

methoden sind, können als nicht spezifisch gelten, und die erhaltenen Resultate sind als Grenzwerte zu betrachten. Es wurde daher die Mikromethoxylbestimmung angewendet, welche für diese Verbindungen spezifisch ist. Der Vorgang bei der Bestimmung ist folgender: die Organe wurden einer Wasserdampfdestillation unterworfen (in sauren und alkalischen Medien), und das Destillat konzentriert. 5 cm³ des letzteren wurden in einer Verdampfungseprouvette mit 5 g entwässertem Kaliumcarbonat beschickt und erhitzt. Der vom Gasstrom mitgeführte Äthylalkohol wird direkt in die kochende Jodwasserstoffsäure des Methoxylbestimmungsapparates geleitet, wobei die Umsetzung zu Äthyljodid erfolgt. Die weitere Bestimmung ist gleich wie die Mikromethoxylbestimmung. Zum Nachweis, daß tatsächlich Äthyljodid vorlag, wurde in einem besonderen Versuch das bei der Alkoxybestimmung entstehende Äthyljodid in einem mit Kältemischung gekühlten Spitzröhrchen kondensiert, das winzige Tröpfchen mit Wasser gewaschen und schließlich sein Siedepunkt bestimmt, welcher die Gegenwart von Äthyljodid bestätigte.

A. A. Benedetti-Pichler berichtet über gemeinsam mit A. O. Gettler ausgeführte Untersuchungen zur direkten Isolierung kleinster Mengen Äthylalkohol aus Organen. Von der Auffassung ausgehend, daß bei so komplizierten Gemischen wie

Organextrakten nur die direkte Isolierung und Identifizierung des Alkohols beweisend ist, ferner da das gemeinsame Verarbeiten der Organe mehrerer Individuen (wegen der minimalen Mengen) die Kontrolle sehr erschwert, wurde versucht, mit Hilfe von Mikromethoden den Alkohol in Organen einzelner Individuen zu fassen. Die Isolierung des Alkohols erfolgte unter ausschließlicher Verwendung von Destillationsmethoden. Die ursprünglichen Wasserdampfdestillate des Organs wurden durch abwechselnde Destillation mit Alkali und Säuren von flüchtigen basischen und sauren Anteilen befreit. Schließlich wurden bei jeder Destillation die ersten 40% als alkoholführendes Destillat aufgefangen und so das Volumen allmählich auf 5 cm³ gebracht, dessen Alkoholgehalt 0,02 bis 2% betrug. Die weitere Destillation erfolgte in einem besonderen Apparaten, welches im Prinzip an das Mikroverfahren zur fraktionierten Destillation kleinster Flüssigkeitsmengen von F. Emich anschließt. In den reinen Alkoholfraktionen wurde derselbe durch Siedepunktsbestimmung und quantitative Bestimmung des Kohlenstoff-Wasserstoff-Gehaltes nachgewiesen. In einem Falle wurde der Benzoessäureester dargestellt. Die gefundenen Mengen Alkohol stehen in demselben Verhältnis wie die von Niederl für dieselben Destillate bestimmten Mengen.

[A. 136.]

Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Mikroanalyse.

(Unter besonderer Berücksichtigung der in der allgemeinen Sitzung und in der Fachgruppe für analytische Chemie gehaltenen Vorträge.)

Von Dr. WILHELM SCHRÖTER,

Physikalisch-technische Reichsanstalt, Photochemisches Laboratorium, Berlin.

(Eingeg. 26. August 1931.)

Nachdem über die allgemeinen Probleme des mikrochemischen Arbeitens in dieser Zeitschrift von F. Emich ausführlich berichtet worden ist, sollen hier aus der Fülle der für die anorganische Mikroanalyse vorgeschlagenen Verfahren einige wichtige, spezielle Arbeitsmethoden an Hand der Wiener Vorträge besprochen werden.

Über die „Empfindlichkeit“ der mikrochemischen Reaktionen hat Emich ebenfalls in seinem einleitenden Vortrag berichtet. Demnach unterscheidet man, wie auch von Hahn ausgeführt worden ist, die Erfassungsgrenze, das ist die Menge einer Substanz, die überhaupt noch mit einer bestimmten Reaktion nachgewiesen werden kann; dann die Grenzkonzentration, als die geringste Konzentration, in der ein Stoff noch nachweisbar ist, und das Grenzverhältnis, als das Verhältnis eines Stoffes zu einem andern, in größerer Menge vorhandenen, bei welchem der Nachweis des in geringerer Menge vorhandenen Stoffes noch möglich ist. Was das Grenzverhältnis angeht, so sind in der Regel physikalische Methoden (z. B. Bogen- oder Röntgenspektroskopie) den rein chemischen überlegen, umgekehrt ist es aber bei Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration. Die Tendenz in der Mikrochemie geht nun dahin, Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration möglichst herabzusetzen, z. B. durch Arbeiten in sehr feinen Prüfcapillaren mit wenigen $\frac{1}{100}$ mm³ Lösung, wobei sich sehr niedrige Erfassungsgrenzen selbst bei nicht allzu niedrigen Grenzkonzentrationen erreichen lassen, oder etwa beim Tüpfelverfahren, wo man die Grenzkonzentration durch adsorptive Bindung der Probelösung im Tüpfelpapier bedeutend herabsetzen kann. Es gelingt so, z. B. beim Nachweis von Nickel mit Diacetyldioxim bei 10 mm³ Lösung eine Grenzkonzentration von 10^{-7}

(gegenüber von 10^{-6} beim gewöhnlichen Tüpfelverfahren) zu erreichen; so daß bei dieser Reaktion eine Erfassungsgrenze von 10^{-9} g vorliegt.

Die klassische Methode, die **Kristallfällung unter dem Mikroskop**, hat für das neueste Element, das *Rhenium*, eine neue Anwendung gefunden. Es gelingt nach dieser Methode, noch 0,13 bis 0,25 γ Re als Rubidium- oder Cäsiumperhenat sicher nachzuweisen¹⁾. Eine charakteristische, genügend empfindliche Farb-reaktion ist für das neue Element bisher nicht bekannt.

Über einige neue **Tüpfelreaktionen** hat P. Krumholz berichtet. Das p-Dimethylaminobenzylidenrhodamin, das nach Feigl als Silberfarbreagens dient, gibt auch mit *Palladium* eine empfindliche Reaktion (Holzer und Krumholz), wenn man einen Tropfen der Probelösung auf das mit dem Reagens getränkte und getrocknete Papier bringt. Es entsteht ein Niederschlag, der nach außen wandert und durch allmähliche Verstopfung der Poren des Papiers einen violetten Ring bildet. $\frac{1}{1.000.000}$ mg Palladium können an der Ringbildung noch erkannt werden. Von den anderen Platinmetallen reagiert lediglich *Platin* in zweiwertiger Form, die aus der Lösung langsam durch Reduktion durch das Papier entsteht. Es können deshalb noch sehr geringe Mengen Palladium neben Platin erkannt werden.

Ebenfalls von Krumholz stammt ein Tüpfelnachweis von *Zirkon* mit p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure. Tantalate reagieren ähnlich wie Zirkon. Entfernt man mit Salzsäure den Überschuß des rot gefärbten Reagens, so bleibt das braune Zirkonsalz zurück. Es läßt sich so noch 0,1 γ Zirkonsalz nachweisen. Wolfram,

¹⁾ Geilmann u. Brünge, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199, 77 [1931].

Molybdän und Titan, die die Reaktion stören würden, können leicht durch Wasserstoffsuperoxyd in die nicht reagierenden höchsten Oxydstufen übergeführt und so maskiert werden. Ist dagegen Wolfram und Zirkon gleichzeitig vorhanden, so gelingt die Maskierung des Wolframs nicht. Daher bedeutet ein Auftreten der Wolframreaktion auf dem Reagenspapier nach der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd stets die Anwesenheit von Spuren von Zirkon.

Von anderen Farbreaktionen, die in jüngerer Zeit studiert worden sind, sei noch auf die *Rubeanwasserstoffsäure* als Reagens auf Cu, Ni und Co (Ray²⁾) hingewiesen. Kupfer gibt in schwach saurer Lösung eine grünlich schwarze Färbung, Nickel färbt violett, Kobalt in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung braun. Die Reaktionen sind als Faden-, Tüpfel- oder Capillarreaktion ausführbar, die Trennung von Kupfer und Cadmium ist selbst bei großem Cadmiumüberschuß möglich (1 Teil Cu neben 400 Teilen Cd oder Fe). Ebenso ist Nickel neben 400fachem Kobaltüberschuß bzw. 4800fachem Eisenüberschuß noch nachweisbar. Es lassen sich noch 0,002 γ Cu, 0,006 γ Nickel und 0,006 γ Co nachweisen.

Erwähnt sei noch ein **Jodnachweis**, der von Schtschukarew und Ssyssojew³⁾ ausgearbeitet wurde und der auf der Verstärkung eines durch ein Magnetfeld angeregten Induktionsstroms, in dessen Stromkreis zwei Elektroden eingeschaltet sind, durch Spuren von Jod beruht. $3 \cdot 10^{-7}$ freies Jod in 1 cm³ Lösung sind noch nachweisbar.

Eine neuartige Methode zum **Nachweis von Carbonaten** haben F. Feigl und P. Krumholz angegeben⁴⁾. Sie beruht darauf, daß über die angesäuerte Probe ein Tropfen durch Phenolphthalein geröteter Sodaauslösung gebracht wird. Bei Anwesenheit von Carbonaten entfärbt sich der Tropfen unter Bicarbonatbildung; noch 4 γ CO₂ sind nachweisbar. Auch Oxalsäure läßt sich auf diese Weise durch Zersetzen mit konzentrierter Schwefelsäure nachweisen (5 γ). Ähnlich kann Schwefelwasserstoff (1 γ) oder Schwefeldioxyd (2,5 γ) mit einem Tropfen Kaliumferricyanid durch Bildung von Berlinerblau nachgewiesen werden, ferner Fluor (0,0001% Fluor in Minerallösungen ist noch nachweisbar, Erfassungsgrenze 1 γ Fluor⁵⁾).

Von besonderem Interesse ist die **Ausnutzung katalytischer Eigenschaften** für die Mikroanalyse, über die F. Feigl in diesem Heft eingehend berichtet.

In der Metallographie ist oft das Problem, kleinste Stoffbeimengungen im Metall nachzuweisen, zu lösen, da sehr oft die Qualität eines Werkstoffs sich durch kleinste Beimengungen stark verändert. Es kann sich hierbei um homogen gelöste Beimengungen oder um Inhomogenitäten (Schwefel- und Phosphorseigerungen im Eisen) handeln, deren Kenntnis von allergrößter Bedeutung ist. Eine einfache, betriebsmäßige Methode zur Feststellung solcher Beimengungen bietet die sogenannte „**Abdruckmethode**“, über deren Anwendung in der Metallkunde M. Nießner in Wien vortrug. Von den zu untersuchenden Werkstoffen wird ein Schliff angefertigt, der dann auf ein mit Ammoniak befeuchtetes Gelatinepapier aufgepreßt wird. Nach etwa 5 min entfernt man den Schliff und entwickelt den Abdruck mit einer Reagens-

lösung. Kupfer, Kobalt und Nickel läßt sich so mit der oben erwähnten Rubeanwasserstoffsäure nachweisen, Kupfer auch nach Feigl mit Benzinoxim, das nur mit Kupfer ein unlösliches, grünes Salz liefert. Nicht homogen gelöste Bestandteile können ebenfalls auf diese Weise auf dem Abdruck als Punkte sichtbar gemacht werden (z. B. ungelöstes Kupfer in Eisen).

Schwefelseigerungen werden durch Abdrücken des Schliffs auf mit salzsaurer Sublimatlösung befeuchtetes Gelatinepapier ermittelt. Es entstehen gelbe und dunkelbraune bis schwarze Abdrucke, die sich nach der Jod-Azid-Reaktion als Sulfide erweisen. Zum Nachweis von Phosphorseigerungen drückt man den Schliff auf Ammoniomolybdatspapier und entwickelt mit Zinnchlorür, die phosphathaltigen Stellen werden blau, etwa homogen gelöster Phosphor bewirkt schwach blauen Hintergrund. Eine andere Methode zum Nachweis von Phosphorseigerungen beruht auf der Überführung der Phosphorverbindungen auf dem Schliff direkt in Silberphosphid. Entfernt man das nicht als Phosphid gebundene Silber mechanisch, was leicht möglich ist, und behandelt mit Benzylidenrhodamin, so färbt sich das an den Phosphorseigerungen haftende Silberphosphid prachtvoll rot.

Auch oxydische Einschlüsse lassen sich durch ein Abdruckverfahren unmittelbar sichtbar machen. Der besondere Wert des Abdruckverfahrens beruht darauf, daß man genaue Strukturbilder des Metalls erhält, die ihrer verhältnismäßigen Unzerstörbarkeit wegen sogar dokumentarischen Wert erhalten können.

Von **quantitativen mikrochemischen Methoden** sei hier auf eine von Donau⁶⁾ angegebene Goldbestimmung hingewiesen. Diese beruht darauf, daß aus der goldhaltigen Lösung das Gold als rotes Sol auf eine mit Hydrazin vorbehandelte Seide zieht. Nach Versaschen der Seide im Mikroplatintiegel kann das Gold direkt gewogen werden. Eisen (10facher Überschuß), Kupfer und Blei sind ohne Einfluß. Die Methode ist sicher noch von allgemeinerer Anwendbarkeit.

Eine große Rolle spielen bei quantitativen Mikroanalysen **colorimetrische Verfahren**, für die von R. H. Müller die Anwendung von *photoelektrischen Zellen* an Stelle der visuellen Beobachtung vorgeschlagen wird (Vortrag in Wien 1931). Der Photostrom wird entweder optisch oder elektrisch kompensiert und erlaubt, direkt durch Eichkurven auf die Konzentration der Lösung zu schließen. Notwendig für genaues Arbeiten ist Anwendung von monochromatischem Licht von der Wellenlänge der stärksten Absorption der Lösung. Die Methode gestattet sehr genaues Messen, z. B. von pH-Werten nach der Indikatorenmethode u. ä. Durch Anwendung eines durch die Photozelle gesteuerten Relais, das den Bürettenverschluß betätigt, lassen sich Titrationen, bei denen das Ende der Reaktion durch einen Farbumschlag angezeigt wird, rein automatisch vornehmen.

Auch in der **Gasanalyse** haben sich Mikromethoden eingebürgert (Referat von H. Löffler). Ihre Vorteile gegenüber den Makromethoden sind geringer Platzbedarf der Apparatur, schnelle Einzelbestimmung und deshalb rasche Ausführbarkeit von Serienversuchen. Dieser Umstand ist besonders für die Rauchgasanalyse von Wert, wenn es sich um die Feststellung des „Verbrennungsbildes“ einer Heizungsanlage handelt. Der Orsat arbeitet für diesen Zweck zu träge, so daß das Bild verzerrt wird. Mittels Mikrogasanalyse ist es möglich, pro Minute drei Bestimmungen mit $\frac{1}{2}\%$ Genauigkeit auszuführen, so daß man ein einwandfreies, unverzerrtes Diagramm erzielen kann. In der Biologie sind

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 79, 94 [1929]. Journ. Indian chem. Soc. 3, 18 [1926].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60, 669 [1928], referiert in der Ztschr. Mikrochemie 8, 207 [1930].

⁴⁾ Ztschr. Mikrochemie 8, 131 [1930].

⁵⁾ Vgl. mikrochem. Pregl-Band, S. 77 [1929]; Haag, Wien IX, Garellig.

⁶⁾ Ztschr. Mikrochemie 8, 257 [1930].

die Makromethoden ebenfalls weitgehend durch die Mikrogasanalyse verdrängt, z. B. bei der Untersuchung der Blutgase oder des Gaswechsels von Bakterienkulturen. In diesen Fällen stehen in der Regel nur wenige Kubikzentimeter Gas zur Verfügung. In der Regel wird mit Gasmengen von etwa 100 mm³ gearbeitet. Die Büretten besitzen 0,2 bis 0,3 mm Durchmesser, für die Verbrennungsanalyse etwa 1 mm Durchmesser. Die für die Mikroabsorptionsanalyse verwendeten Reagenzien entsprechen vollkommen denen der Makromethoden; die Absorption dauert nur wenige Minuten. Wenn alle Vorbedingungen erfüllt sind, insbesondere der Apparat sehr sauber ist, erzielt man hohe Genauigkeit. Bei der Verbrennungsanalyse wird an einem geheizten Platindraht verbrannt; durch genaue Beobachtung der Drahttemperatur ist fraktionierte Verbrennung möglich.

Für die Bestimmung der Verbrennungswärme brennbarer Gase ist ein Mikrogascalorimeter konstruiert worden. Das Gas wird mit Sauerstoff gemischt und dann in einem kugelförmigen Dewargefäß verpufft, die gesamte Energie wird auf eine Thermometerkugel, die mitten im Calorimeter hängt, gestrahlt. Aus der Druckdifferenz und dem CO₂-Gehalt des Restgases läßt sich die Zusammensetzung wie üblich ermitteln.

Die bequeme, zeit- und materialsparende Arbeitsweise der anorganischen Mikroanalyse hat besonders auch in der Technik Anklang gefunden. Es ist bereits erwähnt worden, daß in der Metallographie die Abdruckmethode mit großem Erfolge Anwendung finden kann. Über die Anwendung mikrochemischer Methoden in anderen technischen Betrieben hat Fr. Graßner auf der Tagung in Wien berichtet. Geringe Mengen von Sedimenten, Kondensaten, Ausschwitzungen u. dgl. in Apparaturen u. dgl. können ohne Mühe untersucht werden, solche Untersuchungen sind oft von ausschlaggebender Bedeutung für den Betrieb. Quantitativ werden in den Stickstoffabriken in großer Zahl Stickstoffanalysen ausgeführt, allerdings besonders für interne Zwecke, da für den Verkauf die Analysenmethode zwischen Käufer und Verkäufer vertraglich vereinbart ist. Es läßt sich z. B. mikrochemisch durch Nachweis von Spuren gewisser Bestandteile ermitteln, ob ein Stickstoffpräparat aus Gaswasser stammt oder nach Haber-Bosch hergestellt ist. Ferner werden durch Spurensuche schädliche Bestandteile technischer Produkte ermittelt, z. B. muß Salmiak für einen bestimmten Verwendungszweck bleifrei sein (unter $\frac{1}{1\,000\,000}$ Pb). Jodspuren in Düngemitteln werden colorimetrisch bestimmt, Metallgifte in Lebensmitteln teils mikroelektrochemisch, teils nach anderen Methoden ermittelt. Von besonderer Wichtigkeit ist die Ermittlung von Quecksilberspuren in der Luft oder in Exkrementen u. dgl., das Quecksilber wird dabei zunächst mikroelektrochemisch auf Kupfer niedergeschlagen und dann destilliert und colorimetrisch mit Diphenylcarbazon bestimmt oder als Kügelchen unter dem Mikroskop ausgemessen. Auch Quecksilberspuren in Essigsäure, die aus Acetylen am Quecksilberkontakt gewonnen worden ist, lassen sich ähnlich bestimmen. Andere Anwendungsmöglichkeiten für mikrochemische Methoden bieten die Ermittlung, ob Öl mit Bleicherde behandelt ist, die Bestimmung von Nickel in gehärteten Fetten (mit Dimethylglyoxim) und von Mangan und Chrom in Wachsen (als Permanganat bzw. -chromat colorimetrisch), Blei im Autoschmierölen (aus dem bleitetraäthylhaltigen Betriebsstoff).

Auch die *Mikrogasanalyse*, weniger in der Form der Bestimmung kleinster Gasmengen als in der

Erfassung kleinster Gasmengen, die in großen Mengen eines andern Gases enthalten sind, hat technische Bedeutung. Bei der Ammoniakherstellung nach Haber-Bosch muß sehr auf Abwesenheit von Schwefel geachtet werden, der als Kontaktgift wirkt. Es gelingt, nach der Methode von Pregl noch 1 mg Schwefel im Kubikmeter Gas zu bestimmen; das Gas wird zu dem Zweck mit Sauerstoff am Platinkontakt verbrannt und der Schwefel als Bariumsulfat mikroanalytisch bestimmt, oder man hydriert nach Ter Meulen und bestimmt den Schwefelwasserstoff. Ein wichtiges Problem der Industrie ist die Kontrolle des Gehaltes der Luft an Schwefeldioxyd in der Nähe der großen Werke. Von Zopf und Wetter stammt eine colorimetrische Schnellmethode, die auf der Entfärbung von Jodjodkalistärkeberuht, 0,1 Teile SO₂ in 1 Million Teilen Luft sind noch erfassbar.

Ferner lassen sich Spuren von Eisen in synthetisch hergestelltem Methanol mikroanalytisch erfassen; in den Metallocarbonylfabriken wird die Luft auf Kohlenoxyd und Carbonyl laufend geprüft. Interessant ist, daß sich noch 1,5 γ Eisenpentacarbonyl in 1 l Luft durch den Geruch bemerkbar machen, während bei der Analyse etwa noch 10 γ zu erfassen sind. Die aus den Carbonylen hergestellten Metalle enthalten alle geringe Mengen CO und H₂ gelöst (unter $\frac{1}{1000}\%$), die sich ebenfalls mikroanalytisch fassen lassen: Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd, Wasserstoff als Wasser mittels Naphthyl-oxychlorophosphin. Dieses scheidet mit Spuren Wasser Salzsäure ab, die sich colorimetrisch bestimmen läßt.

Andere technische Anwendungsmöglichkeit für mikroanalytische Methoden bietet sich in der *Edelmetallkunde*, wie von R. Strebing auf der Tagung in Wien ausgeführt worden ist. Solange als in der Schmucktechnik verwendetes Metall nur Gold in Frage kam, das mit nur wenigen Fremdmetallen (Silber, Kupfer) legiert war, reichte die „Strichmethode“ (Abstrich des Metalls auf einem Probierstein und Beobachtung des Verhaltens gegen bestimmte Säuren [Probiersäure]) aus. Mit der zunehmenden Verwendung von Platin aber wurde in steigendem Maße als Platinersatz sogenanntes Weißgold durch Legieren mit Palladium, Nickel, Zink, Mangan u. a. m. hergestellt. Zur Analyse derartiger Legierungen reichte das einfache Strichverfahren nicht mehr aus und wurde durch ein mikrochemisches Verfahren ersetzt. Es wird nun so verfahren, daß das zu untersuchende Metall — es kann auch schon ein bearbeiteter Gegenstand sein, der dabei nur ganz unmerklich abgenutzt wird — an einem Objekträger mit rauhgeschliffener Vertiefung gerieben wird, wobei etwa 0,5 bis 1 mg des Metalls hängen bleiben. Durch einen Tropfen Säure wird das Metall gelöst, wobei möglichst nur die Beilegierung in Lösung gehen soll und in der Lösung die einzelnen Bestandteile nach den bekannten Methoden bestimmt; Platin und Palladium z. B. durch ihre katalytische Eigenschaft. Beilegierte Bestandteile von 0,5% sind noch deutlich nachweisbar.

Zum Schluß sei noch über eine Arbeit berichtet, die zwar dem eigentlichen Thema dieses Aufsatzes nicht ganz entspricht, deren Ergebnisse aber für die Kenntnis extrem verdünnter Lösungen, wie sie häufig in der Mikrochemie vorhanden sind, von Wert ist (Vortrag von Otto Werner). Lösungen von radioaktivem Blei, Wismut und Polonium, deren Konzentration jenseits jeder analytischen Faßbarkeit liegt, verhalten sich wie kolloidale Lösungen, zeigen kataphoratische Effekte, bei der Ultrafiltration bleibt der aktive Niederschlag auf dem Filter und so weiter. Photographisch läßt sich er-

mitteln, daß in der Lösung der radioaktive Stoff keinesfalls homogen verteilt ist, sondern in einzelnen diskreten Teilchen, für die eine Teilchengröße von 10^{-8} cm sich berechnen läßt, zusammengeballt ist.

Da aber die vorhandene Masse an radioaktiver Substanz nicht ausreicht, um derart große Masseteilchen zu bilden, ferner auch das Löslichkeitsprodukt bei den vorhandenen Ionenkonzentrationen nicht erreicht ist, muß

man annehmen, daß die Erscheinung einen reinen Adsorptionseffekt darstellt. Der radioaktive Stoff wird an zufällig in der Lösung vorhandene Kondensationskeime (Spuren von SiO_2 , Staub, Fe_2O_3 und ähnliches) adsorbiert. Zusatz von geeigneten Elektrolyten bringt die Erscheinung zum Verschwinden. Wismut reagiert als Ampholyt, der in wäßriger Lösung wesentlich als Anion vorliegt, während Blei als Kation vorhanden ist. [A. 147.]

Katalyse und Mikrochemie.

Von Priv.-Doz. F. FEIGL.

2. Chemisches Universitäts-Institut Wien.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie.

(Eingeg. 18. Juli 1931.)

Für die Entwicklung der qualitativen Mikroanalyse und insbesondere für die sogenannte „Spurensuche“ ist die Erkenntnis von Bedeutung, daß nicht etwa eine bestimmte Arbeitstechnik für die mikroanalytische Auswertung einer Reaktion wesentlich ist, sondern daß es darauf ankommt, ganz allgemein solche Nachweismöglichkeiten zu verwerten und aufzufinden, die eine größtmögliche Empfindlichkeit bei tunlichster Unbeirrbarkeit durch anwesende Begleitstoffe verbürgen¹⁾. Wenn wir nun diese Freizügigkeit in der Wahl mikrochemischer Erkennungsmethoden sinngemäß zu verwenden trachten, dann wird unsere Aufmerksamkeit unmittelbar auf die Katalysenreaktionen gelenkt. Liegt es doch im Wesen der katalytischen Wirksamkeit, daß sie schon von kleinen Stoffmengen ausgeht, demnach auch in großen Verdünnungen zur Geltung kommen kann, und daß sie vielfach einsinnig ist. Demnach werden durch katalytische Effekte gerade jene beiden Momente betroffen, welche für die Mikrochemie von besonderer Wichtigkeit sind: Reaktionsempfindlichkeit und Spezifität. Ein Erscheinungsgebiet wie die Katalyse, das nahezu 100 Jahre bekannt und in der reinen und angewandten Chemie von so großer Bedeutung ist, hat auch in der chemischen Analyse Fuß gefaßt. Im Methodenschatz der analytischen Chemie finden sich deshalb zahlreiche Katalysenreaktionen, die teils bewußt aufgenommen, teils bei einer nachträglichen kinetischen Verfolgung des Verlaufes bestimmter Reaktionen erkannt worden sind. Es sei hier lediglich auf die Dennstedtsche Verbrennung, auf Katalysenreaktionen in der Gasanalyse, bei dem Kjeldahl-Verfahren, sowie auf die klassischen Arbeiten von ter Meulen verwiesen, um die diesbezüglichen bekanntesten Methoden zu nennen. Abgesehen von wenigen auch für Mikromethoden adaptierbaren Fällen, handelt es sich aber durchweg um Bestimmungsmethoden der Makroanalyse. In der qualitativen Mikroanalyse scheint, soweit die Literatur darüber Auskunft gibt, erst in jüngerer Zeit die praktische Bedeutung von Katalysenreaktionen gebührend gewürdigt zu werden, offenbar weil lange auf die ausgezeichneten, aber nicht immer völlig zufriedenstellenden klassischen Methoden der qualitativen Mikroanalyse zu einseitig Bedacht genommen worden ist.

Auf die prinzipielle Möglichkeit einer mikrochemischen Auswertung von Katalysenreaktionen verwiesen bereits mehrfache, schon längere Zeit zurückreichende Literaturangaben; dieselben gaben durchweg Bescheid über die Geringfügigkeit jener Stoffmengen, welche sich teils durch direkt von ihnen ausgehende katalytische Effekte, teils durch eine ihnen aufgezwungene (induzierte) Reaktion kenntlich machen lassen. So hat F. Schönbein²⁾ schon 1860 gefunden, daß die in

verdünnter, neutraler Lösung nur äußerst langsam verlaufende Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium durch Zusatz von Eisensalzen momentan eine Jodabscheidung liefert, wodurch die Möglichkeit entsteht, kleine H_2O_2 -Mengen zu erkennen. J. Traube³⁾ hat den der Schönbeinschen Reaktion anhaftenden Mangel, nur in neutraler Lösung zu verlaufen, durch Zusatz eines Gemisches von Eisen- und Kupfersalzen behoben, das auch in saurer Lösung wirkt und als Mischkatalysator darum bemerkenswert ist, weil Cu^{++} -Ion für sich allein die H_2O_2 -J₂-Reaktion nicht beeinflusst. Später hat J. Brode⁴⁾ die Wirksamkeit fast aller Metallsalze auf die in Frage stehende Reaktion untersucht und festgestellt, daß die Schönbeinsche Reaktion noch in einer $\frac{1}{8000}$ normalen H_2O_2 -Lösung bei Gegenwart von 1 Mol. FeSO_4 auf 100 000 l Wasser verläuft, und daß Molybdänsäure und Wolframsäure in saurer Lösung auf die in Frage stehende Reaktion noch in einer Verdünnung von $2 \cdot 10^{-8}$ bzw. $4 \cdot 10^{-7}$ wirken. Nach G. Bredig^{5a)} geht die Zersetzung von H_2O_2 durch Platin noch in einer kolloidalen Platinlösung vor sich, die $7 \cdot 10^{-7}$ Mol. Pt enthält. Es handelt sich demnach durchweg um die Erkennung von Stoffmengen, die nach ihrer Größenordnung unzweifelhaft in das Gebiet der Mikrochemie fallen. Ganz das gleiche gilt auch für die Befunde von S. L. Bigelow⁶⁾, welcher feststellte, daß 0,0014 mg Mannit in 1 cm³ die Autoxydation der 80fachen Na_2SO_3 -Menge zu verhindern vermögen, eine Tatsache, die für die Stabilisierung solcher Lösungen von Belang ist. Nach A. Titoff⁷⁾ unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß die Wirksamkeit von negativen Katalysatoren bei der Autoxydation des Natriumsulfits auf die Vergiftung eines positiven Katalysators, in diesem Falle vornehmlich des Kupfers, zurückzuführen ist. Der Befund⁷⁾, daß selbst ein Milliardstel Grammolekül CuSO_4 im Liter (d. s. $6,3 \cdot 10^{-11}$ g Cu im cm³) auf die Autoxydation von Na_2SO_3 noch einen merklichen Einfluß nimmt, stellt einen Rekord auf dem Gebiete der Katalyse dar und zeigt sinnfällig die mikrochemische Bedeutung von Katalysenreaktionen. Das Cu^{++} -Ion ist ja für viele Oxydationsvorgänge ein positiver Katalysator und wirkt dann stets in großer Verdünnung. Nach E. Abel⁸⁾ läßt sich die katalytische Wirkung des Cu^{++} -Ions noch in einer Verdünnung 0,00004% an der Beschleunigung erkennen, welche die Reaktion zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in essigsaurer Lösung bei Gegenwart dieses Metalles erfährt. Die bisher besprochenen Beispiele verweisen darauf, wie geringe Stoffmengen durch katalytische Effekte noch reaktions-

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1062 [1884].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 37, 257 [1901].

^{5a)} G. Bredig und R. Müller, v. Bernegg, Ztschr. physikal. Chem. 31, 258 [1899].

⁶⁾ Ebenda 26, 493 [1898].

⁷⁾ Ebenda 45, 641 [1903].

⁷⁾ Titoff, loc. cit.

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 19, 477 [1913].

¹⁾ Vgl. F. Feigl, Mikrochemie 1, 8 [1923].

²⁾ Journ. prakt. Chem. 79, 65 [1860].