

mitteln, daß in der Lösung der radioaktive Stoff keinesfalls homogen verteilt ist, sondern in einzelnen diskreten Teilchen, für die eine Teilchengröße von  $10^{-6}$  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  $\text{SiO}_2$ , Staub,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 verbürgen<sup>1)</sup>. 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. Schönbein<sup>2)</sup> 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mengen zu erkennen. J. Traube<sup>3)</sup> 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  $\text{Cu}^{++}$ -Ion für sich allein die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -J<sub>2</sub>-Reaktion nicht beeinflusst. Später hat J. Brode<sup>4)</sup> 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei Gegenwart von 1 Mol.  $\text{FeSO}_4$  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<sup>5a)</sup> geht die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  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. Bigelow<sup>6)</sup>, welcher feststellte, daß 0,0014 mg Mannit in 1 cm<sup>3</sup> die Autoxydation der 80fachen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Menge zu verhindern vermögen, eine Tatsache, die für die Stabilisierung solcher Lösungen von Belang ist. Nach A. Titoff<sup>7)</sup> 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 Befund<sup>7)</sup>, daß selbst ein Milliardstel Grammolekül  $\text{CuSO}_4$  im Liter (d. s.  $6,3 \cdot 10^{-11}$  g Cu im cm<sup>3</sup>) auf die Autoxydation von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  noch einen merklichen Einfluß nimmt, stellt einen Rekord auf dem Gebiete der Katalyse dar und zeigt sinnfällig die mikrochemische Bedeutung von Katalysenreaktionen. Das  $\text{Cu}^{++}$ -Ion ist ja für viele Oxydationsvorgänge ein positiver Katalysator und wirkt dann stets in großer Verdünnung. Nach E. Abel<sup>8)</sup> läßt sich die katalytische Wirkung des  $\text{Cu}^{++}$ -Ions noch in einer Verdünnung 0,00004% an der Beschleunigung erkennen, welche die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  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-

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1062 [1884].

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 37, 257 [1901].

<sup>5a)</sup> G. Bredig und R. Müller, v. Bernegg, Ztschr. physikal. Chem. 31, 258 [1899].

<sup>6)</sup> Ebenda 26, 493 [1898].

<sup>7)</sup> Ebenda 45, 641 [1903].

<sup>7)</sup> Titoff, loc. cit.

<sup>8)</sup> Ztschr. Elektrochem. 19, 477 [1913].

<sup>1)</sup> Vgl. F. Feigl, Mikrochemie 1, 8 [1923].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 79, 65 [1860].

kinetisch erfaßbar sind. Für praktische Zwecke wird man wohl raschere Methoden zu gebrauchen wünschen, als es Geschwindigkeitsmessungen sind, selbst unter der Gefahr, weniger günstige Erfassungsgrenzen zu erhalten. Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind auch die Stoffmengen, welche sich durch relativ einfache Katalysenreaktionen erkennen lassen, durchaus von jener Größenordnung, die nach den klassischen Methoden der Mikrochemie, beispielsweise durch Kristallfällungen nachweisbar sind; vielfach unterbieten sie diese aber noch um ein beträchtliches, wie eine Reihe von Katalysenreaktionen zeigt, die in den letzten Jahren analytisch verwertet worden sind.

So gestattet die schon lange bekannte Verdichtung von Gasen (z. B. Wasserstoff) an der Oberfläche von fein verteiltem Platin, Palladium u. a. Platinmetallen, in einer Durchführungsart, die F. L. Hahn<sup>9)</sup> beschrieben hat, die Erkennung von 0,04  $\gamma$  Platin oder 0,01  $\gamma$  Palladium mit Hilfe einer Tropfenreaktion. Demselben Forscher<sup>10)</sup> verdanken wir die mikrochemische Auswertung der von C. A. Oudemans<sup>11)</sup> erstmalig beobachteten Katalyse der Reaktion zwischen Ferrisalz und Thiosulfat durch Kupfersalze, welche in einer einfachen Durchführungsform noch den Nachweis von 0,02  $\gamma$  Kupfer in einem Tropfen gestattet. Eine von K. A. Hofmann<sup>12)</sup> beobachtete Erhöhung der Oxydationswirkung von  $\text{KClO}_3$  durch Osmiumsälze läßt sich zweckmäßig zu einem empfindlichen Nachweis von 0,005  $\gamma$  Osmiumtetroxyd in Form von Tüpfelreaktionen verwenden<sup>13)</sup>. Neuerdings haben auch N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko<sup>14)</sup> die von A. Guyard<sup>15)</sup> erstmalig beobachtete Katalyse der Anilinschwärzbildung durch Vanadinsalze zum Nachweis kleiner Mengen von Vanadin empfohlen. Auf die katalytische Wirkung von Wismutspuren bei der Reduktion von Bleisalzen durch alkalische Stannitlösung haben F. Feigl und P. Krumholz<sup>16)</sup> aufmerksam gemacht; diese Katalyse erfolgt noch bei einer Verdünnung 1 : 90 000 000 und ist, wie H. K. Barensteen und M. Frey<sup>17)</sup> gezeigt haben, auch für medizinische Zwecke verwertbar, indem sie bei der Luestherapie durch Wismutsalze die Feststellung geringster Wismutmengen in Gewebsteilen und kleinen Mengen Körperflüssigkeit ermöglicht und dadurch in kürzester Zeit Aufgaben lösen läßt, zu denen vordem große Materialmengen und längeres Arbeiten erforderlich waren.

Wir wissen heute bereits, daß wir nicht nur Metalle (Kationen), sondern auch nichtmetallische Gruppen (Anionen) durch Katalysenreaktionen mikrochemisch nachweisen können. G. Denigès<sup>18)</sup> verdanken wir einen empfindlichen Nachweis von  $\text{CN}^-$ -Ion der auf der katalytischen Beschleunigung der Überführung von Alloxan in Oxaluramid mit Dialursäure beruht, welche letztere durch ihr gutes Kristallisationsvermögen leicht erkennbar ist. Desgleichen ist auch der bekannte Nachweis von Blausäure durch die empfindliche Kupferacetat-benzidin-

Reaktion<sup>19)</sup> katalytischer Natur (Erf.-Gr. 0,25  $\gamma$  Cyan.). Sofern wir eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von Verbindungen durch Komplexbindung zu den Katalysen rechnen, wären hier auch die empfindlichen Nachweise von Kieselsäure<sup>20)</sup>, Phosphorsäure<sup>21)</sup> und Fluor<sup>22)</sup> anzuführen, welche in Form von Tüpfelreaktionen den Nachweis von 0,1  $\gamma$   $\text{SiO}_2$ , 0,05  $\gamma$   $\text{P}_2\text{O}_5$  oder 1  $\gamma$  F gestatten. Eine Reihe von mikrochemischen Nachweisen für Verbindungen des zweiwertigen Schwefels beruhen auf der von F. Raschig<sup>23)</sup> erstmalig beschriebenen Katalyse der Jod-Azid-Reaktion durch Thiosulfat. Diese Katalysenreaktion hat sich für den überaus empfindlichen und zugleich eindeutigen Nachweis von löslichen und unlöslichen Sulfiden (0,02  $\gamma$   $\text{Na}_2\text{S}$ )<sup>24)</sup> sowie von Rhodaniden (1,5  $\gamma$   $\text{KCNS}$ )<sup>25)</sup> auswerten lassen. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich durch eine einfache Manipulation, nämlich durch Ausschütteln von Wasser mit einem Quecksilbertropfen und Anstellung der Azidreaktion mit demselben noch Sulfidspuren (0,05  $\gamma$   $\text{H}_2\text{S}$  in 10  $\text{cm}^3$ ) im Wasser erkennen lassen<sup>26)</sup>, die sich einer Auffindung mittels der überaus empfindlichen Methylenblau-Reaktion entziehen. Das gleiche Verfahren, welches die leichte Quecksilbersulfid-Bildung des metallischen Quecksilbers benützt, hat sich auch für den Nachweis von elementarem Schwefel (0,01  $\gamma$  S in 10  $\text{cm}^3$ ) im Schwefelkohlenstoff bewährt<sup>27)</sup>.

Im Nachfolgenden seien einige Modellversuche beschrieben, welche analytisch faßbare katalytische Effekte betreffen<sup>28)</sup>.

#### 1. Nachweis von Nitraten.

Die Einwirkung des durch Zink und Schwefelsäure entbundenen Wasserstoffs auf Kaliumpermanganat verläuft nur langsam, weil die Geschwindigkeit der Vereinigung des atomaren zu molekularem Wasserstoff größer ist als die der Reduktion des Permanganates. Setzt man aber kleine Mengen von Nitraten zu, dann wird durch den atomaren Wasserstoff Nitrat zu Nitrit reduziert, welches von dem gleichzeitig anwesenden Permanganat wieder zu Nitrat oxydiert und der Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs neuerlich ausgesetzt wird.

Auf diese Weise lassen sich unter Anstellung eines Parallelversuchs Nitrats nachweisen; die Versuchsbedingungen (verdünnte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zur schnellen Erkennung einer Entfärbung) bringen es mit sich, daß die Erkennung von  $\text{NO}_3^-$ -Ion nicht sehr empfindlich ist, da sich Verluste durch Entweichen von salpetriger Säure nicht vermeiden lassen. Immerhin kann bei Abwesenheit anderer reduzierender und oxydierender Substanzen Nitrat erkannt werden auch in Gegenwart solcher Verbindungen, bei denen sich die bekannte Bruzin- und Diphenylamin-Reaktion nicht anwenden läßt.

<sup>19)</sup> Vgl. A. Sieverts u. A. Hermsdorf, Ztschr. angew. Chem. 34, 3 [1921].

<sup>20)</sup> F. Feigl u. P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, 82.

<sup>21)</sup> F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. 61, 454 [1922]; 74, 386 [1928]; 77, 299 [1929].

<sup>22)</sup> F. Feigl u. P. Krumholz, loc. cit.

<sup>23)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 2088 [1915].

<sup>24)</sup> F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. 74, 369 [1928]; vgl. auch F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 284.

<sup>25)</sup> F. Feigl, Mikrochemie 7, 12 [1929].

<sup>26)</sup> F. Feigl u. L. Weidenfeld, Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, S. 132.

<sup>27)</sup> F. Feigl u. L. Weidenfeld, loc. cit.

<sup>28)</sup> Die Versuche wurden im Verlaufe von Arbeiten über die analytische Auswertung von Katalysenreaktionen vom Verf. und seinen Mitarbeitern durchgeführt und sind bisher noch nicht veröffentlicht worden.

<sup>9)</sup> Mikrochemie 8, 77 [1930].

<sup>10)</sup> F. L. Hahn u. G. Leimbach, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3070 [1922].

<sup>11)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 6, 129 [1867].

<sup>12)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3329 [1912]; vgl. auch K. A. Hofmann, O. Ehrhart u. O. Schneider, ebenda 46, 1657 [1913].

<sup>13)</sup> Nach Versuchen von S. Pickholz; vgl. hierzu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 188.

<sup>14)</sup> Chem. Ztrbl. 1930, I, 412. <sup>15)</sup> Ebenda 1876, 120.

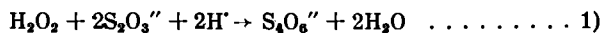
<sup>16)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1136 [1929].

<sup>17)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 1.

<sup>18)</sup> Ebenda 4, 149 [1926].

2. Nachweis von Metallpersäuren<sup>29)</sup>.

Bekanntlich hat E. Abel<sup>30)</sup> in einer sehr bedeutungsvollen Untersuchung gezeigt, daß die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die gemäß



verläuft, einen ganz andern Weg einschlägt, wenn Molybdate zugegen sind. Die Umsetzung verläuft dann gemäß



führt also zu ganz andern Reaktionsprodukten als die nicht katalysierte Reaktion. E. Abel hat auch die Erkennung der gemäß 2. erscheinenden Reaktionsprodukte einem Vorlesungsversuch über Katalysenreaktionen zugrunde gelegt<sup>31)</sup> und darauf hingewiesen, daß noch 10<sup>-8</sup>% Molybdän sich durch die von ihm erzeugte Reaktionsablenkung kenntlich machen.

Die Abelsche Reaktion läßt sich demnach zum Nachweis von Molybdän verwerten. Nach unseren Versuchen wirken in gleicher Weise wie Molybdän auch noch Wolfram-, Titan-, Vanadin-, Zirkon- und Thoriumsalze, demnach durchwegs Metalle, welche zur Bildung von Perverbindungen befähigt sind. Die Abelsche Katalyse ist demnach ein Reagens auf die saure —O—OH-Gruppe, was sich auch dadurch bestätigen ließ, daß die leicht zugängliche Peressigsäure und Perphosphorsäure die gleiche Reaktionsablenkung mit  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  liefern wie die obengenannten Metallpersäuren. Allen Persäuren ist nach unsern Befunden noch eine andere katalytische Wirkung eigen, nämlich die Fähigkeit, die für sich allein in schwach essigsaurer Lösung nur langsam verlaufende Bromabscheidung aus Kaliumbromid und Wasserstoffsuperoxyd zu beschleunigen.

Die Empfindlichkeit des Nachweises der genannten Metalle durch die Wirkung ihrer Perverbindungen auf Thiosulfat (Bildung von  $\text{BaSO}_4$  unter geeigneten Bedingungen) ist wesentlich größer als alle anderen üblichen Nachweisreaktionen.

Ausführung: Man vereinigt je 2 cm<sup>3</sup> von a) 1 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 100 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ , b) 25 g  $\text{BaCl}_2$  in 100 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ , c) 0,1 n-Essigsäure, d) 0,7%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Nach Herstellung der Reagenslösung wird diese in zwei Teile geteilt, zu je einem Teil 4 cm<sup>3</sup> der tunlichst neutralen Probelösung bzw. 4 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt und unter zeitweiligem Umschütteln stehengelassen. Die Blindprobe trübt sich etwa nach 15 bis 20 Minuten infolge Schwefelausscheidung, während die Normalprobe bei Gegenwart von Mo, W, Ti usw. je nach deren Menge sich schon nach kurzer Zeit infolge  $\text{BaSO}_4$ -Ausscheidung sichtbar trübt. Die nachstehende Tabelle zeigt die Empfindlichkeit der Katalysennachweise:

Metall	Zeit bis zum Auftreten einer deutlich. $\text{BaSO}_4$ -Ausscheidung (Trübung) min	Erfassungsgrenze in 4 cm <sup>3</sup> -Lösung $\gamma$	Grenzkonzentration
Mo	5—8	1	1:4000000
W	5—8	2	1:2000000
Vd	5—8	1	1:4000000
Ti	5—8	0,5	1:8000000
Zr	5—8	1	1:4000000
Th	5—8	0,5	1:8000000

<sup>29)</sup> Nach Versuchen von F. Deutsch, E. Fränkel und F. Heynsar.

<sup>30)</sup> Monatsh. Chem. 34, 821 [1913].

<sup>31)</sup> Ztschr. Elektrochem. 19, 480 [1913].

## 3. Analytische Auswertung einer Eisenkatalyse.

Bekanntlich entsteht Tetrathionat aus Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd, und überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd ist auf Thiosulfat in essigsaurer Lösung ohne Einwirkung. Die vielfach festgestellte katalytische Wirkung von Eisensalzen bei Oxydationsprozessen macht sich nun in interessanter Weise auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Polythionate (Tri-, Tetra- und Pentathionat) geltend; es entsteht nämlich bei Anwesenheit von  $\text{Fe}^{II}$ - oder  $\text{Fe}^{III}$ -Salzen Sulfat, und an einer bei Anwesenheit von  $\text{BaCl}_2$  entstehenden Trübung durch Bariumsulfat lassen sich noch kleine Eisenmengen erkennen. Für den Nachweis von Eisen dürfte im Hinblick auf die zahlreichen ausgezeichneten Methoden zur Erkennung dieses Elementes die genannte Katalysenreaktion, die etwa so empfindlich ist wie der Rhodanidnachweis, keine Bedeutung besitzen, hingegen könnte sie vielleicht für die Analyse von Polythionaten brauchbar sein. Die Oxydation von Polythionat durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisensalzen könnte vielleicht einiges Interesse als Modellversuch für die Einwirkung eines Eisenmoloxydes haben. Bekanntlich wird angenommen, daß die Primäroxyde (Moloxyde) des Eisens als Peroxyde aufzufassen sind. Da nun Wasserstoffsuperoxyd als echtes Peroxyd unwirksam ist, so liegt die Annahme nahe, daß in den Moloxyden der angelagerte Sauerstoff aktiviert wird.

4. Nachweis von Chrom<sup>32)</sup>.

Nach F. Ibbotson und R. Howden<sup>33)</sup> wird die Oxydation von Chrom(3)-Salzen durch Kaliumpersulfat in saurer Lösung durch lösliche Silbersalze dermaßen beschleunigt, daß schon bei Zimmertemperatur in kürzester Zeit die Oxydation beendet ist. Verbindet man diese katalytische Oxydation mit der von P. Caze neuve<sup>34)</sup> beschriebenen Farbreaktion (Violett-färbung mit Diphenylcarbazon in der Eproutette), so kann man auf diese einfache Weise Chrom in saurer Lösung selbst in Spuren erkennen, was gegenüber der sonst üblichen alkalischen Oxydation wesentliche Vorteile bietet.

Ausführung: Die auf Chrom zu prüfende Lösung, die keine oder nur wenig Halogenide enthalten darf, wird mit einer gesättigten  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung und mit ein bis drei Tropfen einer zweiprozentigen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt und 2—3 min stehengelassen. Hierauf werden einige Tropfen einer alkoholischen Diphenylcarbazon-Lösung zugefügt, wonach je nach der Menge des enthaltenen Chroms eine rosa-violett bis rosa Färbung auftritt, die beim Stehen mißfarben wird.

Auf diese Weise sind in 1 cm<sup>3</sup> noch 0,15  $\gamma$  Chrom (1:670000) nachweisbar. In Form einer Tropfenreaktion auf einer Tüpfelplatte lassen sich noch 0,08  $\gamma$  Chrom (1:625000) erkennen.

5. Nachweis von Silber<sup>35)</sup>.

$\text{HgCl}_2$  wird durch Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung zu Kalomel und in weiterer Folge langsam zu elementarem Quecksilber reduziert. Auf Zusatz von

<sup>32)</sup> Nach Versuchen von Frl. L. Weidenfeld.

<sup>33)</sup> Chem. News 90, 320 [1904]; Chem. Ztrbl. 1905, I, 562.

<sup>34)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 131, 346 [1900]; Chem. Ztrbl. 1901, II, 688.

<sup>35)</sup> Nach Versuchen von E. Fränkel und H. J. Kapulitzas; vgl. auch F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 70.

Spuren Silbernitrat erfolgt jedoch momentan eine Schwarzfärbung der Quecksilbersalzlösung durch Abscheidung von feinverteiltem Quecksilber. Offenbar wirken in diesem Falle kleine Mengen von elementarem Silber als Keime für die Abscheidung von Quecksilber; es läge dann ein analoger Fall vor, wie bei der Wirksamkeit von Wismutkeimen bei dem schon früher erwähnten Wismutnachweis. Diese Tatsache läßt sich zum Nachweis von Silber Spuren benützen, wenn man als Reagens eine Aufschwemmung von Kalomel in Phenylhydrazin-Eisessig verwendet.

**Ausführung:** Frisch gefälltes, gut gewaschenes Kalomel wird in wenig Wasser aufgeschlämmt und eine Lösung von einem Teil Phenylhydrazin und zwei Teilen Eisessig hinzugesetzt. Teilt man nun diese Aufschwemmung in zwei Teile und bringt zu dem einen Teil 1 cm<sup>3</sup> einer

sehr verdünnten AgNO<sub>3</sub>-Lösung, so entsteht je nach der Menge des Silbers sofort oder nach wenigen Minuten eine schwarzgraue Abscheidung von Quecksilber, während in der Parallelprobe eine Reduktion erst nach weit längerem Stehen wahrnehmbar ist.

Bei einer Silbernitrat-Lösung, welche 1 : 62 000 000 verdünnt ist, entsteht die für den positiven Ausfall des Silber nachweises charakteristische Graufärbung unmittelbar nach Zusatz der Ag-Lösung zum Reagens; bei einer Verdünnung 1 : 200 000 000 war ein deutlicher Farbunterschied von Probe- und Vergleichslösung nach fünf bis sieben Minuten deutlich sichtbar. Die jeweiligen Erfassungsgrenzen betragen demnach 0,016 bzw. 0,005 γ Ag pro cm<sup>3</sup>.

Der erwähnte Silber nachweis übertrifft daher an Empfindlichkeit alle bisher bekannten. [A. 122.]

## Schnellanalytische Methoden durch Phasentrennung mittels der Zentrifuge.

Von Priv.-Doz. Dr. W. KUNITZ, Halle.

Mineralogisches Institut der Universität Halle a. d. Saale.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie.

(Eingeg. 11. Juni 1931.)

Für zahlreiche Untersuchungszwecke vermag eine quantitative Bestimmung der Phasengehalte oft wertvollere Aufschlüsse zu geben als die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung. Die Methoden, die sich ausschließlich auf die Bestimmung der Phasen erstrecken, sind als Phasenanalyse von der chemischen Analyse abgetrennt und bisher mit Erfolg angewandt worden bei der Trennung folgender Phasengemische: Gesteine, Kohlen, Salze, Bohrproben, Hüttenprodukte, Tone; sie dürften sich aber auch bei der Untersuchung anderer natürlicher und technischer Produkte vorteilhaft verwenden lassen.

Zwei verschiedene Bestimmungsarten stehen zur Verfügung: 1. Die indirekte Berechnung der Phasen aus der chemischen Zusammensetzung. Die chemische Analyse zerstört zwar die Phasen, doch gestattet sie unter gewissen Voraussetzungen eine ziemlich genaue Berechnung der Phasen. 2. Von den direkten Methoden wurde bisher am meisten die planimetrische Ausmessung von Dünnschliffen oder Anschliffen angewandt. Diese Methode ist sehr umständlich und langwierig, auch liefert sie erst bei der Vermessung mehrerer Dünnschliffe richtige Durchschnittswerte.

Schon frühzeitig hat man sich die Dichteunterschiede der Phasen für Trennungen zunutze gemacht. Das gepulverte Material wird hierbei in schweren Lösungen, die als Zwischenphase dienen, suspendiert; in solchen Medien sinken die Phasen unter, die schwerer sind als die Flüssigkeit, die leichteren steigen nach oben, man erhält also stets zwei Fraktionen. Bis vor nicht allzu langer Zeit hat man diese Trennungen im Schwerefeld der Erde ausgeführt. Man mußte hierbei noch ziemlich grobes Pulver verwenden, um ein schnelles Absinken der schwereren Phasen zu erzielen. Die mikroskopische Untersuchung hat aber gezeigt, daß gröbere Körner häufig aus mehreren Phasen zusammengesetzt sind; solche inhomogene Körner besitzen eine recht wechselnde Dichte und verunreinigen sämtliche Fraktionen. Erst die Anwendung der Zentrifuge ermöglichte den Übergang zu viel feineren Pulvern und lieferte damit Fraktionen von einem Reinheitsgrad, der für quantitative Bestimmungen ausreicht. Noch andere Vorteile gewährt die Anwendung der Zentrifuge bei den Trennungen; infolge der außerordentlichen Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit lassen sich Phasezerlegungen in weit kürzerer Zeit als bisher durch-

führen; außerdem können recht geringe Dichteunterschiede für die Phasentrennungen ausgenutzt werden.

Besondere Schwierigkeiten bereitet nach dem Zentrifugieren das Abtrennen der leichteren Fraktion von der am Boden befindlichen schwereren Fraktion. Von den zahlreichen Methoden und Zentrifugengefäßen bietet die von Wolffsche Pipette<sup>1)</sup> die einfachste und beste Lösung.

Ein zylindrisches, unten pipettenförmig ausgezogenes Gefäß wird in das mit schwerer Lösung angefüllte Zentrifugengefäß eingehängt. In die Pipette wird das Phasenpulver eingetragen und nach dem Umrühren zentrifugiert. Die schwere Phase sinkt durch die untere Pipettenöffnung auf den Boden des Zentrifugengefäßes; die leichtere Phase bleibt im oberen Teil der Pipette zurück. Sie kann durch Aufsetzen des Korkens und Schließen des Hahnes zusammen mit der Pipette herausgenommen und nach dem Abfiltrieren der schweren Lösung der Wägung zugeführt werden. Man erhält aber nur zwei Fraktionen, bei mehreren Phasen muß man die weitere Zerlegung mit neuen Trennungsfüssigkeiten, deren Dichten zwischen den zu trennenden Phasen liegen, durchführen.

Das Einstellen der schweren Lösungen auf die erforderliche Dichte erfolgt am besten durch Verdünnen. Recht vorteilhaft hat sich hierbei der Zusatz des Verdünnungsmittels aus einer Bürette<sup>2)</sup> erwiesen. Eine Eichkurve (Abb. 2), die man sich durch Eichkörper bestimmter Dichte für die gleiche Vorlage (also: gleiches Volumen und gleiche Konzentration) der schweren Lösung, wie man sie für die Trennung verwendet, ermittelt hat, liefert die Anzahl Kubikzentimeter, die man jeweils zuzusetzen hat.

Eine solche logarithmische Eichkurve, bei der auf der Abszisse die Dichten, auf der Koordinate die ent-

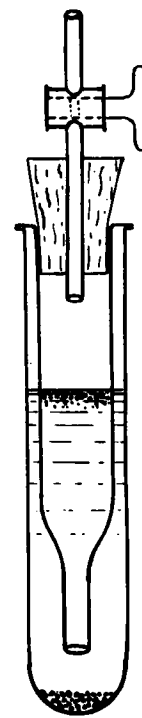


Abb. 1.

<sup>1)</sup> F. v. Wolff, Die Trennung fester Phasen mit der Zentrifuge, Fortschr. d. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 1927, 93–95; Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. 19; vgl. auch Müller, Mitt. Min., Geol. Staatsinst. Hamb. 1929, H. 11; Schröder, Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. 1930 A, 38–40.

<sup>2)</sup> W. Kunitz, Die Isomorphieverhältnisse in der Hornblendegruppe, Neues Jahrb. Mineral., Geol. Paläont. 1929 B, Bd. 60, 171.