

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Band:** 62 (1971)  
**Heft:** 1

**Artikel:** Molybdän als Spurenelement in unserer Ernährung. 2. Mitteilung, Bestimmung von geringen Molybdänmengen in Gesteinen, Böden, Gewässern, biologischem Material und Lebensmitteln  
**Autor:** Wenger, R. / Högl, O.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983565>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 06.10.2024

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 28.— per Jahrgang (Ausland Fr. 33.—)      Preis einzelner Hefte Fr. 7.50 (Ausland Fr. 9.—)  
Suisse fr. 28.— par année étranger fr. 33.—      Prix des fascicules fr. 7.50 (étranger fr. 9.—)

---

Band — Vol. 62

1971

Heft — Fasc. 1

---

## Molybdän als Spurenelement in unserer Ernährung

*R. Wenger und O. Högl*

Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern\*

### 2. Mitteilung

#### **Bestimmung von geringen Molybdänmengen in Gesteinen, Böden, Gewässern, biologischem Material und Lebensmitteln**

##### **A. Uebersicht über die Methoden zur Molybdänbestimmung**

In einer 1. Mitteilung wurde einleitend kurz über die physiologische Bedeutung des Molybdäns in der Ernährung von Pflanzen, Tieren und Menschen berichtet (*Wenger und Högl, 1968, siehe auch Dissertation Wenger, 1968*). Der Hauptteil der Arbeit war den Ergebnissen der Bestimmung von Molybdänspuren in anorganischen Materialien (Gesteinen, Böden und Gewässern) gewidmet.

Die vorliegende 2. Mitteilung befaßt sich mit den *Methoden der Molybdänbestimmung* und insbesondere mit solchen, die es gestatten, sehr geringe Mengen, Mikrogramm per kg Substanz, zu bestimmen. Bevor jedoch auf diese eingetreten

\* Die Arbeit wurde durch Zuwendungen aus dem schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

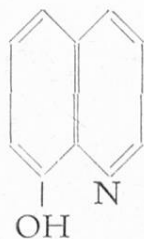
wird, erscheint es zweckmäßig, sich kurz über die Analytik der Molybdänverbindungen allgemein Rechenschaft zu geben.

a) Für größere Mengen eignen sich gravimetrische Methoden. So kann aus sauren Molybdän(VI)-Lösungen dieses Element mit Schwefelwasserstoff als Molybdäntrisulfid gefällt und durch Glühen in Molybdäntrioxid übergeführt werden.

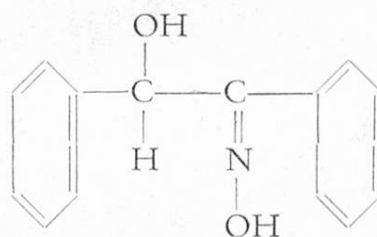
Die Schwerlöslichkeit der Verbindungen Bleimolybdat ( $\text{PbMoO}_4$ ), Bariummolybdat ( $\text{BaMoO}_4$ ) und Silbermolybdat ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ) genügt ebenfalls für gravimetrische Bestimmungen.

Von den neueren gravimetrischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns gelten als die bekanntesten die Fällungsmethoden mit 8-Hydroxychinolin (Balanescu 1930) und mit  $\alpha$ -Benzoinoxim, bei welchem Molybdän (VI) aus essigsaurer Lösung nach Zugabe einer alkoholischen Lösung der genannten Reagenzien quantitativ in der Form der entsprechenden organischen Metallkomplexe ausfällt.

8-Hydroxychinolin  
 $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$

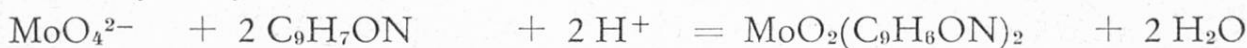


$\alpha$ -Benzoinoxim  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$

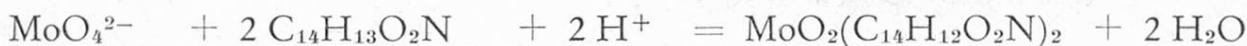


Es ergeben sich folgende *Reaktionsgleichungen*:

mit 8-Hydroxychinolin



mit  $\alpha$ -Benzoinoxim



b) Die Fällung als Bleimolybdat (siehe oben) kann titrimetrisch ausgewertet werden, wobei eine Molybdän(VI)-Lösung mit einer Blei(II)-nitratlösung versetzt wird. Der Endpunkt der Titration kann mit einem Indikator oder mit einer potentiometrischen, amperometrischen oder konduktometrischen Methode festgestellt werden.

c) Für die mikroanalytische Bestimmung des Molybdäns eignen sich, je nach Anwendungsgebiet, folgende Methoden:

Emissions-Spektroskopie, Photometrie, Atomabsorption, Polarographie, Neutronen-Aktivierungsanalyse und mikrobiologische Methoden. Ausführliche An-

gaben finden sich im Buch «Analytical Chemistry of Molybdenum» (Busev, 1964). Von dieser Auswahl sind bis heute noch (in absehbarer Zeit scheint die Atomabsorptionsphotometrie der Photometrie gefärbter Komplexe ebenbürtig zu werden) für die Bestimmung von Molybdänsuren die rein photometrischen Methoden nicht nur am einfachsten und schnellsten in der Ausführung, sondern, nach Untersuchungen von Nichols und Rogers (1944) auch genauer als die spektrographischen und polarographischen.

Für den in unseren Untersuchungen auftretenden Bestimmungsbereich von etwa 1—10 Mikrogramm( $\mu\text{g}$ ) Molybdän kommen vorläufig nur photometrische Methoden, basierend auf farbigen Molybdän-Verbindungen, in Frage.

Von den anderen Methoden ist die spektrographische mit einer Nachweisgrenze von 1 ppm Mo und einer charakteristischen Molybdänlinie von 3170,3 Å zur Ueberprüfung der Größenordnung der vorhandenen Molybdänmenge gut geeignet.

Die gebräuchlichsten photometrischen Methoden für die mikroanalytische Bestimmung des Molybdäns sind die Thiocyanat- und die Dithiolmethode.

Bei der Thiocyanat-Methode wird der gelb-orange gefärbte Molybdän-Thiocyanatkomplex nach vorangegangener Reduktion mit Zinn(II)chloridlösung (zur Ueberführung von Fe[III] in Fe[II]) mit einem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt (Braun 1863).

Die Dithiol-Methode wurde in neuerer Zeit entwickelt (Hamence 1940). Dithiol (4-methyl-1,2-dimercaptobenzol) bildet mit Molybdän(VI)verbindungen einen grünen Komplex, der ebenfalls mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden kann.

Das Dithiol-Verfahren hat eine zunehmende Bedeutung erhalten, da die früher viel verwendete Thiocyanatmethode weniger empfindlich ist (Lüders und Hüser, 1954; Scharrer und Höfner, 1959; Gupta und McKay, 1965). Dem Verfahren mit Thiocyanat haften durch den Einfluß von Begleitelementen auch Fehler an, die stets zu hohe Molybdängehalte ergeben. Vor allem ist die Anwesenheit von Eisen infolge der Bildung von rot gefärbtem Eisen(III)thiocyanat von Bedeutung. In mehreren Arbeiten wird darauf hingewiesen und versucht, den hierdurch entstandenen Fehler zu eliminieren (Barshad, 1948; Crouthamel, 1954; Johnson und Arkley, 1954; Baron, 1955; Scharrer und Eberhardt, 1956). Bei kleinen Molybdänwerten kann der Fehler gegenüber dem Dithiolverfahren beträchtlich sein.

Im Einklang mit den Beobachtungen der oben genannten Autoren ergab die Thiocyanatmethode auch nach unseren Messungen mehr Störungen.

Bei der Gegenüberstellung der beiden Methoden sprechen die gefundenen Werte für relative Standardabweichung, Nachweisgrenze und Empfindlichkeit eindeutig zugunsten der Dithiolmethode (siehe Tabelle 5). Die Thiocyanatmethode wurde von uns darum nur noch zu Kontrollbestimmungen von biologischem Material verwendet. Der Nachteil der Dithiolmethode ist einzig darin zu erblicken, daß für ihre Ausführung mehr Zeit aufgewendet werden muß. Je nach den Genauigkeitsanforderungen der Molybdänbestimmungen muß daher der Analytiker



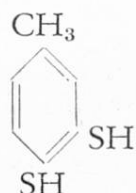
entscheiden, ob ihm infolge Zeitersparnis mit der Thiocyanatmethode weniger genaue Resultate genügen.

Trotz der erwähnten Vorteile wurde das Dithiolverfahren von früheren Autoren vorerst nur bei der Molybdänbestimmung in Pflanzenmaterial verwendet. Der Grund hierfür lag auch bei der Dithiolmethode in der störenden Beeinflussung durch andere Elemente, namentlich durch größere Mengen Eisen. Daher muß Molybdän vor der Reaktion mit Dithiol mit einem Ionentausch- oder Extraktionsverfahren von störenden Elementen abgetrennt werden. In unseren Versuchen hat sich die Extraktion mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform am besten bewährt, wobei auch leicht eine Anreicherung der meist minimen Molybdänmengen erreicht werden kann.

## B. Die Dithiolmethode

### 1. Allgemeines

Molybdän (VI) bildet mit Dithiol (Toluol-3,4-Dithiol; 4-Methyl-1,2-dimercaptobenzol)



in salz- oder schwefelsaurer Lösung einen wenig löslichen, grünen Molybdän-Dithiolkomplex, der in organischen Lösungsmitteln, wie Butylacetat oder Isoamylacetat ebenfalls mit grüner Farbe löslich ist.

*Bickford* (1948) hat versucht, die Struktur des Komplexes zu formulieren, was jedoch nicht auf Grund eingehender Untersuchungen geschah. *Busev* (1964) äußerte sich dahingehend, daß Molybdate ( $\text{Mo}[\text{VI}]$ ) in saurer Lösung mit Dithiol vermutlich zunächst zu Molybdän(V)verbindungen reduziert werden, die hierauf mit einem Ueberschuß von Dithiol den grünen Komplex bilden. Die Reaktion verlaufe quantitativ. Ausführliche Arbeiten über die Dithiolmethode wurden von *Piper* und *Beckwith* (1948), *Allen* und *Hamilton* (1952) und *Clark* und *Axley* (1955) durchgeführt. Auch *Busev* (1964) befaßt sich eingehend damit. *Butcher* und *Mitchell* (1967) versuchten, die Struktur des Komplexes zu klären.

Dennoch besteht, soweit wir dies der Literatur entnehmen konnten, keine allgemein anwendbare Methode für die Bestimmung des Molybdäns in anorganischem (Gesteine, Böden, Wässer) oder biologischem Material. Die Methoden sind entweder für die photometrische Bestimmung des Molybdäns in Gesteinen und Böden (*Clark* und *Axley*, 1955; *Jeffrey*, 1956) zugeschnitten, oder für biologisches Material (*Piper* und *Beckwith*, 1948; *Scharrer* und *Eberhardt*, 1956; *Kiermeier* und *Capellari*, 1958; *Scharrer* und *Höfner*, 1959; *Sandell*, 1959; *Schaumlöffel*, 1960; *Oelschläger*, 1962).

Ein Ziel unserer Arbeit war deshalb die Entwicklung einer generellen Vorschrift für die Bestimmung kleinster Mengen Molybdän in den Objekten, die in

der einen oder anderen Art die menschliche Ernährung beeinflussen können. Die Gesteine und Böden geben das Molybdän an die daraus entspringenden Gewässer ab. Diese letzteren wirken als Bodenlösung auf die angebauten Pflanzen, welche ihrerseits entweder als Lebensmittel dienen oder die weidenden Tiere beeinflussen, die ebenfalls der Ernährung zugeführt werden können.

Zu diesem Zweck müssen die genannten Materialien durch eine entsprechende Vorbehandlung in Analysenlösungen mit ungefähr gleichen Vorbedingungen übergeführt werden. Gesteine und Böden werden entweder durch Flußsäure oder durch alkalische Schmelze aufgeschlossen, das biologische Material wird naß mineralisiert oder verascht.

## 2. Reaktionsbedingungen

Wie schon oben erwähnt, verläuft die Bildung des grünen Molybdän-Dithiol-Komplexes quantitativ. Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt im Bereich von 0,02 bis 10  $\mu\text{g Mo}/5\text{ml Isoamylacetat}$ . Die Wartezeiten von der Versetzung der Analysenlösung mit Dithiol bis zur Extraktion des Molybdän-Dithiolkomplexes sind mit 10—30 Minuten angegeben. Eine Wartezeit von 10 Minuten erwies sich für unsere Bestimmungen als genügend. Der Molybdän-Dithiolkomplex wird aus 3,9—12 n Salzsäure- bzw. 1,8—14 n Schwefelsäurelösungen mit Isoamylacetat quantitativ extrahiert.

Obwohl Eisen(III)verbindungen in größerer Menge die Molybdän-Dithiol-Reaktion empfindlich stören, ist eine Eisen(II)zugabe zur Extraktionslösung notwendig. Sie bewirkt in einem weiteren Bereich der Säurekonzentrationen eine maximale Bildung des Komplexes und eine Erhöhung der Farbintensität. Wahrscheinlich tritt auch eine Stabilisierung des Molybdän-Dithiolkomplexes ein. Eigene Versuche mit Eisen(II)zugaben bestätigen die erwähnten Eigenschaften. Ob aber das Eisen(II) in den Molybdän-Dithiolkomplex eingebaut wird oder ob es eine katalytische Funktion ausübt, ist unseres Wissens bis heute ungeklärt. Selbstverständlich sind die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß keine größeren Mengen Fe(III) entstehen.

Ueber die begrenzte Haltbarkeit von Dithiollösungen findet man in der Literatur unterschiedliche Angaben, Teilweise wird die Lösung täglich frisch hergestellt; nach anderen Arbeiten ist sie bei Aufbewahrung im Kühlschrank bis ca. 3 Monate haltbar (*Schaumlöffel*, 1960). Als besonders störend erweist sich die große Empfindlichkeit des Dithiols gegenüber Oxydationsmitteln. Man setzt deshalb der Reagenslösung häufig Thioglykolsäure zu.

## 3. Abtrennung störender Elemente

Da außer Molybdän noch andere Elemente (Sn, Pb, Cu, Bi, Fe(III), W, Rh, Ag, Ti, Pt) mit Dithiol reagieren, sollte Molybdän von diesen abgetrennt werden. An Trennungsmethoden sind Ionenaustausch- und Extraktionsverfahren bekannt. Im neutralen bis leicht sauren Milieu liegt Molybdän als Molybdation im sechswertigen Zustand vor und wird von den Kationen mit Kationen- oder Anionen-

austauschern abgetrennt (*Scharrer* und *Höfner*, 1959; *Hunter* und *Coleman*, 1961). Diese Trennung mit Ionenaustauschern bestätigt *Scholl* (1962) nicht voll, da das Molybdän(VI) im Austauscher z. T. in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt und dann als Kation festgelegt wird. Besser geeignet erscheinen die Extraktionsverfahren. Molybdän kann z. B. als Molybdän-Chlorokomplex im stark salzsauren Milieu mit Diäthyläther oder Methylisobutylketon extrahiert werden (*Koch*, 1964). Einfacher in der Ausführung und deshalb wohl auch mehr verwendet werden die beiden Extraktionsverfahren mit Cupferron/Chloroform (*Piper* und *Beckwith*, 1948; *Allen* und *Hamilton*, 1952; *Schaumlöffel*, 1960) und mit  $\alpha$ -Benzoinoxim-Chloroform (*Jones*, 1954; *Jeffery*, 1956; *Scharrer* und *Eberhardt*, 1956; *Oelschläger*, 1962). Mit diesen Extraktionsverfahren wird nicht nur eine Abtrennung des Molybdäns von anderen Elementen erreicht; es kann auch eine Anreicherung desselben erfolgen.

Cupferron bildet mit Molybdän einen Komplex, welcher mit Chloroform aus saurer Lösung extrahiert wird. Daneben werden aber Eisen, Kupfer, Wolfram und Zinn mitextrahiert. Die wässrige Cupferronlösung muß vor Gebrauch immer frisch hergestellt werden.

$\alpha$ -Benzoinoxim bildet mit Molybdän ebenfalls einen Komplex (siehe Seite 2), der nach *Oelschläger* (1962) und eigenen Versuchen mit Chloroform selbst aus ziemlich verdünnter mineralsaurer Lösung (bis 100 ml und Säurekonzentration zwischen 0,05—3 n) quantitativ isoliert wird. Die Abtrennung des Molybdäns erfolgt dabei nahezu selektiv. Von den Begleitelementen fallen lediglich Wolfram, Chrom und Vanadin in Form unlöslicher Verbindungen aus, wobei nur der Wolfram- $\alpha$ -Benzoinoximkomplex mit Chloroform mitextrahiert wird. Gleichwohl stört Wolfram die photometrische Molybdän-Dithiolbestimmung nicht, da es nach *Piper* und *Beckwith* (1948), *Allen* und *Hamilton* (1952) und eigenen Versuchen aus kalten 1,8—14 n Schwefelsäurelösungen nicht extrahiert wird. Kupfer wird nur bei höheren pH-Werten extrahiert (*Skewes*, 1959). Bei Anwesenheit von Fluoridionen entstehen Molybdän-Fluorokomplexe, so daß sich die Isolierung des Molybdäns mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform nicht mehr quantitativ vollzieht (*Busev*, 1964). Bei unseren Untersuchungen war jedoch Fluor immer in so geringer Menge anwesend, daß keine Störung eintrat. Die alkoholische  $\alpha$ -Benzoinoximlösung muß vor Gebrauch nicht immer frisch hergestellt werden.

Nach den erwähnten Tatsachen scheint somit das  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform- dem Cupferron/Chloroform-Extraktionsverfahren überlegen zu sein, nicht nur in bezug auf Selektivität, sondern auch auf Größe des pH-Bereiches für die Extraktion und auf Haltbarkeit der Fällungs-Reagenslösung. Die salz- und schwefelsauren Analysenlösungen von den Vorbehandlungen der Untersuchungssubstanzen sind geeignet für die Extraktion des Molybdäns mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform. Nach der Extraktion des Molybdän- $\alpha$ -Benzoinoximkomplexes mit Chloroform muß dieser mit einem konzentrierten Säuregemisch zerstört werden, um das Molybdän(VI) für die Bindung an das Dithiol frei zu machen. Dazu ließ sich analog die Vorschrift der Mineralisation des Molybdän-Cupferronkomplexes mit konzentrierter Schwefel- und Perchlorsäure im Kjehldahlkolben verwenden (*Piper* und



Beckwith, 1948). Zu der nach der Mineralisation erhaltenen verdünnten Schwefelsäurelösung wird Dithiol- und Eisen(II)-Lösung hinzugefügt, und die folgenden Operationen vollziehen sich nach den bereits zitierten Ausführungen.

#### 4. Aufschlußmethoden für Gesteine, Böden, biologisches Material und Lebensmittel für die Dithiolmethode

Vor der Molybdänbestimmung mit Hilfe der Dithiolmethode werden Gesteine und Böden entweder mit Flußsäure (Schaumlöffel, 1962; Bradford, 1965) oder mit einer Natriumkarbonatschmelze (Robinson, 1948; Clark und Axley, 1955, Jakob 1952) aufgeschlossen und biologisches Material sowie Lebensmittel auf trockenem Wege (Kiermeier und Capellari, 1958; Sandell, 1959, Oelschläger, 1962; Scholl, 1962; Healy und McCabe, 1965) oder mit einem Säuregemisch von konzentrierter Schwefel-, Perchlor- und Salpetersäure (Piper und Beckwith, 1948; Jones, 1954; Lüders und Hüser, 1954; Scharrer und Eberhardt, 1956; Scharrer und Höfner, 1959; Sandell, 1959, Schaumlöffel, 1960) mineralisiert. Bei diesen Aufschlüssen ist zu beachten, daß sich Molybdäntrioxid zwischen 400—600 °C schon derart verflüchtigt, daß erhebliche Verluste entstehen (Busev, 1964). In Gegenwart von Metalloxiden sinkt hingegen diese Flüchtigkeit des Molybdäntrioxids beträchtlich. Calciummolybdat verflüchtigt sich selbst bei 1200 °C nicht.

So stellten Healy und McCabe (1965) bei der Veraschung von Knochen bei einer Temperatur von 850 °C keine Molybdänverluste fest. Auch bei eigenen Versuchen wurde das Wiederfinden von Molybdänzusätzen sichergestellt.

Die Wahl des Aufschlußverfahrens hängt von der Art des Materials ab. Zudem ist zu beachten, daß nicht alle Laboratorien über die notwendigen Einrichtungen verfügen, welche ein andauerndes Abrauchen der Flußsäure ohne weiteres gestatten würden.

Nach Clark und Axley (1955) werden Platingeräte sowohl durch das Schmelzen im elektrischen Muffelofen als auch durch das Lösen des Schmelzkuchens mit konzentrierter Salzsäure merkbar angegriffen. Das in Lösung gegangene Platin stört die Molybdänbestimmung mit Dithiol. Nach der Extraktion mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform wurden von uns dagegen keine Störungen mehr beobachtet.

Der beim Auflösen der Natriumkarbonatschmelze mit Salzsäure entstehende Siliziumoxidrückstand wird nach Robinson (1948) und nach Clark und Axley (1955) nicht mehr weiter auf Molybdän untersucht. Letztere machen allerdings darauf aufmerksam, daß durch ein vollständiges Dehydratisieren der Kieselsäure Molybdänverluste auftreten können. Nach Jeffery (1956) wird der Siliziumoxidrückstand noch mit Flußsäure aufgeschlossen. Nach eigenen Beobachtungen werden diese gallertartigen Siliziumoxidrückstände viel rascher mit Flußsäure aufgeschlossen als das Gesteinspulver. Bei der Analyse muß somit die Größe der Siliziumoxidrückstände und das daran adsorbierte Molybdän berücksichtigt werden. Dazu sei folgendes festgehalten: Gesteine und Böden mit größeren Molybdänmengen können ohne weiteres mit einer Natriumkarbonatschmelze aufgeschlossen werden. Geringe Siliziumoxidrückstände brauchen nicht unbedingt mehr mit



Flußsäure abgeraucht zu werden, da ohnehin die daran adsorbierten Molybdänmengen das Resultat unbedeutend beeinflussen, Abschon bei verschiedenen Gesteinen mit beiden Aufschlußverfahren die gleichen Molybdänwerte erhalten worden sind (Tabelle 1), ist doch bei silikathaltigen Gesteinen und Böden mit Molybdänkonzentrationen unter 1 mg Mo/kg eher ein Flußsäureaufschluß vorzuziehen. Nach dem Natriumkarbonatschmelzaufschluß und dem Flußsäureaufschluß werden die Rückstände mit soviel Salzsäure aufgenommen, daß die Lösungen für eine quantitative Extraktion des Molybdäns mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform eine Salzsäurekonzentration von 0,05—3 n besitzen (Oelschläger, 1962).

*Tabelle 1*

*Vergleich der erhaltenen Molybdängehalte in Gestein nach dem Aufschluß mit Natriumkarbonat und Flußsäure*

Gesteinsart	Natriumkarbonat-Aufschluß mg Mo/kg	Flußsäure-Aufschluß mg Mo/kg
Süßwassermolasse, Eglisau	0,55	0,60
Gneis, Locarno	0,54	0,50
Niesenflysch	0,42	0,45
Bündnerschiefer	0,60	0,62
Baltschiedergranit in der Nähe einer Molybdänglanz-Lagerstätte	42,0	43,0

Die oben erwähnte Salzsäurekonzentration ist auch nach dem Auflösen der Asche von biologischen Materialien einzuhalten. Bei einer Mineralisation mit Säure muß zur vollständigen Extraktion des Molybdäns mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform die Schwefelsäurekonzentration nach Verdünnen mit Ionenaustauscherwasser 1—2<sup>0</sup>/oig sein.

Man könnte vermuten, daß bei einer Mineralisation auf trockenem Wege infolge der Raumentwicklung Molybdänverluste entstehen. Daher wurden die beiden Mineralisationsmethoden miteinander verglichen. Sowohl die trockene Mineralisation als auch diejenige mit Säure ergab aber bei Pflanzenmaterial und Milch die gleichen Molybdängehalte (Tabelle 2).

*Tabelle 2*

*Vergleich der erhaltenen Molybdängehalte in biologischem Material nach Mineralisation auf trockenem Wege und nach solcher mit Säure*

Material	Mineralisation auf trockenem Wege mg Mo/kg	Mineralisation mit Säure mg Mo/kg
Milch, Bern	0,042	0,041
Milch, Volken	0,042	0,043
Spinat	0,40	0,40
Bohnen	0,98	0,98

Die Mineralisation mit Säure hat aber folgende Nachteile:

1. Es kann weniger Material auf einmal verarbeitet werden.

2. Der Zeitaufwand für die Kontrolle der Mineralisation mit Säure ist größer als derjenige auf trockenem Wege. Für uns war deshalb die Anwendung der Mineralisation auf trockenem Wege angezeigt, währenddem die Mineralisation mit Säure noch bei Kontrollbestimmungen oder Lebensmitteln mit hohen Molybdängehalten durchgeführt wurde.

### 5. Bewertung der mit der Dithiolmethode erhalten Analysenresultate

#### a) Relative Standardabweichung der Dithiolmethode

Eine erste Uebersicht über die Verwendbarkeit der Dithiolmethode gibt Tabelle 3 mit der Reproduzierbarkeit, respektive der relativen Standardabweichung der Analysenwerte.

Tabelle 3  
Reproduzierbarkeit der Analysenwerte mit der Dithiolmethode

Einzelwerte	Verenaquelle Baden $\mu\text{g Mo/l}$	Mutterlauge Rheinsaline $\mu\text{g Mo/l}$	Milch $\mu\text{g Mo/l}$	Spinat mg Mo/kg
1	0,10	325	25,0	1,81
2	0,20	310	27,0	1,83
3	0,10	322	26,4	1,76
4	0,13	338	27,0	1,81
5	0,14	310	28,6	1,73
6	0,10	329	24,0	1,90
7		325	25,0	1,90
8			26,8	
Mittel	0,13	322	26,2	1,82
Standardabweichung $s$	$\pm 0,04$	$\pm 10$	$\pm 0,5$	$\pm 0,06$
Relative Standardabweichung $s \%$	31 %	3,1 %	1,9 %	3,3 %

#### b) Wiederfinden von Molybdänzugaben zu den Untersuchungssubstanzen

Mit der Reproduzierbarkeit der Analysenresultate wird noch keine Auskunft gegeben, ob infolge eines systematischen Fehlers einer Methode z. B. immer die gleichen Verluste auftreten. *Purvis* und *Petersen* (1956) fanden bei 6 Proben von je 1 g Luzerne mit je einer Zugabe von  $2,0 \mu\text{g Mo}$  im Mittel  $94 \pm 4 \%$  des Molybdänzusatzes wieder. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Es konnten  $100 \pm 5 \%$  der Zusätze wieder erhalten werden.

Tabelle 4

Das Wiederfinden von Molybdän-Zusätzen bei Gesteinen, Böden, Wässern und biologischem Material

Material	$\mu\text{g Mo}$	$\mu\text{g Mo}$ Zusatz	Summe $\mu\text{g Mo}$	Gefunden $\mu\text{g Mo}$	Ab- weichung $\mu\text{g Mo}$	% Wiederfinden des Mo- Zusatzes
1 g bituminöser Schiefer	21,55	30,0	51,55	49,75	— 1,80	94
1 g Baltschiedergranit	42,5	100,0	142,5	140,0	— 2,5	98
1 g Baltschiedertalboden	34,9	30,0	64,9	67,5	+ 2,6	108
1 Liter Badener Mineralwasser, Verenaquelle	0,13	0,50	0,63	0,67	+ 0,04	108
1 Liter Eglisauer Mineralwasser, Quelle I	52,2	20,0	72,2	71,0	— 1,2	94
1 Liter Eptinger Mineralwasser	1,52	2,00	3,52	3,52	0,0	100
1 Liter Mutterlauge Schweizerhalle	322	200	522	517	— 5,0	98
1 g Gras, Liebefeld	0,87	1,00	1,87	1,85	— 0,02	98
3,7 g Leber	2,10	1,00	3,10	3,10	0,0	100
50 ml Milch	2,4	5,0	7,4	7,5	+ 0,1	102

Mittleres % Wiederfinden des Mo-Zusatzes =  $100 \pm 5\%$

### c) Vergleich der mit der Dithiol- und der Thiocyanatmethode erhaltenen Analysenresultate

Wie bereits in der Einleitung besprochen worden ist, scheinen die mit der Dithiolmethode erhaltenen Analysenresultate genauer zu sein als diejenigen mit der Thiocyanatmethode. Zur vollständigen Abklärung dieser Frage werden folgende Begriffe nach Koch (1964), Kaiser (1965) und Specker (1966) herbeigezogen: Relative Standardabweichung oder Varianz (angegeben in %), Nachweisgrenze (angegeben in  $\mu\text{g Mo/ml}$  Lösungsmittel) und Empfindlichkeit (angegeben als Extinktionsänderung pro Konzentrationsänderung, d. h.  $\Delta E/\Delta c = \text{Ma\ss}$  der Steigung der Eichkurve).

Die relative Standardabweichung wurde bei beiden Methoden aus über 30 Extinktionswerten von  $10 \mu\text{g Molybdän}$  in  $5 \text{ ml}$  Lösungsmittel berechnet. Wie Tabelle 5 zeigt, ist die Dithiolmethode hinsichtlich relativer Standardabweichung, Nachweisgrenze und Empfindlichkeit der Thiocyanatmethode vorzuziehen.

Anmerkung zu Tabelle 5 auf Seite 11

\* Vorschriften für die Thiocyanatmethode siehe Sandell, E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc. New York, Seite 644 (1959) und Dissertation Wenger (1968).



*Tabelle 5*  
*Vergleich der Dithiolmethode mit der Thiocyanatmethode*

5 ml Lösungsmittel	Dithiolmethode Isoamylacetat	Thiocyanatmethode* Isoamylalkohol
Extinktion von 10 µg Mo in 5 ml	0,449	0,303
rel. Standardabweichung bei 10 µg Mo in 5 ml	1,3 ‰	9,1 ‰
Nachweisgrenze µg Mo in 5 ml	0,1 µg Mo	0,2 µg Mo
Empfindlichkeit Extinktionsänderung pro 1 µg Mo in 5 ml	0,045/ µg Mo	0,030/1 µg Mo

Diese Tatsachen wurden weiter auf Grund von erhaltenen Analysenresultaten bestätigt. Mit der Thiocyanatmethode hat es bei der Bestimmung von Molybdän in Wässern und Gesteinen oft beträchtliche Störungen durch fremde Elemente, z. B. Eisen, gegeben. Nur bei Molybdänbestimmungen in Milch (Thiocyanatmethode 0,0410 ppm Mo, Dithiolmethode 0,0417 ppm Mo) und Pflanzenmaterial (Bohnen: Thiocyanatmethode 0,96 ppm Mo, Dithiolmethode 0,90 ppm Mo) wurden mit beiden Methoden fast die gleichen Werte erhalten. Aus all den Angaben vermag die Thiocyanatmethode nur für Molybdänbestimmungen in biologischen Materialien einigermaßen zu genügen.

*d) Vergleich der mit der Dithiolmethode und der spektrographischen Methode erhaltenen Analysenresultate*

Eine weitere Bestätigung, daß die mit der Dithiolmethode gemessenen Molybdängehalte in Gesteinen, Böden, Gewässern und biologischem Material in der Größenordnung stimmen, haben spektrographische Bestimmungen gegeben (Tabelle 6).

*Tabelle 6*  
*Vergleich der Molybdängehalte nach spektrographischer Bestimmung und der Dithiolmethode*

Material	Spektrographisch (Steiger)* µg Mo	Dithiolmethode (Wenger) µg Mo
1 g S-charl Gras	8,2	9,4
1 g S-charl Gras + 6 µg Mo	16,0	15,4
1 g Sojabohnen	15,0	13,7
1 Liter S-charl Wasser	47	32
1 Liter Eglisauer Mineralwasser	48,5	52,5
1 Liter Sissacher Mineralwasser	5,35	5,35
1 g Baltschiedergranit	31,5	42,5

\* Die spektrographischen Molybdänbestimmungen verdanken wir Frau Steiger am Mineralogischen Institut der Universität Bern, Abteilung Geochemie (Vorstand: Herr Prof. Hügi).



## C. Prüfung der Geräte und Reagenzien

### 1. Prüfung der Geräte

#### a) Prüfung der Spektralphotometer

Die Ueberprüfung der verwendeten Spektralphotometer Zeiss PM Q II und Beckmann DB-G durch gemessene Extinktionswerte (10  $\mu\text{g}$  Mo als Molybdän-Dithiolkomplex in 5 ml Isoamylacetat) ergab mit Werten in der Literatur eine gute Uebereinstimmung (Tabelle 7).

Tabelle 7  
Extinktionswerte für 10  $\mu\text{g}$  Mo in 5 ml Isoamylacetat mit verschiedenen Spektralphotometern

Spektralphotometer	Extinktion	Autoren
Ilford	0,452	Piper und Beckwith, 1948 (Wert aus Eichkurve entnommen)
Coleman 6 A Junior	0,450	Clark und Axley, 1955 (Wert aus Eichkurve entnommen,
Unicam S.P. 500	0,441	Chan und Riley, 1966
Beckman DB-G	0,450	Wälti, Institut für Lebensmittelchemie, Bern
Zeiss PM Q II	0,449	Wenger
Hitachi-Perkin		
Elmer 124	0,448	Wenger

#### b) Prüfung der Molybdänabgabe von Gefäßen und Leitungssystemen

Nach den von uns erhaltenen Ergebnissen gaben Glasflaschen und Quarzschalen kein Molybdän an die darin enthaltenen Lösungen ab. Ebenso wurden die Molybdängehalte in Trink- und Mineralwasser nach 6monatigem Stehen in Kunststoffflaschen nicht nachweisbar verändert.

Für uns war ferner die Frage von Interesse, inwieweit das Molybdän in den Trink- und Mineralwässern nicht nur aus den Gesteinsschichten, sondern auch aus den Fassungen, Leitungen und Reservoirs herausgelöst wird. Zu diesem Zweck sollte das Wasser vor und nach dem Durchfließen des Leitungssystems auf den Molybdängehalt geprüft werden.

Dank dem Entgegenkommen der Firma Weißenburg Mineralthermen AG\* (Berner Oberland) war es möglich, einen solchen Versuch durchzuführen. Das Leitungssystem besteht aus rostfreiem V<sub>2</sub>A-Stahl, welcher praktisch molybdän-

\* Wir möchten der Direktion der Weißenburger Mineralthermen AG und Herrn Hans Senften unseren besten Dank aussprechen.

frei ist (V<sub>4</sub>A-Stahl enthält demgegenüber ca. 2,2 % Molybdän). Sowohl beim Eintritt des Wassers in das System als auch beim Ausfluß wurde genau der gleiche Gehalt von 1,52 µg Mo/l gefunden.

Andere Materialien, wie PVC, Eternit, Zement, Guß und Kupfer, die ebenfalls praktisch molybdänfrei sind, dürften sich ähnlich verhalten.

Wie schon oben erwähnt, gibt es andere rostfreie Stähle, die beträchtliche Mengen Molybdän enthalten. Wir wählten als Versuchsobjekt einen Stahltopf von 5 Liter Inhalt, Typ Fx von der Metallwarenfabrik Kuhn AG in Rikon, Tößtal, (Durchmesser 220 mm, Höhe 150 mm, Wandung 1 mm), dessen Molybdängehalt genau bekannt war: 2,6 % Molybdän in der Legierung. Dieser Topf wurde mit Ionenaustauscherwasser, Trinkwasser der Stadt Bern und Natriumchloridlösung (300 g NaCl/l) in verschiedener Art behandelt (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8

	µg Mo/l
Kaltes Ionenaustauscherwasser, einige Stunden	0,03
Kurzes Kochen von Ionenaustauscherwasser	0,11
Kurzes Kochen von Trinkwasser	0,17
Kurzes Kochen von Natriumchloridlösung	1,4
8stündiges Kochen von Natriumchloridlösung	66,5
16stündiges Kochen von Natriumchloridlösung	126,5

Diese Resultate bestätigen, daß auch aus 2,6 % Molybdän enthaltenden Materialien bei normalem Gebrauch, selbst beim Kochen, nur geringe Molybdänmengen herausgelöst werden. Erst längeres Kochen mit starker Natriumchloridlösung zeigt deutliche Angriffe des Materials, Das erklärt den gegenüber den Rohsolen (Schweizerhalle: 10,6 µg/l, Bex: 26,5 µg/l) extrem erhöhten Molybdängehalt der Mutterlaugen:

Bex 630 µg/l  
Schweizerhalle 322 µg/l.

Offenbar geben hier die rostfreien Stahlgefäße, die beim Kochen Verwendung finden (und molybdänhaltig sind) bemerkbare, wenn auch immer noch geringe, Molybdänmengen an die Kochsalzlösung ab.

## 2. Prüfung der Reagenzien

Daß bei der Arbeit mit Spurenelementen die Reagenzien höchste Reinheit aufweisen müssen, versteht sich von selbst. So wies *Steinberg* (1937) darauf hin, daß bei der Herstellung von Nährlösungen für gewisse Mikroorganismen der Bedarf an Molybdän bereits bei ca. 0,1 µg Mo/l gedeckt ist. Je empfindlicher auch die anderen Methoden ausgebaut werden, kommt der Reinheit der Reagenzien umso größere Bedeutung zu. Bei den meist gebrauchten Reagenzien «pro analysi» sind die maximalen Gehalte an den wichtigsten fremden Elementen

angegeben, nicht jedoch an Molybdän. Somit mußten wir unsere verwendeten Reagenzien auf eventuell vorhandene Spuren von Molybdän prüfen, was auf Grund der Größe der Blindwertmessungen geschah. Da diese für die Dithiol- und die Thiocyanatmethode nicht auffällig waren (auch bei jeder neuen Lieferung an Reagenzien) waren Spezialreinigungen der verwendeten Reagenzien nicht notwendig.

Einige für den Aufschluß der Untersuchungssubstanzen dienende Reagenzien wurden noch speziell auf Molybdän geprüft, da hier die verwendeten Mengen relativ groß sind. So fanden *Bertrand* (1939) in 10 ml technischer Salpetersäure 17—19 µg Molybdän und *Clark* und *Axley* (1955) in wasserfreiem Natriumkarbonat 0,1 ppm Mo. Im Gegensatz dazu erhielten wir bei der Prüfung von 15 ml konzentrierter Salpetersäure p. a. Merck und 16 g Natriumkarbonat sicc. p. a. Merck keine erhöhten Blindwerte, womit in diesen Reagenzien auch keine störenden Molybdänmengen vorhanden sind. Dagegen ist jede Flasche Flußsäure auf den Molybdängehalt zu prüfen. So wurden in je 5 ml Flußsäure (38%ig, p. a. Merck) aus zwei Flaschen 0,7 µg Mo (140 µg Mo/l) und 0,05 µg Mo (10 µg Mo/l) gefunden.

Speziell sei noch die Prüfung des Reinheitsgrades des Molybdäntrioxids erwähnt, welches zur Ermittlung der Werte für die Eichkurve gedient hat. Nach dem Garantieschein Merck besaß das benützte Molybdäntrioxid, MoO<sub>3</sub>, p. a. Merck einen Reinheitsgrad von minimal 99,97 %, welcher auch mit der gravimetrischen Bestimmung mit 8-Hydroxychinolin (Vorschrift nach *Niericker* und *Treadwell*, 1946) bestätigt wurde.

#### D. Analysenvorschriften

Gestützt auf die in den Teilen B und C dargelegten Untersuchungen und deren Ergebnisse ließen sich nun die genauen Analysenvorschriften aufstellen.

##### 1. Reagenzien

*Flußsäure*, 38%ig, p. a. Merck.

*Konzentrierte Salzsäure*, 1,19 p. a. Merck

*Verdünnte Salzsäure*, 2-n.

*Konzentrierte Salpetersäure*, p. a. Merck.

*Konzentrierte Schwefelsäure*, p. a. Merck.

*Konzentrierte Perchlorsäure*, p. a. Merck.

*Natriumkarbonat*, sicc., p. a. Merck.

*Chloroform*, purum.

*α-Benzoinoximlösung*

2%ige alkoholische Lösung aus α-Benzoinoxim, p. a. Merck.

*Isoamylacetat*, purum, Merck, redest., Siedepunkt zwischen 135 ° und 142 ° C.



### *Eisen(II)ammoniumsulfatlösung*

1 g Eisen(II)ammoniumsulfat p. a. Merck wird in 100 ml 0,2-n Schwefelsäure gelöst.

### *Dithiol (Toluol-3,4-dithiol)*

Man löse 1 g Dithiol, p. a. Merck in 500 ml 1%iger Natronlauge. Das Dithiol wird vor dem Öffnen zur Verflüssigung zweckmäßigerweise auf 30 bis 35 ° C erwärmt. Dann gibt man unter Umrühren 8 bis 9 ml Thioglykolsäure purum hinzu. Wenn zuviel Thioglykolsäure zugesetzt ist, entsteht ein Niederschlag, der durch eine kleine Menge Natronlauge wieder in Lösung gebracht werden kann. Man fülle mit der Lösung mehrere Polyäthylenflaschen (50 oder 100 ml) absolut voll und bewahre sie im Kühlschrank bei ca. 5 ° C auf.

Unser Reagens wurde bei einer Temperatur von 8 ° C im Kühlschrank aufbewahrt und war auf Grund eines guten Eichwertes noch nach 6 Monaten gebrauchsfähig.

### *Molybdän-Standardlösungen*

*Lösung: 1 ml = 100 µg Mo*

Man wäge 0,150 g Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ) p. a. Merck genau in einen 1-Liter-Meßkolben ein, löse es mit 5 ml 5%iger Natronlauge, säure mit 2 ml konzentrierter Salzsäure an und fülle mit Ionenaustauscherwasser bis zur Meßmarke auf.

*Lösung: 1 ml = 1 µg Mo*

10,0 ml der obigen Lösung werden in einem 1-Liter-Meßkolben mit Ionenaustauscherwasser bis zur Meßmarke aufgefüllt.

*Bemerkung:* Die beiden Standardlösungen werden in braunen Glasflaschen aufbewahrt.

## *2. Geräte*

Spektralphotometer, z. B. Zeiss PM Q II oder Beckman DB-G.

Großer und kleiner Muffelofen.

IR-Oberflächenverdampfer aus Quarz Typ «OV 200» der Firma Heraeus und große Quarzschale 230 mm  $\phi$ .

Kleine Quarzschalen.

Platintiegel und Platinschalen.

Infrarotlampen.

Infrarotbrenner Salvis.

Kjehldahlkolben, 100 ml, 250 ml.

Christ-Zentrifuge, Typ UJ 3.

## *3. Vorschriften*

Die Vorschriften gliedern sich in drei Teile:

- die Ueberführung der Untersuchungssubstanzen in Analysenlösungen;
- die Abtrennung des Molybdäns mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform von störenden Elementen und
- die photometrische Bestimmung des Molybdäns mit Dithiol.



### 3.1 Ueberführung der Untersuchungssubstanzen in Analysenlösungen

#### 3.1.1 Aufschluß von Gesteinen und Böden

##### a) Aufschluß mit Flußsäure

Literatur: *Schaumlöffel* (1962); *Bradford et al.* (1965).

Man wäge 1,00 g des fein gepulverten Gesteins oder fein gesiebten lufttrockenen Bodens in eine Platinschale oder einen Platintiegel ein. Erdproben oder kohlehaltige Gesteine müssen vor dem Aufschluß zuerst in einem Muffelofen während ca. einer Stunde bei ca. 600 °C erhitzt werden, um die organische Substanz zu zerstören. Anschließend fügt man 2 ml Ionenaustauscherwasser, 0,5 ml konzentrierte Schwefelsäure, 0,5 ml konzentrierte Perchlorsäure und 3 ml Flußsäure (p. a. 38%ig) hinzu und raucht das Siliziumoxid auf einem elektrischen Sandbad bei 140—160 °C ab. Von Zeit zu Zeit wird die Platinschale oder der Platintiegel umgeschwenkt und der Bodensatz mit einem Platindraht aufgerührt. Man dampft fast zur Trockne ein. Nach dem Abdampfen werden nochmals 2 ml Ionenaustauscherwasser, 0,5 ml konzentrierte Perchlorsäure und 3 ml Flußsäure (p. a. 38%ig) hinzugefügt und abgedampft. Man wiederholt den Vorgang, bis alles Material aufgeschlossen ist. 10—15 ml Flußsäure reichen für den Aufschluß von 1 g Gestein oder Boden aus. Da die Flußsäure in der Regel meßbaren Molybdängehalt aufweist, merke man sich die gebrauchte Menge zur Bestimmung des Blindwertes. Nach dem Aufschluß muß unbedingt zur vollständigen Entfernung der Flußsäure — diese verursacht eine unvollständige Extaktion des Molybdäns mit  $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform — fast zur Trockne eingedampft werden. Der Rückstand wird mit ca. 50 ml 2-n Salzsäure gelöst und in ein Becherglas gespült. Die Lösung wird erwärmt und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Nach 2—3maligem Spülen des Filters mit ca. 10 ml warmem Ionenaustauscherwasser läßt man die Lösung auf Zimmertemperatur erkalten und füllt bis zur Meßmarke auf. 50 ml der Analysenlösung werden in einen Scheidetrichter pipettiert und nach Vorschrift 3.2 weiterbehandelt.

Wegen eines eventuell vorhandenen Molybdängehaltes in Flußsäure muß ein Blindwert bestimmt werden. Dazu werden die gleichen Mengen Reagenzien wie für den Aufschluß in die Platinschale oder den Platintiegel gegeben und nach Vorschrift auf dem Sandbad abgedampft. Der Rückstand wird ebenfalls mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und auf Molybdän untersucht.

##### b) Aufschluß mit einer Natriumkarbonatschmelze

Literatur: *Clark und Axley* (1955), *Jakob* (1952).

Man wäge 2,00 g fein gepulverten Gesteins oder fein gesiebten lufttrockenen Bodens in einen Platintiegel ein. Erde oder kohlenhaltiges Gestein müssen vor dem Aufschluß zuerst in einem Muffelofen während ca. einer Stunde bei 600 °C erhitzt werden, um das organische Material zu zerstören. Anschließend mischt man das Untersuchungsmaterial im Platintiegel mit 4,0 g wasserfreiem Natriumkarbonat p. a. gut durch und führt die Schmelze während ungefähr einer halben

Stunde im Muffelofen bei 900 ° C durch. Den erkalteten Platintiegel bringt man samt Schmelzkuchen in ein 400 ml-Becherglas und fügt etwa 100 ml Ionenaustauscherwasser hinzu. Auf dem siedenden Wasserbad läßt man den Schmelzkuchen während 1—2 Stunden digerieren. Nun sollte es möglich sein, den Platintiegel aus dem Becherglas mit Ionenaustauscherwasser außen und innen sauber abzuspülen. Löst sich ein Teil des Schmelzkuchens im Platintiegel noch nicht, so gibt man ein paar ml verdünnter Salzsäure in den Platintiegel und spült die Reste des Schmelzkuchens nach deren Loslösung vom Platintiegel ebenfalls mit Ionenaustauscherwasser ins Becherglas. Nach vorsichtigem Zusatz von 20 ml konzentrierter Salzsäure (Aufschäumen der Lösung über den Becherrand!) erwärmt man wenigstens während zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter gelegentlichem Rühren. Schmelzrückstände (hauptsächlich Siliziumoxid) werden mit einem abgeflachten Glasstab vorsichtig zerdrückt. Das weitere Vorgehen hängt von der Größe des Siliziumoxidrückstandes ab. Bei einem kleinen Siliziumoxidrückstand wird die noch warme Lösung sogleich in einen 200 ml-Meßkolben filtriert und 3mal mit ca. 10 ml warmem Ionenaustauscherwasser nachgewaschen. Man läßt die Lösung auf Zimmertemperatur erkalten und füllt mit Ionenaustauscherwasser bis zur Meßmarke auf.

Ein größerer Siliziumoxidrückstand muß noch mit Flußsäure aufgeschlossen werden. Eine Filtration ist aber wegen Verstopfung des Filters langwierig. Es ist daher vorteilhafter, die Lösung und den Rückstand in große Zentrifugenbecher aus Kunststoff abzufüllen und während ungefähr zwei Minuten bei 2000 Umdrehungen pro Minute zu zentrifugieren. Die Lösung wird abdekantiert, der Siliziumoxidrückstand in eine Platinschale gespült, unter der Infrarotlampe getrocknet und nach Vorschrift mit Flußsäure aufgeschlossen. Der Rückstand wird mit ca. 10 ml 2-n Salzsäure aufgenommen und zur abdekantierten Lösung hinzugegeben. Die vereinigte Lösung wird erwärmt und in einen 200 ml-Meßkolben filtriert. Man wäscht das Filter 3mal mit ca. 10 ml warmem Ionenaustauscherwasser nach. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit Ionenaustauscherwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Von der Analysenlösung werden 50 ml in einen Scheidetrichter abpipettiert und nach Vorschrift 3.2 weiterbehandelt.

### 3.1.2 Vorbehandlung von Wässern

Bei Wässern mit einem Gehalt von über 10 µg Mo/l muß nicht eingedampft werden. Man pipettiert 50 ml in einen Scheidetrichter, säuert mit 5 ml konzentrierter Salzsäure an und arbeitet nach Vorschrift 3.2 weiter. Bei stark kochsalzhaltigen Wässern wie Rohsole kann die Fällung von Natriumchlorid durch eine Zugabe von einigen ml Ionenaustauscherwasser beseitigt werden.

Bei Wässern unter einem Gehalt von 10 µg Mo/l werden 0,5—5 Liter in einer großen Quarzschale unter einem Oberflächenverdampfer verdampft. Der Trockenrückstand (bei Abwässern muß der Trockenrückstand zuerst im Muffelofen bei 600 ° C geglüht werden) wird mit ca. 50 ml 2-n Salzsäure gelöst und in ein Becherglas gespült. Die Lösung wird erwärmt und in einen 100 ml-Meßkolben

filtriert. Man wäscht dreimal mit ca. 5 ml Ionenaustauscherwasser nach, läßt die Lösung auf Zimmertemperatur erkalten und füllt bis zur Marke auf. 50 ml der Analysenlösung werden in einen Scheidetrichter abpipettiert und nach Vorschrift 3.2 weiterverarbeitet.

### *3.1.3 Veraschung von biologischem Material und Lebensmitteln*

#### *a) Mineralisation auf trockenem Wege*

Es erfolgt hier eine Unterteilung in zwei Vorschriften: eine solche bei Vorhandensein eines kleinen Muffelofens und eine solche bei Vorhandensein eines großen Muffelofens mit Abzugrohr.

#### *Mineralisation auf trockenem Wege in kleinem Muffelofen*

In Tabelle 9 sind ungefähr die notwendigen Mengen angegeben, welche man benötigt, um Doppelbestimmungen mit einigermaßen gut meßbaren Molybdängehalten (ca. 0,5—5  $\mu\text{g Mo}$ ) ausführen zu können. Wenn die angegebenen Mengen in den kleinen Platin- oder Quarzschalen nicht Platz haben, so kann zur Asche die gleiche Menge mehrmals gegeben und wieder verascht werden. Biologische Flüssigkeiten und feuchtes Material wie Früchte, Milchprodukte und Fette werden zuerst unter einer Infrarotlampe vorgetrocknet. Die trockene Substanz wird vorsichtig über einem Bunsenbrenner so lange vorverbrannt, bis nach dem Erlöschen der Flamme keine weitere Rauchentwicklung mehr auftritt. Die verkohlte Substanz wird darauf im Muffelofen während einer Stunde bei 600 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Asche mit 50 ml 2-n Salzsäure gelöst und in ein Becherglas gespült. Die Lösung wird erwärmt und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Man wäscht 3mal mit ca. 10 ml warmem Ionenaustauscherwasser nach, läßt die Lösung auf Zimmertemperatur erkalten und füllt bis zur Marke auf. 50 ml der Analysenlösung werden in einen Scheidetrichter abpipettiert und nach Vorschrift 3.2 weiterverarbeitet.

#### *Mineralisation auf trockenem Wege im großen Muffelofen mit Abzugrohr*

Die nach Tabelle 9 angegebenen Mengen werden wie oben unter mehreren Malen in eine kleine Platin- oder Quarzschale oder besser auf einmal in eine große Quarzschale gegeben. Biologische Flüssigkeiten und feuchtes Material werden zuerst unter einem Infrarot-Oberflächenverdampfer vorgetrocknet, wobei die Substanzen zum Teil schon verkohlen. Diese werden darauf in einem großen Muffelofen mit Abzugrohr vorerst während ca. 30 Minuten bei 280 °C so weiter verkohlt, daß nur eine Rauchentwicklung, jedoch keine Entzündung stattfindet. Dann steigert man die Temperatur auf 600 °C und erhitzt bei dieser Temperatur während einer Stunde. Nach dem Erkalten wird die Asche mit 100 ml 2-n Salzsäure gelöst und in ein Becherglas gespült. Die Lösung wird erwärmt und in einen 200 ml-Meßkolben filtriert. Man wäscht dreimal mit ca. 10 ml warmem Ionenaustauscherwasser nach, läßt die Lösung auf Zimmertemperatur erkalten und füllt bis zur Meßmarke auf. Von der Lösung werden 50 ml in einen 100 ml-Scheidetrichter abpipettiert und nach Vorschrift 3.2 weiterverarbeitet.



### Anmerkungen

Die Trockensubstanz wird bei den frisch eingewogenen Lebensmitteln separat bestimmt.

Sind die Molybdängehalte in 50 ml Analysenlösung höher als die auf der Eichkurve angegebenen Werte, so werden entsprechend weniger ml in den Scheidetrichter abpipettiert. Man ergänzt dann die Lösung mit 1-n Salzsäure auf ein Volumen von 50 ml.

Erhält man durch Glühen eine ungenügende Veraschung, so kann diese durch eine Zugabe von einigen ml 10%iger alkoholischer Calciumnitratlösung zum kalten Glührückstand verbessert werden. Der Alkohol wird abgedampft und der Rückstand erneut geblüht.

Tabelle 9

*Vorbereitung und Einwaage von biologischem Material für Mineralisation auf trockenem Wege*

Biologisches Material	Menge in kl. Quarzschale	Menge in gr. Quarzschale
Brot, in «Fonduestücke» geschnitten, bei 105 ° C getrocknet und gemahlen	10 g	100 g
Cerealien und Teigwaren	10 g	100 g
Eier, frisch, ohne Schale	1 Stück	5 Stück
Fleisch, frisch, zerhackt	10 g	100 g
Früchte, frisch, in Stücke geschnitten	10 g	250 g
Fruchtsäfte, alkoholische Getränke, Milch	50 ml	250 ml
Milchprodukte, frisch	10 g	100 g
Nüsse, ungetrocknet, geraffelt	5 g	20 g
Pflanzenmaterial, bei 150 ° C, getrocknet und fein gemahlen	5—10 g	50 g
Urin	50 ml	250 ml
Zucker	10 g	250 g

### b) Mineralisation mit Säure

#### Pflanzenmaterial

Literatur: Scharrer und Eberhardt (1965)

1,00 g von bei 105 ° C getrocknetem und fein gemahlenem Pflanzenmaterial wird in einen 100 ml-Kjehldahlkolben eingewogen. Am Hals des Kjehldahlkolbens anhaftendes Pflanzenmaterial wird mit wenig Ionenaustauscherwasser hinuntergespült. Man gibt 0,75 ml konzentrierte Schwefelsäure, 15 ml konzentrierte Salpetersäure und 1,5 ml konzentrierte Perchlorsäure hinzu und mineralisiert auf einem Infrabrenner während ca. 30 Minuten. Nach dem Erkalten spült man den Hals des Kjehldahlkolbens mit etwas Ionenaustauscherwasser hinunter, gibt nochmals 3—5 Tropfen konzentrierte Perchlorsäure hinzu und setzt die Mineralisation fort, bis der flüssige Rückstand farblos oder nur schwach gelb ist. Nach der Vertreibung der Salpeter- und der Perchlorsäure (geringe Reste an Perchlorsäure stören bei der folgenden Extraktion des Molybdäns nicht) wird der Rück-



stand mit Ionenaustauscherwasser in einen graduierten 100 ml-Scheidetrichter filtriert. Die Lösung soll 50 ml betragen. Man arbeitet nach Vorschrift 3.2 weiter.

### *Milch*

Literatur: *Scharrer und Eberhardt* (1956).

25 ml Milch werden in einen 250 ml-Kjehldahlkolben abpipettiert. Man fügt 1,5 ml konzentrierte Schwefelsäure, 4,0 ml konzentrierte Perchlorsäure, 15 ml konzentrierte Salpetersäure und zwei Glaskugeln hinzu und mineralisiert während etwa einer Stunde. Der flüssige Rücksand ist dann farblos oder nur schwach gelb. Falls dies nicht zutrifft, gibt man erneut einige Tropfen konzentrierte Perchlor- und Salpetersäure hinzu und setzt die Mineralisation fort. Nach der Vertreibung der Salpeter- und Perchlorsäure (geringe Reste der Perchlorsäure stören bei der folgenden Extraktion des Molybdäns nicht) wird der Rückstand mit ca. 75 ml Ionenaustauscherwasser in einen Scheidetrichter filtriert und nach Vorschrift 3.2 weiterbehandelt.

### *3.2 Abtrennung des Molybdäns mit $\alpha$ -Benzoinoxim/Chloroform*

Literatur: *Piper und Beckwith* (1948); *Jones* (1954); *Jeffery* (1956); *Scharrer und Eberhardt* (1956); *Oelschläger* (1962).

Zur salzsauren (0,05 bis 3-n Salzsäure) oder schwefelsauren (1—2 % Schwefelsäure) Analysen- oder Eichlösung im Scheidetrichter fügt man 1 ml 2%ige  $\alpha$ -Benzoinoximlösung hinzu und schüttelt 2 Minuten mit 20 ml Chloroform aus, welches man hierauf abfließen läßt und auffängt. Man fügt nochmals 0,5 ml 2%ige  $\alpha$ -Benzoinoximlösung hinzu und schüttelt zweimal während je einer Minute mit je 5 ml Chloroform wie oben aus. Die Chloroformauszüge gibt man in einen 100 ml-Kjehldahlkolben mit 2 Glaskugeln und dampft das Chloroform auf dem Infrabrenner ab. Zum Rückstand gibt man 3 ml konzentrierte Schwefelsäure und erhitzt einige Minuten auf dem Infrabrenner. Nach dem Erkalten gibt man ca. 10 Tropfen konzentrierte Perchlorsäure hinzu und erhitzt bis zur Entstehung einer klaren Lösung. Man läßt wieder erkalten, spült den Hals des Kolbens mit wenig Ionenaustauscherwasser sauber und erhitzt wieder, bis die Lösung klar ist. Die konzentrierte Schwefelsäurelösung wird in einen graduierten 50 ml-Scheidetrichter mit Ionenaustauscherwasser bis zu einem Volumen von 16 ml übergeführt. Die durch die Verdünnung erwärmte Schwefelsäurelösung läßt man wieder auf Zimmertemperatur erkalten. Die Schwefelsäurelösung ist bereit für die photometrische Bestimmung des Molybdäns mit Dithiol (Vorschrift 3.3).

### *3.3 Photometrische Bestimmung des Molybdäns mit Dithiol*

Literatur: *Piper und Beckwith* (1948); *Lüders und Hüser* (1954); *Clark und Axley* (1955); *Schaumlöffel* (1960).

Zur schwefelsauren Lösung fügt man 1 ml Eisen(II)ammoniumsulfatlösung und 2,5 ml Dithiollösung hinzu, schüttelt 15 Sekunden und läßt 10 Minuten stehen.

Man fügt 5,0 ml Isoamylacetat hinzu, schüttelt während 30 Sekunden aus und läßt stehen, bis sich die beiden Phasen sauber getrennt haben. Sollte dies nach 20—30 Minuten nicht geschehen sein, so besteht immer noch die Möglichkeit, die beiden Phasen in Zentrifugenbecher abzufüllen und während 2 Minuten bei 2000 Umdrehungen pro Minute zentrifugieren zu lassen. Die organische Phase wird durch ein Faltenfilter Schleicher & Schüell Nr. 588  $\phi$  7 cm in ein Reagensglas filtriert. Anschließend gießt man sie in Glasküvetten von 1 cm Schichtdicke und mißt mit dem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 680 nm gegen reines Isoamylacetat.

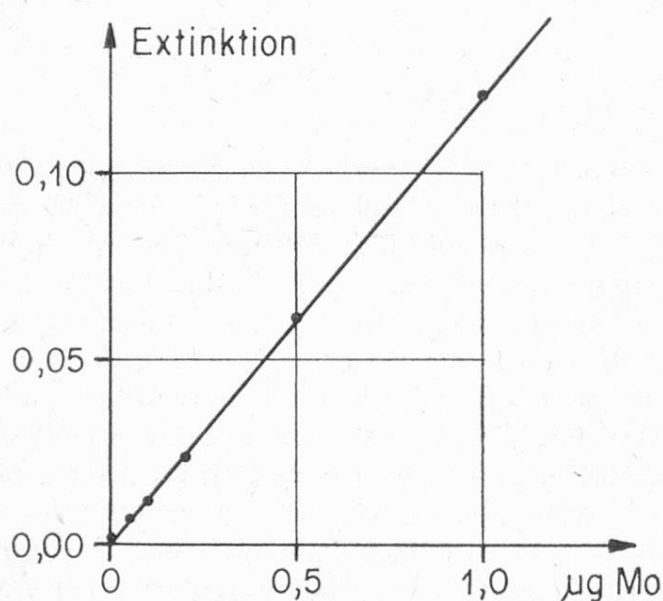
#### Anmerkung

Für Molybdänmengen unter 0,5  $\mu\text{g Mo}$  braucht man nur 2,0 ml Isoamylacetat und Halbmikroküvetten von 1 cm Schichtdicke.

#### Eichkurve

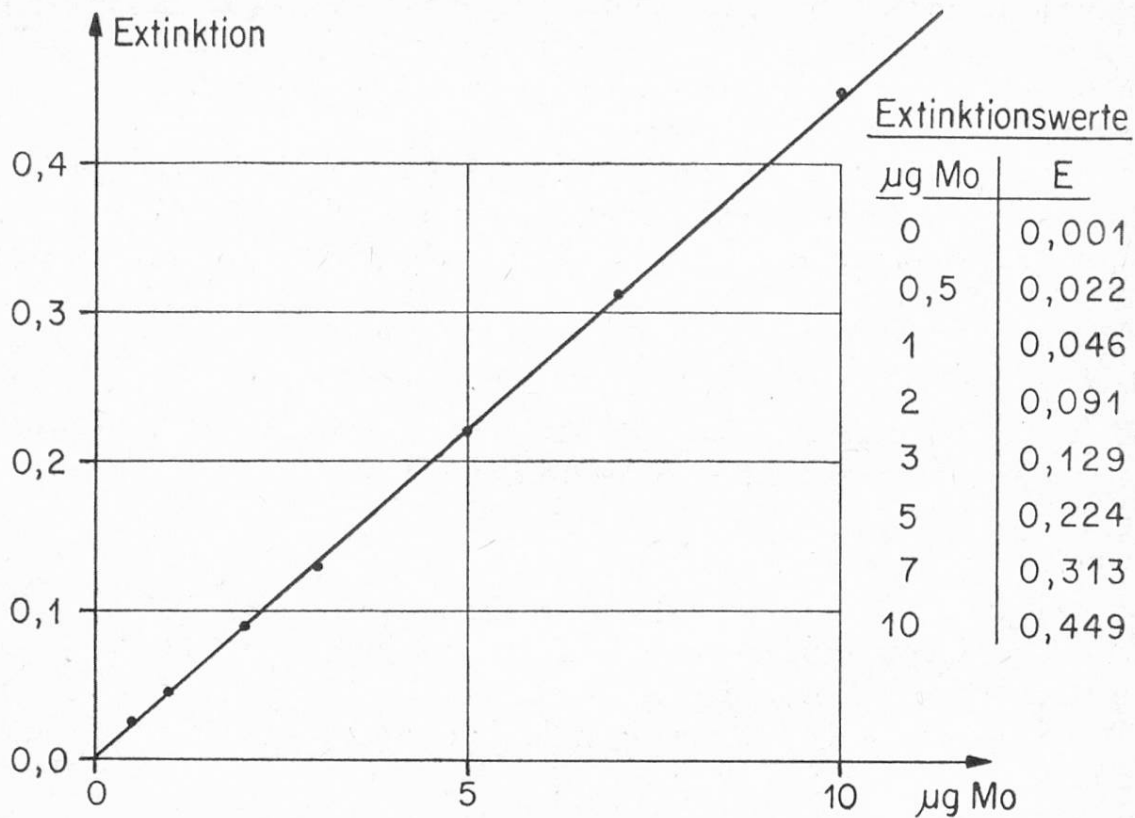
Die Eichkurve wird aus den erhaltenen Extinktionswerten von 10, 7, 5, 3, 2, 1, 0,5 und 0  $\mu\text{g Mo}$  ermittelt. Für einen Eichwert sollten etwa 6 Messungen ausgeführt werden. Die entsprechende Anzahl ml Standardlösung (1 ml = 1  $\mu\text{g Mo}$ ) + 30 ml 1-n Salzsäure bringt man in einen Scheidetrichter und fährt nach der Vorschrift 3.2 fort.

*Eichkurve für die Bestimmung des Molybdäns mit Dithiol*  
Schichtdicke der Glasküvetten  $d = 1$  cm, Wellenlänge = 680 nm  
*Eichkurve I, 2,0 ml Isoamylacetat*



Extinktionswerte	
$\mu\text{g Mo}$	E
0,0	0,002
0,05	0,007
0,1	0,012
0,2	0,024
0,5	0,061
1,0	0,121

Eichkurve II, 5,0 ml Isoamylacetat



Diese Arbeit wurde durch namhafte Zuwendungen des schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht. Der Arbeitsplatz wurde dem einen von uns freundlicherweise an der Unterabteilung Lebensmittelkontrolle des eidg. Gesundheitsamtes (Vorstand damals Herrn *J. Ruffy*, Chef der Lebensmittelkontrolle) zur Verfügung gestellt. Herr Dr. *Miserez*, Chef des Laboratoriums, förderte die Arbeiten in bester Art.

Zusammenfassung

Nach den in der Literatur vorgefundenen Vorschriften wurde, nach einigen zweckmäßigen Aenderungen, eine allgemein anwendbare Methode für die Bestimmung des Molybdäns in Gesteinen, Böden, Wässern, biologischem Material und Lebensmitteln entwickelt. Nach einem Aufschluß der Gesteine und Böden mit Flußsäure oder durch eine Natriumcarbonatschmelze, nach dem Eindampfen der Wässer oder nach einer Mineralisation der Lebensmittel oder von anderem biologischem Material auf trockenem Wege oder mit Säure wird das Molybdän aus den salz- oder schwefelsauren Analysenlösungen als Molybdän- $\alpha$ -Benzoinoximkomplex mit Chloroform extrahiert. Diese Operation bezweckt einerseits die Abtrennung des Molybdäns von störenden Elementen und andererseits eine Anreicherung desselben. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird der organische Komplex mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefel- und Perchlorsäure zerstört. Zur verdünnten schwefelsauren Lösung wird Toluol-3,4-Dithiol in Lösung beigegeben, welches mit Molybdän einen wenig löslichen, grünen Molybdän-Dithiol-



komplex bildet. Dieser wird mit Isoamylacetat extrahiert und bei einer Wellenlänge von 680 nm photometrisch gemessen. Absolut können noch 0,1 µg Molybdän erfaßt werden (siehe Seite 11).

Vergleiche haben gezeigt, daß die Dithiolmethode der Thiocyanatmethode nach *Sandell* (1959) in bezug auf Störungsanfälligkeit, relativer Standardabweichung, Nachweisgrenze und Empfindlichkeit überlegen ist.

### Résumé

Une méthode, basée sur des données bibliographiques, pour le dosage du molybdène en très faible quantité à été mise au point. Elle s'applique à l'examen des roches, du sol, des eaux, des denrées alimentaires et de diverses autres matières organiques. Le mode opératoire est décrit de manière très détaillée.

La désagrégation des échantillons de roches et de sol est effectuée à l'acide fluorhydrique ou par fusion alcaline. Les denrées alimentaires et les matières organiques sont incinérées ou minéralisées par voie humide en milieu acide.

Le molybdène en solution sulfurique faiblement acide est séparé des éléments étrangers pouvant gêner son dosage et est enrichi par formation successive de 2 complexes, d'abord avec l' $\alpha$ -benzoïne-oxime, puis le toluène-3,4-dithiol. Le dernier complexe, de coloration verte, est extrait à l'acétate d'isoamyle et l'extinction mesurée à 680 nm.

La méthode permet de doser jusqu'à 0,1 µg de molybdène dans 5 ml de solution. Comparée à la méthode au thiocyanate de *Sandell*, la méthode décrite est plus sûre et sa sensibilité est meilleure. Les résultats concordent avec ceux obtenus par spectrographie d'émission.

### Summary

The authors describe a generally applicable method for the determination of minute quantities of molybdenum in rocks, soils, water, foods and biological material. After a suitable solubilisation or mineralisation of the sample, molybdenum is extracted as a complex of  $\alpha$ -benzoïnoxime in chloroform. In this way it is separated from interfering elements and concentrated at the same time.

After destructions of the complex by sulfuric and perchloric acid, molybdenum is reacted with toluene-3,4-dithiol, forming a green complex, and extracted with isoamylacetate. The quantity of molybdenum is determined photometrically at 680 nm. The limit of detection is about 0,1 µg.

The method with dithiol is shown to be preferable to the method with thiocyanate in several respects.

### Literatur

- Allen S. H.* und *Hamilton M. B.*: *Analytica Chimica Acta* **7**, 483 (1952).  
*Balanescu G.*: *Ann. Chim. anal. appl.* **12**, 259 (1930).  
*Baron H.*: *Landwirtschaftl. Forsch.* **7**, 82 (1955).  
*Barshad J.*: *Soil Sci.* **66**, 187 (1948).  
*Bertrand D.*: *Bull. Soc. Chim.* **6**, 1676 (1939).  
*Bickford C. F.* et al.: *J. Amer. Pharm. Ass.* **37**, 255 (1948).

- Bradford G. R. et al.: Soil Sci. **100**, 309 (1965).
- Braun C. D.: Z. anal. Chem. **2**, 36 (1863).
- Busev A. J.: Analytical Chemistry of Molybdenum. Academy of Sciences of the USSR (1964).
- Butcher A. und Mitchel P. C. H.: Chem. Commun. **22**, 176 (1967, Chem. Abstract **66**, 111 149 (1967)).
- Chan K. M. und Riley J. P.: Analytica Chimica Acta **36**, 220 (1966).
- Clark J. L. und Axley J. H.: Analytical Chemistry **27**, 2000 (1955).
- Crouthamel C. E. und Johnson C. E.: Analyt. Chem. **26**, 1284 (1954).
- Gupta U. C. und McKay D. C.: Soil Sci. **99**, 414 (1965).
- Hamence J. H.: Analyst **65**, 152 (1940).
- Healy W. B. und McCabe W. J.: Analyt. Chem. **35**, 2117 (1963). Z. analyt. Chem. **207**, 442, (1965).
- Hunter A. H. und Coleman N. T.: Soil Sci. **90**, 214, (1961).
- Jakob J.: Chem. Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien, Basel 1952.
- Jeffery P. G.: Analyst **81**, 104 (1956).
- Jones G. B.: Analyt. Chim. Acta **10**, 584 (1954).
- Johnson C. M. und Arkley T. H.: Analyt. Chem. **26**, 572 (1954).
- Kaiser H.: Z. analyt. Chem. **209**, 1 (1965).
- Kiermeier F. und Capellari K.: Biochem. Z. **330**, 160, (1958).
- Koch O. G. und Koch G. A.: Handbuch der Spurenanalyse, Springer Verlag Berlin, S. 648—671 (1964).
- Lüders R. und Hüser R.: Landwirtschaftl. Forsch. **7**, 212 (1955).
- Nichols M. L. und Rogers L. H.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 137 (1944).
- Nieriker R. und Treadwell W. D.: Helv. Chim. Acta **29**, 1472 (1946).
- Oelschläger W. Z.: Z. analyt. Chem. **188**, 190 (1962).
- Piper C. S. und Beckwith R. S.: J. Soc. Chem. Ind. **67**, 374 (1948).
- Purvis E. R. und Peterson N. K.: Soil Sci. **81**, 223 (1956).
- Robinson W. O.: Soil Sci. **66**, 317 (1948).
- Sandell E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc. New York, S. 644 (1959).
- Scharrer K. und Eberhardt W.: Z. für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde **73**, 115 (1956).
- Scharrer K. und Höfner W.: Z. für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde **86**, 49 (1959).
- Schaumlöffel E.: Landwirtsch. Forschung **13**, 278 (1960). Landwirtsch. Forschung **15**, 60 (1962).
- Scholl W.: Landwirtsch. Forschung 16. Sonderheft 138 (1962).
- Skewes H. R.: Australian J. Appl. Sci. **10**, 464 (1959).
- Specker H.: Z. analyt. Chem. **221**, 33 (1966).
- Steinberg R. A.: J. Agr. Research **55**, 891 (1937).
- Wenger R.: Diss. Bern 1968.
- Wenger R. und Högl O.: Mitt. LMUH **59**, 525, (1968).