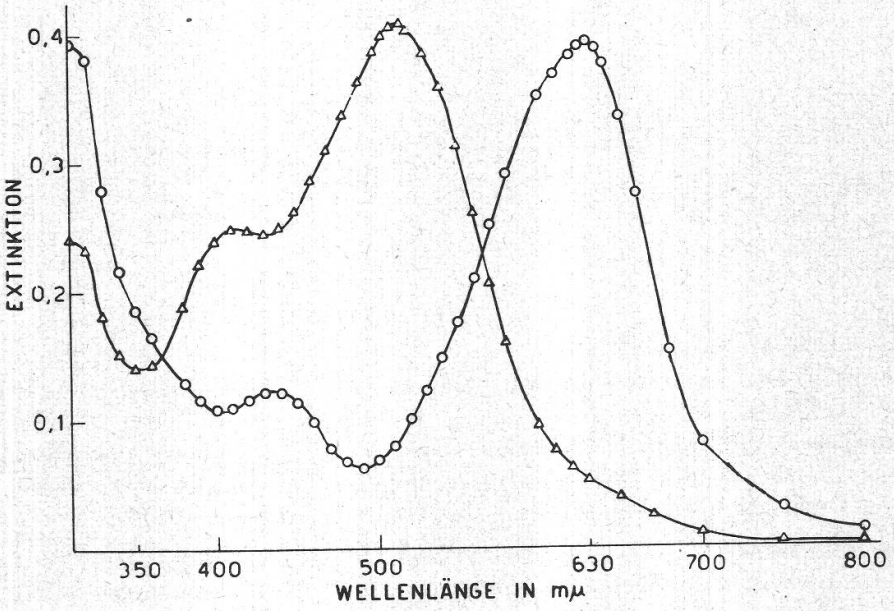
Die Kupfer-Analyse

1. Polarographisch: Im gleichen Elektrolyt wie für die Co-Analyse. Cu^{++} wird zuerst mit Na_2SO_3 reduziert. Das Halbstufenpotential liegt bei –0,27 V.

2. Spektrophotometrisch: Mit Formazan; das (1-Carboxy-4-Sulfo-Phenyl)-3-Phenyl-5-(1-Oxy-2-Nitro-4-Sulfo)-Formazan



bildet mit Kupfer-Ionen eine intensiv blaue Färbung. Das gelöste Reagenz ist rot, seine maximale Lichtadsorption liegt bei 515 mμ, die des Cu-Komplexes bei 630 mμ (Figur 13). Die blaue Färbung ist für Cu sehr spezifisch, einzig Zn bildet ebenfalls die gleiche Farbe; die Intensität ist aber um ca. ⅓ schwächer als die des Kupfers. Im Citratpuffer, bei *p*H zwischen 5 und 6,5 gibt es bei Zn überhaupt keine Färbung, jedoch bei Cu.



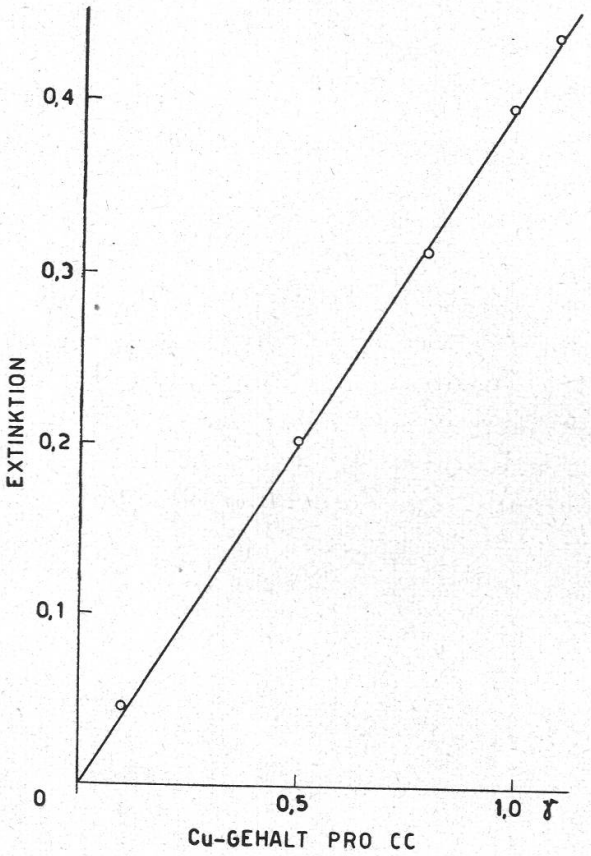
Figur 13

Lichtabsorption von Formazan-Reagenz und Cu-Formazan-Komplex

△——△ Reagenz in 1*n* Na-Acetat ○——○ Cu-Formazan-Komplex

Andere Schwermetalle reagieren ebenfalls mit diesem Formazan, doch die Färbung entsteht erst bei größeren Metallkonzentrationen: So gibt Fe^{+++} eine rote Färbung, Mn^{++} eine grünliche, Ni eine orange, Co^{+++} eine grüne und Co^{++} eine violette. Da das Reagenz bei 630 mμ ebenfalls ein wenig Licht adsorbiert, so ist ein großer Überschuß desselben bei der Durchführung der Reaktion für ganz genaue Analysen zu vermeiden. Der Extinktionswert des Reagenz bei 515 mμ soll den des Komplexes bei 630 mμ nur um wenige Einheiten überragen.

Die optimale Konzentration von Cu für die spektrophotometrische Messung liegt bei 3 γ/ml, und die kleinste Menge beträgt 0,01 γ/ml.



Figur 14
Bestimmung von Cu als Formazankomplex
Lichtabsorption des Komplexes bei $\lambda = 630$ mμ im Vergleich zu Wasser

Ausführung: Das Eluat wird eingedampft und in 1*n* Na-Citrat-Lösung gelöst. Das Reagenz, ebenfalls in Na-Citrat gelöst, wird hinzugefügt, bis die blaue Lösung anfängt violett zu werden. Das gesamte Volumen soll 15 ml betragen und das *p*H zwischen 5,5 und 7 liegen. Für Analysen, bei denen man die Cu-Menge annähernd kennt, wird so viel Reagenz hineinpipettiert, daß die Endkonzentration an Reagenz einen Adsorptionswert bei 515 mμ besitzt, der um zirka 0,05 Einheiten höher ist als der zu erwartende Wert des Komplexes bei 630 mμ. Die Nulleinstellung wird mit Wasser ausgeführt.

Reagenzien: (1-Carboxy-4-Sulfo-Phenyl)-3-Phenyl-5-(1-Oxy-2-Nitro-4-Sulfo)-Formazan wurde im Institut für Farbenchemie der Universität Basel nach dem SP 246275 (Ciba) hergestellt und mir von Herrn W. Mosimann freundlicherweise überlassen.

Na-Citrat pro analysi, auf Abwesenheit von Cu und Zn geprüft. Sind Cu-Spuren anwesend, so wird die Lösung durch eine Anionen-Austauscher-Kolonne in der Citratform perkoliert. Cu wird adsorbiert (Zn zwar nicht, aber bedeutungslos, da es in Citrat mit Formazan keine Färbung gibt.)

Standardlösung: Eine genaue Menge (Größenordnung 0,01 g) elektrolytisch hergestellten Kupfers wird in einigen Tropfen dest. HNO_3 gelöst und auf 1000 ml verdünnt; daraus wird eine Stammlösung mit 10 γ Cu/ml hergestellt.

Die Eisen-Analyse

Kolorimetrisch: als Thiocyanatkomplex, nach Sandell (1944, S. 263). Konzentrationen zwischen 2 γ und 12 γ/ml wurden mit dem Lange-Kolorimeter mit Grünfilter gemessen, kleinere Konzentrationen mit dem Beckmann-Spektrophotometer bei 480 mμ.

Ausführung: Das 1*n* HCl-Eluat wird bis zu einigen Tropfen (ca. 0,5 ml) eingeengt, 5 ml 1*n* KCNS werden hinzugefügt, auf 15 ml mit Wasser verdünnt und sofort gemessen.

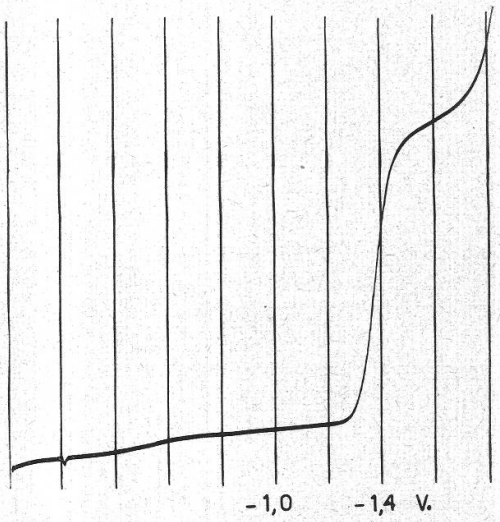
Reagenzien: KCNS: 1*n*, zwecks Reinigung durch eine Negativkolonne perkoliert (siehe S. 123).

Standardlösung: 0,05 g reines Eisen in Drahtform werden in wenigen ml HNO_3 gelöst und auf 1000 ml mit 4*n* HCl verdünnt.

Die Stammlösung enthält 50 γ Fe/ml.

Die Zink-Analyse

1. Polarographisch: Im gleichen Elektrolyten wie für die Co-Analyse, aber ohne Zusatz von Na_2SO_3, somit wirken die Eisenspuren, als Fe^{+++}, nicht störend, da dieses bei einem positiveren Potential reduziert wird.



Figur 15
Polarogramm des HNO_3-Eluats der HCl-Adsorption
Zn^{++}-Reduktion bei −1,38 V; Asche von 20 Mais-*Embryonen*; Leitelektrolyt: 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH, 0,1 % Gelatine (5 ml); Galvanometerempfindlichkeit: 10; Akku-Spannung: 4 V. Zn-Gehalt/Embryo: 8,5 γ

Ausführung: Das HNO_3-Eluat wird eingedampft, mit 20 ml frisch destillierter HCl versetzt und wiederum eingedampft. Der Rückstand wird in einem bestimmten Volumen Leitelektrolyt gelöst.

Reagenzien: Die gleichen wie bei der Cu-Analyse.

Standardlösung: 0,1 g reines Zn in ein wenig verdünnter HCl gelöst und auf 1000 ml mit Wasser verdünnt. Die Lösung enthält 100 γ Zn/ml.

2. Spektrophotometrisch: Mit Formazan (für Konzentrationen, die kleiner als 1 γ/ml sind). Gemessen wird bei 645 mμ in einer 1*n* Na-Acetat-Lösung.

Durchführung der quantitativen Aschen-Analysen von Maiskaryopsen

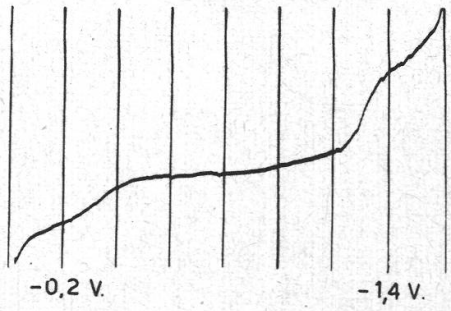
Die Asche muß zuerst von der restlichen Salpetersäure befreit werden. Zu diesem Zweck wird sie mit frisch destillierter Salzsäure (20 ml) versetzt und bis zu zirka 1 ml eingeengt. Da die Alkalimetalle nicht bestimmt werden, so wird dieser salzsauren Lösung, der Einfachheit wegen, nicht Rhodanwasserstoff-, sondern 1*n* Kaliumrhodanid-Lösung hinzugefügt (ca. 4 ml). Unmittelbar nachher wird sie in die Kolonne in der CNS′-Form gegossen (S. 123); man spült noch 4- bis 5mal mit je zirka 4 ml Kaliumrhodanid-Lösung.

Das *Mangan* wird mit 50 ml 1*n* HCl eluiert und bestimmt (S. 126).

Der Rest der Metalle wird mit 35 ml 30 %iger HNO_3 eluiert. (Das Elutionsmittel wird kurz vorher durch Destillation und entsprechende Verdünnung hergestellt.) Das Eluat wird eingedampft und wie oben von der Salpetersäure befreit.

Der Kupfergehalt im Mais beträgt zirka das Dreifache des Kobaltgehaltes, die polarographische Stufe von Co^{++} ist aber zirka um das Dreifache höher als die des Cu^{+} für gleiche

Metallkonzentrationen, somit kann man bei Mais diese zwei Elemente sehr gut zusammen bestimmen (Figur 16) und muß daher an Stelle von vier Elutionen nur deren drei ausführen. Infolgedessen sind die Verluste auch geringer, sie fallen bereits in die Fehlergrenze der Meßgenauigkeit. Dies gilt für Co, Cu, und Zn; für Fe beträgt der Verlust immer noch 10 bis 12 %. Dieser Eisenverlust kann aber nachträglich genau ermittelt werden, indem man einige ml der Lösung des 4*n* HCl- und des HNO_3-Eluates einengt und die CNS'-Analyse ausführt.



Figur 16

Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Cu und Co

Asche von 20 Mais-*Embryonen*; Co und Cu gleichzeitig mit 4*n* HCl eluiert.

Leitelektrolyt: 5 ml 1*n* NH_4Cl/1*n* NH_4OH, 0,1 % Gelatine + Na_2SO_3
Effluentmenge: 40 ml
Galvanometerempfindlichkeit: 5
Akku-Spannung: 4 V
Temperatur: 20° C
Reduktion von Co^{++} bei –1,32 V und von Cu bei –0,30 V
Co-Gehalt/Embryo: 0,25 γ Cu-Gehalt/Embryo: 0,25 γ

Das *Kupfer* und das *Kobalt* werden miteinander mit 40 ml 4*n* HCl eluiert. Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand mit zirka 5 ml frisch dest. HNO_3 versetzt und wiederum eingedampft. Mit 20 ml Salzsäure wird der Rückstand von den Salpetersäureresten befreit und dann polarographisch analysiert (S. 128).

Das *Eisen* wird mit 40 ml 1,5*n* HCl eluiert, das Eluat wird dann bis auf zirka 1 ml eingeengt und die Analyse ausgeführt (S. 130).

Das *Zink* wird mit 35 ml 30 %iger HNO_3 eluiert, das Eluat eingedampft und der Rückstand mit 20 ml Salzsäure versetzt und wiederum eingedampft (Analyse S. 131).

Die Trennung der einzelnen Organe geschah staubfrei in einem Impfkasten (Burlet, 1940). Als Unterlage diente eine Plexiglas-Platte, die auf die in Frage kommenden Elemente geprüft worden war. (Lösung einer Probe in Chloroform, in dieser Lösung konnte keines der Metalle festgestellt werden.)

Als Instrumente wurden in Pyrexröhrchen gefaßte Nadeln und Scalpelle aus *Korund* verwendet; weißer, künstlich hergestellter Korund (kristallisiertes Al_2O_3) ist ebenfalls frei von Schwermetallen.

Die sterilisierten Körner wurden aseptisch in einem Quellapparat gequollen, der ganz aus Pyrexglas bestand, und zwar wurde zuerst der Stielansatz der Körner an einer Mikrogebläseflamme abgeflammt, dann die Körner in verdünnter Salpetersäure, hierauf in Wasser gewaschen, in Bromwasser (1 : 500) 2 Stunden sterilisiert und zuletzt in sterilem entmineralisiertem Wasser ($> 4.10^6 \Omega$/cm) gequollen.

Die gequollenen Körner wurden im feuchten Raume bei 25° C im Dunkeln gekeimt; dafür diente ein 10-Liter-Becherglas aus Pyrex (mit Filterpapier ausgefüttert, 10 cm Wasserniveau, so daß die Keimwurzeln

keinesfalls in das Wasser tauchten), versehen mit einem Plexiglas-Deckel und mit einem Plexiglas-Rost, auf dem die Körner lagen.

Gehalt an Spurenelementen

Gesamtgehalt einer Maiskaryopse an Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo und Ni

Die Resultate sind aus Tabelle 4 ersichtlich. Azcona und Mitarbeiter (1949) haben in verschiedenen Gramineen die Elemente spektroskopisch semiquantitativ bestimmt. Sie untersuchten unter anderem auch Maiskörner aus den spanischen Provinzen Alava und Navarra. Die in großen Mengen vorhandenen Elemente werden mit +, die negativen Resultate mit — angegeben und die Spurenelemente mit der Größenordnung in Prozent der Asche. Über Zn und Co machen die Autoren keine Angaben. Es seien hier die eigenen Resultate mit denen von Azcona verglichen:

	Azcona (1949)	Eigene Resultate
Asche in % des Trockengewichtes	1,53	1,3
Ag	$>10^{-6}$	
Al	+	+
Ca	+	+
Cu	$>10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Fe	$>10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
K	+	+
Li	10^{-3}	—
Mg	+	+
Mn	$>10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Mo	10^{-4}	$<2 \cdot 10^{-4}$ [1]
Na	+	+
Ni	$<10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$ [1]
P	+	+
Pb	$<10^{-6}$	
Si	10^{-2}	
Ti	10^{-4}	
V	—	
Zr	—	
Co		$5 \cdot 10^{-5}$
Zn		$3 \cdot 10^{-2}$

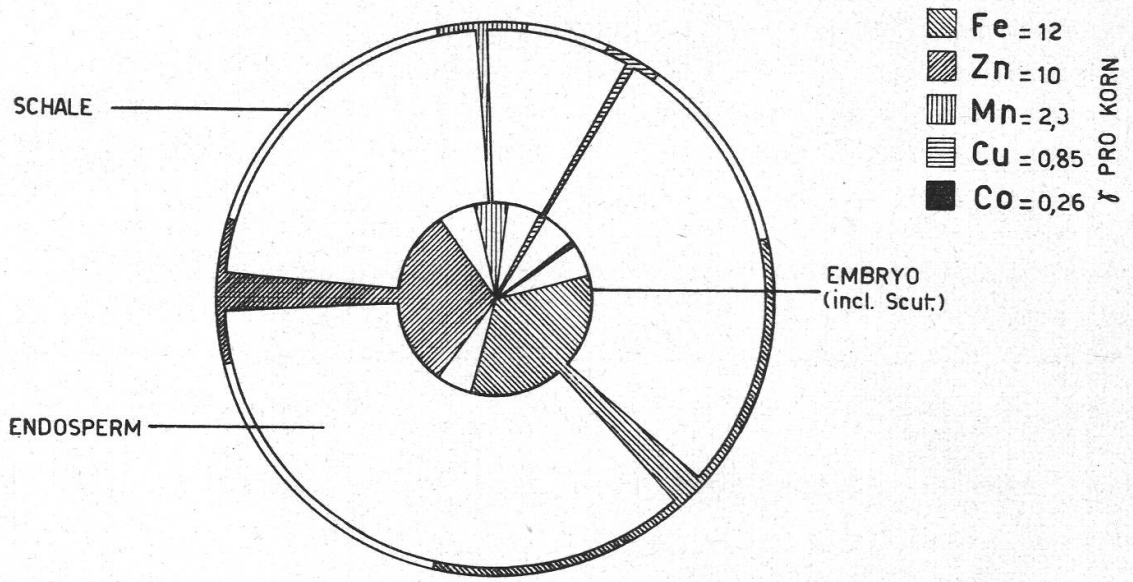
Die Resultate stimmen in der Größenordnung überein, was aber mit den Ergebnissen von Bertrand und Mokragnatz (1930) nicht der Fall ist; sie fanden in Maiskörnern nur 0,011 mg Co pro kg Trockengewicht, hingegen sehr viel Ni, 0,14 mg; die eigenen Resultate ergeben für Co 0,7 mg und für Ni weniger als 0,03 mg pro kg Trockengewicht.

[1] Empfindlichkeitsgrenze der Methode

Gehalt der einzelnen Teile einer Maiskarypose an Fe, Zn, Mn, Cu und Co

Die Resultate sind aus Tabelle 5 ersichtlich und in der Figur 17 schematisch dargestellt.

Der Embryo enthält 91,5% der Gesamtasche und auch die Hauptmenge der Schwermetalle. Eine Ausnahme macht nur Cu, dessen Haupt-



Figur 17

Schematische Darstellung der Verteilung der Spurenelemente in einer Karyopse von *Zea Mays* L.

Die Flächen der konzentrischen Kreise stehen im Verhältnis zu den Trockengewichten der drei Gewebe. Um den Gehalt an Spurenelementen darstellen zu können, wurde er so vergrößert, daß ihr Gesamtgewicht dem Gewicht des Embryos entspricht.

Tabelle 4

Gehalt an Schwermetallen in der Karyopse von *Zea Mays* L.

	Gehaltsgrenzen in γ pro Korn[1]	Durchschnittsgehalt in γ pro Korn[1]	% des Trockengewichts[2]
Fe	11 – 13	11,7 ± 1,0	0,00336
Zn	10 – 12	11,0 ± 1,0	0,00315
Mn	2,2 – 2,6	2,4 ± 0,1	0,00068
Cu	0,7 – 1,0	0,85 ± 0,05	0,00024
Co	0,22 – 0,28	0,24 ± 0,01	0,00007
Mo	0,1		0,00003
Ni	0,01		0,000003

[1] Bestimmung an viermal 20 Körnern und zweimal 50 Körnern.

[2] Mittleres Trockengewicht (20 Körner im Vakuum über $CaCl_2$ bis Gewichtskonstanz) pro Korn: 0,3490 ± 0,016 g = 100%.

menge (48 %) sich im Endosperm befindet. Bezieht man die Metallmengen auf das Trockengewicht der entsprechenden Teile, so kann man feststellen, daß die Konzentrationen der Metalle im Endosperm gering sind, und obwohl die Schale die geringsten Quantitäten enthält, ist dort die Metallkonzentration ca. 10mal größer.

Tabelle 5

Verteilung der Schwermetalle in den Geweben der Karyopse von *Zea Mays* L.

Gewebe	Schale			Endosperm			Embryo inkl. Scutellum			Total		
Trockengewicht	0,0208 g			0,2728 g			0,0386 g			0,3322 g		
% des Trockengewichts	6			82			12			100		
% der Nitrat-Asche	4,5			4			91,5			100		
Metall	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Fe	1,9 γ	15 %	90	2,3 γ	18 %	8,5	8,6 γ	67 %	200	12,8 γ	100 %	38
Zn	0,5 γ	5 %	24	1,9 γ	18 %	9,0	8,0 γ	77 %	200	10,4 γ	100 %	31
Mn	0,3 γ	13 %	15	0,5 γ	22 %	1,8	1,5 γ	65 %	39	2,3 γ	100 %	7
Cu	0,19 γ	22 %	10	0,41 γ	48 %	1,5	0,25 γ	30 %	6,5	0,85 γ	100 %	2,6
Co	0,0 γ	0 %	0,0	0,0 γ	0 %	0,0	0,22 γ	100 %	5,7	0,22 γ	100 %	6,6
Total	2,89 γ	10 %	139	5,11 γ	19 %	20,8	18,57 γ	71 %	451,2	26,57 γ	100 %	85,2

I Metallgehalt des Gewebes in γ

II Gehalt in Prozenten der Gesamtmenge des betreffenden Metalles

III Metallgehalt in 10^{-4} % des Trockengewichtes (Mittel aus 20 Körnern)

Verteilung von Fe, Zn, Cu und Co im etiolierten Keimling von Zea Mays L.

Die Resultate sind aus Tabelle 6 ersichtlich. Die Keimlinge waren 10 Tage alt; in diesem Alter hört bei etiolierten Keimlingen das Wachstum auf, Mangelerscheinungen traten ein: Die Wurzeln krümmten sich, und die Primärblätter färbten sich von der Spitze aus braun. Die Keimlinge wuchsen nur im feuchten Raume, die Wurzeln kamen mit dem Wasser nicht in Berührung. Die mittlere Sproßlänge von 20 Keimlingen betrug nur 5,2 ± 0,3 cm und die mittlere Wurzellänge 7,0 ± 0,5 cm. Die Ab-

Tabelle 6

Verteilung der Schwermetalle in den Geweben des etiolierten Keimlings von *Zea Mays* L.

Alter der 20 Keimlinge nach der Quellung: 10 Tage. Sproßlänge: 2 bis 7 cm, Wurzellänge: 5 bis 10 cm

	Schale			Endosperm			Scutellum			Sproß			Wurzel			Total
	Trockengewicht															
	0,0203 g			0,1862 g			0,0305 g			0,0239 g			0,0143 g			0,2752 g
	% des Trockengewichts															
	7			68			11			9			5			100
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
Fe	2,2 γ	18 %	80	1,37 γ	11 %	9,5	3,4 γ	28 %	110	3,35 γ	27 %	140	1,92 γ	16 %	130	12,6 γ
Zn	0,65 γ	6 %	23	1,00 γ	10 %	5,5	3,4 γ	34 %	110	2,75 γ	28 %	120	2,25 γ	22 %	150	10,05 γ
Mn	0,37 γ	16 %	13,5	0,65 γ	28 %	3,5	0,39 γ	17 %	13	0,55 γ	24 %	23	0,35 γ	15 %	25	2,31 γ
Cu	0,12 γ	14 %	5	0,19 γ	23 %	1,0	0,055 γ	6 %	1,8	0,36 γ	43 %	15	0,117 γ	14 %	8	0,84 γ
Co	0,0 γ	—	—	0,0 γ	—	—	0,065 γ	30 %	2,2	0,075 γ	34 %	3	0,070 γ	32 %	5	0,21 γ

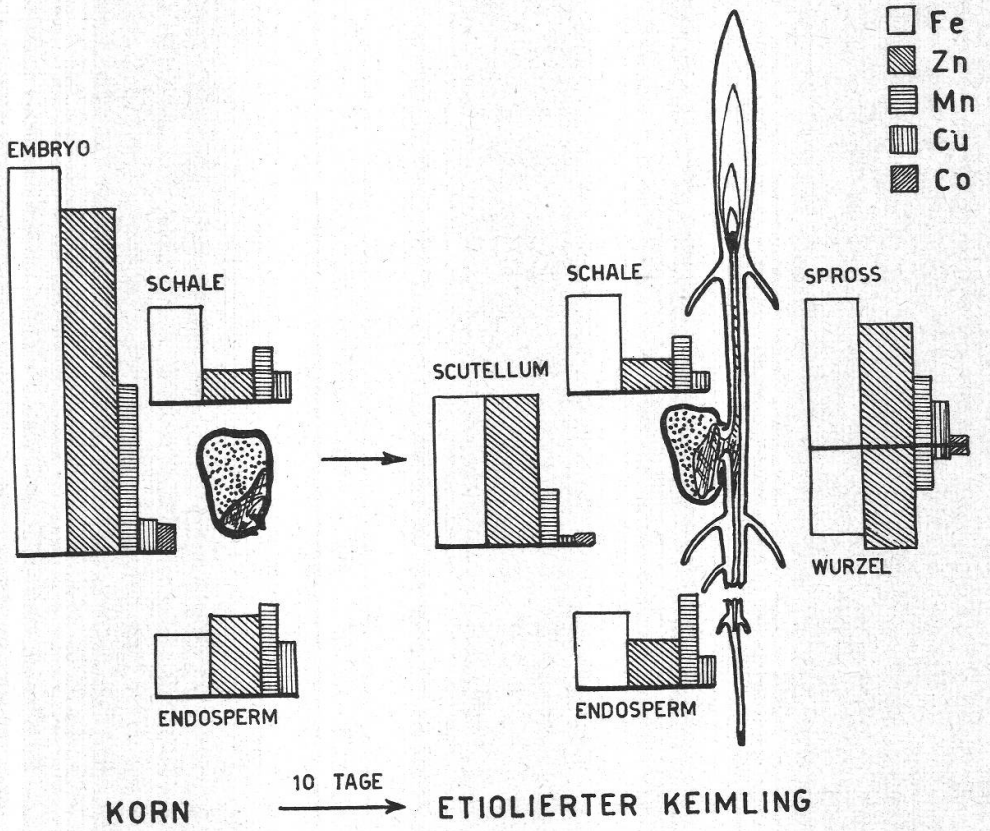
I Metallgehalt des Gewebes in γ

II Gehalt in Prozenten der Gesamtmenge des betreffenden Metalles

III Metallgehalt in 10^{-4} % des Trockengewichtes

nahme des Trockengewichtes gegenüber ungequollenen Körnern betrug 18%.

Bezogen auf das Trockengewicht des entsprechenden Gewebes, sind die Schwermetalle, mit Ausnahme des Kupfers, ziemlich gleichmäßig in Scutellum, Sproß und Wurzel verteilt, wobei das Scutellum die kleineren Konzentrationen aufweist. In der Tabelle 7, S. 138, wird das Gewicht an Trockensubstanz und an Schwermetallen in den betreffenden Geweben der gequollenen Karyopse mit denen des etiolierten Keimlings verglichen. Wenn auch kleine Differenzen in der Bilanz nicht ausgewertet werden dür-



Figur 18

Zea Mays: Schematische Darstellung der Verschiebung der Spurenelemente durch die Keimung

fen, weil die zu vergleichenden Zahlen notgedrungen aus zwei verschiedenen Gruppen von Mais gewonnen werden mußten, so läßt sich doch ersehen, daß das Scutellum bei der Keimung nur 3% seines Trockengewichtes verloren hat, die in ihm enthaltenen Schwermetalle dagegen einen Verlust von 39% bis 66% erlitten; sie sind in den wachsenden Keimling gewandert. Eine Ausnahme macht lediglich das Kupfer, insofern als sein Gehalt im Endosperm beim etiolierten Keimling stark abnimmt und zwar im selben Maße wie dessen Trockengewicht.

Tabelle 7

Verschiebung der Schwermetalle während des Wachstums des etiolierten Keimlings von *Zea Mays* L.

		Schale	Endosperm	Scutellum	Sproß[1]	Wurzel	Total
Trockengewicht	Korn	6 %	82 %	12 %			100 % = 0,3322 g
	Keimling	6 %	56 %	9 %	7 %	4 %	82 % = 0,2752 g
	Bilanz	± 0 %	—26 %	— 3 %	+ 7 %	+ 4 %	– 18 % = –0,0570 g
Fe	Korn	15 %	18 %	67 %			100 % = ca. 12 γ
	Keimling	18 %	11 %	28 %	27 %	16 %	100 % = ca. 12 γ
	Bilanz	+ 3 %	— 7 %	—39 %	+27 %	+16 %	
Zn	Korn	5 %	18 %	77 %			100 % = ca. 10 γ
	Keimling	6 %	10 %	34 %	28 %	22 %	100 % = ca. 10 γ
	Bilanz	+ 1 %	— 8 %	—43 %	+28 %	+22 %	
Mn	Korn	13 %	22 %	65 %			100 % = ca. 2,3 γ
	Keimling	16 %	28 %	17 %	24 %	15 %	100 % = ca. 2,3 γ
	Bilanz	+ 3 %	+ 6 %	—48 %	+24 %	+15 %	
Co	Korn	4 %		96 %			100 % = ca. 0,26 γ
	Keimling	4 %		30 %	34 %	32 %	100 % = ca. 0,26 γ
	Bilanz	±0 %		—66 %	+34 %	+32 %	
Cu	Korn	22 %	48 %	30 %[2]			100 % = ca. 0,85 γ
	Keimling	14 %	28 %	6 %	43 %	14 %	100 % = ca. 0,85 γ
	Bilanz	— 8 %	—25 %	+33 %			

Histochemischer Nachweis der Schwermetalle

Nachdem durch die Analyse festgestellt war, in welchen Organen die Schwermetalle sich hauptsächlich befinden, wurde versucht, sie mittels einer Farbreaktion in Gewebeschnitten genauer zu lokalisieren.

Die Schnitte wurden mit einem Handmikrotom hergestellt und ein Teil von ihnen in ein Gemisch, bestehend aus 3 % Salpetersäure konz. und 95 % Alkohol, gelegt, um eventuelle Metallchelate zu zerstören und damit die freien Metall-Ionen zu erhalten, welche die Ausführung der Farbreaktionen ermöglichen. In diesen Schnitten waren die Gewebe weitgehend zerstört; in der Reaktion auf die Metalle zeigten sie aber keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den unbehandelten.

Wegen des geringen Gehaltes an *Kobalt* im Maiskorn war der histochemische Nachweis selbst mit einem der empfindlichsten Reagenzien, dem Nitroso-R-Salz, unmöglich.

---

[1] Die Werte für Sproß und Wurzel sind im gequollenen Korn nicht einzeln festzustellen; sie sind klein und im Wert für das Scutellum enthalten, was bei der Interpretation der Bilanzwerte zu berücksichtigen ist.

[2] Histochemisch hauptsächlich in den Keimanlagen nachgewiesen.

Der Nachweis von Mangan mit Formaldoxim (S. 109, 126) war unbefriedigend, da die Färbung nicht eindeutig war. Die Schnitte wurden auf verschiedene Weise und mit verschiedenen Mitteln oxydiert, dann wurden sie in NaCN-Lösung gelegt, um die Eisenreaktion zu verhindern, und zuletzt in Ammoniakgas alkalisch gemacht. Durch diese Behandlung wurden die Zellen zerstört und dadurch das Mangan herausgelöst; ferner färbten die Oxydationsmittel die Gewebe gelb, was die Differenzierung vom braun-violetten Mangan-Formoxim erschwert.

Mit Kaliumferricyanid konnte kein *zweiwertiges Eisen* nachgewiesen werden, hingegen ergaben die Reaktionen auf *Zink*, *dreiwertiges Eisen* und *Kupfer* ganz gute Resultate. Der Nachweis erfolgte auf folgende Weise:

Zn: *Dithizon* in wenig 95 %igem Alkohol lösen und mit 5 %igem Na-Citrat verdünnen; mit Ammoniak auf *p*H 8 einstellen, dann die Lösung filtrieren, Schnitte etwa eine halbe Stunde einlegen (s. Vöchting, 1953).

Fe^{+++}: 2 % *Kaliumferrocyanid* in 1 % HCl und 70 % Alkohol. Schnitte für 5 bis 15 Min. in das Reagenz legen.

Cu: *Formazan* (siehe S. 128) in 5 % Na-Citrat, mit Citronensäure auf *p*H 5 bis 6 bringen. Bei diesem *p*H ist die blaue Färbung des Kupferkomplexes stabil, dagegen verblaßt mit der Zeit die rote Farbe des Reagenz. Die Schnitte müssen mindestens 10 Stunden im Reagenz liegen.

Die Reaktion ist spezifisch, da das Zink, das mit Formazan auch eine blaue Färbung gibt, durch das Citrat am Reagieren verhindert wird, wodurch die Reaktion mit Cu deutlicher wird.

Die Ergebnisse der Farbreaktionen deckten sich mit denen der Analysen.

Zink wurde in den embryonalen Geweben und in der Aleuronschicht gefunden (Vöchting, 1953). Die stärkste Färbung zeigt sich im basalen Teil der Primärblätter, im basalen Teil des Wurzelzentralzylinders und in den Spitzen der Wurzelhaare.

Beim *Eisen* ist die Verteilung ähnlich wie beim Zink. Die stärkste Färbung findet sich in jenem Teil des Scutellums, der an das Endosperm angrenzt, ferner im Sproßvegetationspunkt, in der Wurzelspitze, in den Wurzelanlagen und in den Spitzen der Wurzelhaare. Schwächer ist die Färbung im Zentralzylinder und in den Primärblättern.

Die histochemische Verteilung des *Kupfers* im Korn ist eindeutig anders als die der anderen Metalle. Das Scutellum ist praktisch farblos, hingegen sind die Anlagen in Sproß und Wurzel stark blau gefärbt. Im Unterschied zu den anderen Metallen ist hier auch das Endosperm gefärbt, besonders der an das Scutellum angrenzende Teil des Gewebes. Im Maiskeimling ist die Verteilung des Kupfers ähnlich wie die des Eisens.

Diskussion

Außer den für die Ernährung von *Zea Mays* als notwendig erkannten Schwermetallen (Fe, Mn, Zn, Cu) wurde im Korn auch noch *Kobalt* gefunden, allerdings in sehr kleinen Mengen. Bis jetzt hat sich Kobalt nur für gewisse heterotrophe Pflanzen als unentbehrlich erwiesen (Burström, 1955); da aber der Keimling bis zur beginnenden Photosynthese heterotroph lebt, wäre eine entsprechende Bedeutung wohl denkbar.

Umgekehrt liegt der Fall bei *Molybdän*, es wurde im Maiskorn nicht gefunden; Vöchting (1953) erhielt in Maiskulturen durch Molybdänzusatz keine Förderung. Dagegen fand Bertrand (1939) in blühenden Maispflanzen beträchtliche Molybdänmengen (0,12 mg/kg Frischgewicht, 1 mg/kg Trockengewicht, 10 mg/kg Asche).

Interessant ist, daß schon bei der Bildung der Karyopsen die Verteilung der Spurenelemente auf die einzelnen Organe resp. Gewebe ungleichmäßig erfolgt, was auf spezifische Affinitäten einzelner Gewebe zu den betreffenden Spurenelementen hinweist.

Bei der Keimung findet eine Neuverteilung der Spurenelemente statt, hauptsächlich aus Endosperm resp. Scutellum nach den Orten des Wachstums und der Zellbildung in Sproß und Wurzel. Es muß also mindestens ein Teil der Spurenelemente in den erstgenannten Geweben entweder frei verfügbar oder von den Strukturen der Fermentkomplexe leicht ablösbar sein. Endosperm und Scutellum benötigen bei der Mobilisation der Reservestoffe offenbar nur einen gewissen Teil der Spurenelemente, der wohl strukturell gebunden ist, der Rest kann mobilisiert und nach den Wachstumszonen verschoben werden, wo er beim Aufbau des neuen Protoplasmas und damit der Fermentsysteme mitwirkt und sich auch an den Stoffwechselvorgängen, z. B. jenen des Stickstoffs (Nicholas, 1957; Erkama, 1947), beteiligt. Die Spurenelemente greifen aber auch in den Stoffwechsel der Wuchshormone ein, denn die Dekarboxylierung und Oxydation der Indolylessigsäure wird durch einen Mangankomplex katalysiert (Maclachlan und Waygood, 1956), wie überhaupt das Mangan bei den allgemeinen enzymatischen Dekarboxylierungen und Hydrolysen als predominantes Metall beteiligt ist (McElroy und Nason, 1954).

Daß das Kupfer sich dort vorfindet, wo die Mitochondrien in das Endosperm ausgewandert sind und beim Abbau der Stärke mitwirken (Horning und Petrie, 1928), deutet auf eine Rolle des Kupfers im enzymatischen System der Amylase oder überhaupt im Kohlehydratabbau.

Ist die Keimung fortgeschritten und setzt die Photosynthese ein, so reichen offenbar die autochthonen Spurenelemente für den intensivierten Stoffwechsel und das entsprechende Wachstum nicht mehr aus, und es setzt die Aufnahme von Spurenelementen aus der Bodenlösung ein (s. a. Vöchting, 1953).

Zusammenfassung

Spurenelemente in Karyopsen von *Zea Mays* L. wurden qualitativ und quantitativ bestimmt; die quantitative Verschiebung dieser Spurenelemente in den etiolierten Teilen der Keimpflanze wurde untersucht.

1. Die für die Aufbereitung benötigten Elektrolytlösungen wurden in Kolonnen von Ionenaustauscherharzen von den Spurenelementen befreit.
2. In einer speziellen Apparatur wurde das Pflanzenmaterial mit Salpetersäure verascht; diese Asche ist in verdünnten Säuren vollständig löslich.
3. Es wurde eine spezielle Absorptionskolonne konstruiert, bei der unter Druck gearbeitet wird und in der die Trennung der in Komplexverbindungen übergeführten Spurenelemente durch fraktionierte Elution stattfindet.
4. Durch Adsorption der Rhodanidmetall-Komplexe an Anionenaustauscherharz wurden die Schwermetalle von den Anionen und von den Alkali- und Erdalkalimetallen getrennt.
5. Durch Elution mit verdünnter Salzsäure wurde das Mangan von den übrigen Metallen quantitativ getrennt.
6. Durch Adsorption der Salzsäurekomplexe an einem Anionenaustauscherharz und deren fraktionierte Elution wurden die übrigen Metalle voneinander getrennt.
7. Die Bestimmung des Mangans mittels Formaldoxim wurde ausgearbeitet und die Methode dadurch verbessert, daß das Mangan zuerst zu Mn^{+7} oxydiert wird.
8. Es wurde eine spektrophotometrische Kupferbestimmung mittels einer Formazanverbindung ausgearbeitet.
9. Da die Rhodanidkomplexe der Schwermetalle, mit Ausnahme des Mangans, eine ausgesprochene, große Affinität zu Austauscherharz besitzen, so kann diese Eigenschaft vorteilhaft zur Abtrennung des Mangans benützt werden.
   Dagegen ist die Trennung der Schwermetalle durch Adsorption ihrer Chloridkomplexe nur mit größter Vorsicht und beschränkt anwendbar, da die Elutionskonstanten der einzelnen Metalle unter sich nur kleine Unterschiede aufweisen; daher spielen die anderen Faktoren, wie Elementkonzentration, Durchflußgeschwindigkeit, Form der Säule usw., eine sehr maßgebende Rolle und müssen besonders sorgfältig berücksichtigt werden.
10. Die qualitative chromatographische Analyse von Maiskaryopsen wurde ausgeführt und dabei folgende Metalle gefunden: Na, K, Mg, Ca, Al, Co, Cu, Mn, Fe und Zn; Nachweise von Li, Ni und Mo verliefen negativ.
11. Die quantitative Analyse der Spurenelemente Co, Cu, Fe, Mn und Zn in der Maiskaryopse wurde ausgeführt. Die Mengenverhältnisse sind:

$$Zn:Fe:Mn:Cu:Co = 50:50:10:4:1,$$

wobei die Zn-Menge etwa 0,003 % des Trockengewichtes beträgt.

12. Die Verteilung dieser Elemente in den einzelnen Teilen der Maiskaryopse wurde durch quantitative Analyse bestimmt. Mit Ausnahme des Kupfers befindet sich die Hauptmenge der Metalle im Embryo (inkl. Scutellum); das Kupfer findet sich im Endosperm, ferner im Embryo nur in Plumula und Radikula.

13. Die Verteilung dieser Elemente auf einzelne Organe ausgekeimter Maiskörner wurde durch quantitative Analyse bestimmt.
Dabei wurde gefunden, daß $^2/_3$ der gespeicherten Spurenelemente in die wachsenden Organe Sproß und Wurzel wandern, hauptsächlich in den Sproß; $^4/_7$ des gewanderten Eisens, Zinks und Mangans, $^2/_3$ des Kupfers und ein wenig mehr als die Hälfte des Kobalts finden sich dann im Sproß.

14. Es wurde ein histochemischer Nachweis von Zink mit Dithizon, von Eisen mit Kaliumferrocyanid und von Kupfer mit einer Formazanverbindung ausgeführt und festgestellt, daß die Metalle sich in der Hauptsache in der meristematischen Region von Sproß und Wurzeln ansammeln.

15. Molybdän scheint kein «notwendiges» Element für das Wachstum junger Maispflanzen zu sein, da es in ihnen nicht in meßbarer Menge angetroffen wurde.

16. Das Scutellum liefert über 90 % der Gesamtasche; dies deutet auf eine Funktion als Speicherorgan der Mineralnährstoffe.

17. Beim Auswachsen des Maiskornes verschieben sich die Spurenelemente (mit Ausnahme des Kupfers) aus dem Scutellum nach Sproß und Wurzel. Nachdem zwischen diesen drei Organen das Gleichgewicht im Gehalt an Spurenelementen (pro Organgewicht) hergestellt worden ist, wächst die etiolierte Keimpflanze nicht mehr weiter und zeigt die ersten Mangelerscheinungen. Dies geschieht nach ca. 10 Tagen; von da ab muß offenbar die Keimpflanze zusätzlich Spurenelemente aus dem sie umgebenden Substrat aufnehmen.

18. Da die Keimpflanze nicht weiter wächst, obwohl dem Trockengewicht nach nur 26 % des Endosperms und nur 3 % des Scutellums verbraucht worden sind, ist anzunehmen, daß die weitere Mobilisierung der Reservestoffe aus Mangel an Mineralstoffen aufhört; ob dabei die Nähr-Ionen oder die Spurenelemente die größere Rolle spielen, wäre noch festzustellen.

19. Der signifikante Unterschied in der Verteilung des Kupfers gegenüber den anderen Spurenelementen auf die verschiedenen Organe läßt auf eine besondere Aufgabe desselben im Metabolismus schließen; sie wurde aber nicht weiter untersucht.

Die vorliegende Arbeit wurde im *Botanischen Institut* der *Universität Basel* auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Geiger-Huber ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. M. Geiger-Huber herzlich danken, daß er mir die Mittel des Institutes in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt hat.

Ebenfalls danke ich Frl. B. Brunner für die daktylographische Arbeit am Manuskript.

Zitierte Literatur

Azcona, J. M., Ruiz, A. S., y Guelbenzu, M. D., 1949: Oligoelementos en semillas de «Graminaceas». An. Fis. Quim. **45**, 919-934.

Bent, H.E., and French, C.L., 1941: The structure of ferric thiocyanate and its dissociation in aqueous solution. J. Am. Chem. Soc. **63**, 568–574.

Bertrand, D., 1939: Sur la diffusion du molybdène chez les végétaux. C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 2024–2026.

Bertrand, G., et Mokragnatz, M., 1930: Répartition du nickel et du cobalt dans les plantes. C. R. Acad. Sci. Paris **190**, 21–25.

— et Silberstein, L., 1953: Sur la teneur des graines en manganèse. C. R. Acad. Sci. Paris **237**, 481–482.

Bortels, H., 1927: Über die Bedeutung von Eisen, Zink und Kupfer für Mikroorganismen. Biochem. Zs. **182**, 301–358.

Brenner, C., 1919: Beiträge zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt. Diss. ETH Zürich.

Brinck, N.G., and Folkers, K., 1949: Vitamin B_{12}. VI. 5,6-Dimethylbenzimidazole a degradation product of Vitamin B_{12}. J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949–1951.

Burlet, E., 1940: Über die pflanzliche Organkultur und ihre Anwendung bei physiologischen Untersuchungen. Ber. Schw. Bot. Ges. **50**, 519–544 (Diss. Basel).

Burström, H., 1951: Mineralstoffwechsel. Fort. Bot. **13**, 250–268.

Cassidy, H. C., 1951: Adsorption and Chromatography. Inter. Publ., Ind., N. Y.

Cowling, H., and Miller, E. J., 1941: Determination of small amounts of zinc in plant materials. Ind. Ing. Chem. **13**, 145–149.

Edelbacher, S., und Leuthardt, F., 1954: Lehrbuch der physiologischen Chemie. W. de Gruyter, Berlin.

Erkama, J., 1947: Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen. Ann. Acad. Fen. A II Chem. **25**, 1–105.

Gollmick, F., 1936: Der Einfluß von Zink, Eisen, Kupfer und deren Kombination auf das Wachstum von *Aspergillus niger*. Cb. Bakt. II. Abt. **93**, 421–442.

Griessbach, R., 1954: Selektive Wirkungen der Ionenaustauscher. Ang. Chem. **66**, 17–27.

Heyrovsky, J., 1941: Polarographie. Wien.

— 1948: Polarographisches Praktikum. Berlin.

Hofmann, K. H., und Erhard, U., 1913. Innerkomplexe Metallsalze der Oxalsäure-Derivate und des Triform-oxim. Ber. Dt. Chem. Ges. **46**, II, 1457–1466.

Horning, E. S., and Petrie, H. K., 1928: The enzymatic function of mitochondria in the germination of cereals. Proc. R. Soc. **102**, B, 188–205.

Jentzsch, D., und Frotscher, I., 1955: Adsorptionsverhalten von Elementen an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung. II. Zs. Anal. Chem. **144**, 17–25.

— und Pawlik, I., 1955: Die Elutionskonstante verschiedener Elemente in salzsaurer Lösung. III. Zs. Anal. Chem. **146**, 88–102.

Johnson, C. M., and Arkley, T. H., 1954: Determination of molybdenum in plant tissue. Anal. Chem. **26**, 572–574.

Klement, C., 1952: Trennung des Molybdäns von Schwermetallen mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. Zs. Anal. Chem. **136**, 17–25.

Kolthoff, J. M., and Lingane, J.J., 1941: Polarography. N.Y.

Kraus, K. H., and Moore, G. H., 1953: Anion exchange studies, VI. The divalent transition elements manganese to zinc in hydrochloric acid solutions. J. Am. Chem. Soc. **75**, 1460–1462.

Kunin, R., and McGarvey, F. X., 1954: Ion exchange. Anal. Chem. **26**, 104–109.

Maclachlan, G. A., and Waygood, E. R., 1956: Catalyses of indoleacetic acid oxidation by manganic ions. Physiol. Plantarum **9**, 321–330.

Mazé, P., 1915: Détermination des éléments minéraux nécessaires au développement du maïs. C. R. Acad. Sci. Paris **160**, 211–214.

McElroy, W. D., and Nason, A., 1954: Mechanism of micronutrient elements in enzyme systems. Ann. Rev. Pl. Physiol. **5**, 1–30.

Meder, H., 1952: Über die Bedingungen der Bildung von Fumarsäure als Endprodukt des Stoffwechsels bei *Rhizopus*-Arten. Ber. Schw. Bot. Ges. **62**, 164–204 (Diss. Basel).

Meites, L., 1951: Cell for rapid polarographic analyses. Anal. Chem. **23**, 1194.

— 1955: Purification of supporting electrolytes for polarographic trace analyses by controlled potential electrolyses at mercury cathode. Anal. Chem. **27**, 416–417.

Moore, G. E., and Kraus, K. H., 1950: Adsorption of iron by anion exchange resins from hydrochloric acid solutions. J. Am. Chem. Soc. **72**, 5792–5793.

— 1952: Anion-exchange studies. IV. Co and Ni in HCl solutions. J. Am. Chem. Soc. **74**, 843–844.

Nicholas, D.J.D., 1957: The function of trace metals in the nitrogen metabolism of plants. Ann. Bot. N.S. **21**, 587–598.

Piper, C. S., 1947: Soil and plant analyses. Univ. Adelaide.

Pirson, A., 1955: Functional aspects in mineral nutrition of green plants. Ann. Rev. Pl. Physiol. **6**, 71–114.

Roberg, M., 1931: Weitere Untersuchungen über die Bedeutung des Zinkes für Aspergillus niger. Cb. Bakt. II. Abt. **84**, 196–230.

Sakamura, T., 1936: Über einige für die Kultur von Aspergillen notwendige Schwermetalle und das Befreiungsverfahren der Nährlösung von ihren Spuren. J. Fac. Sci. Hokkaido, Imp. Un., Ser. V, **4**, 99–116.

Samuelson, O., 1952: Ion exchange in analytical chemistry. Almquist & Viksell, Stockholm. J. Wiley & Sons inc., N. Y.

— 1953: Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. XXV. Zs. Elektrochem. **57**, 207–213.

— 1955: Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. XXVIII. Zs. Anal. Chem. **144**, 323.

Sandell, E.B., 1944: Colorimetric determination of traces of metals. Inter. Publ. Inc. N.Y.

Seiler, H., Sorkin, E., und Erlenmeyer, H., 1952: Qualitative und quantitative Bestimmungen papierchromatographisch getrennter Metall-Ionen. Helv. Chim. Acta **35**, 120–128.

Seiler, L., 1951: Über das Wurzelwachstum und eine Methode zur quantitativen Untersuchung des Einflusses von Wuchsstoffen. Ber. Schw. Bot. Ges. **61**, 622–663 (Diss. Basel).

Sideris, C. P., 1937: Colorimetric microdetermination of manganese. Improvement of formaldoxime colorimetric method for manganese. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 445.

— 1940: — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 307.

Smith, L. E., 1948: Presence of cobalt in the anti-pernicious anaemia factor. Nature **162**, 144–145.

Steinberg, R. A., 1936: Some effects of the heavy metals essential for the nutrition of *Aspergillus niger* upon its growth. Am. J. Bot. **23**, 227–231.

Vöchting, A., 1953: Über die Zinkaufnahme von *Zea Mays* L. und *Aspergillus niger* v. Thiegh. in Einzelkultur und in Mischkultur. Ber. Schw. Bot. Ges. **63**, 103–162 (Diss. Basel).