

Aus der Mutterlauge des Benzils schieden sich bei  $-15^{\circ}$  farblose Tafeln ab, die, aus Petroläther umkristallisiert, 0.25 g wogen und bei  $55-56^{\circ}$  schmolzen, ebenso eine Mischung mit gewöhnlichem Desoxy-benzoin.

$C_{14}H_{12}O$  (196.1). Ber. C 85.67, H 6.17. Gef. C 85.45, H 6.09.

Mit Phenyl-hydrazin wurde das bekannte Desoxy-benzoin-Phenyl-hydrazon<sup>7)</sup> erhalten, das durch Schmp., Misch-Schmp. und Elementaranalyse identifiziert wurde.

### 285. F. Feigl und P. Krumholz: Zur analytischen Auswertung von Katalysen-Reaktionen: Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 6. Juni 1930.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> ist darauf hingewiesen worden, daß zuweilen mit der koordinativen Bindung von Bestandteilen einer Komplexverbindung eine erhöhte Reaktionsfähigkeit einhergeht. Solche Erscheinungen können mit Katalysen-Reaktionen auf das engste zusammenhängen, und sofern eine analytische Auswertung möglich ist, besteht diese dann darin, durch eine Katalysen-Reaktion den Katalysator zu erkennen. Da nun im Wesen der Katalyse vielfach die spezifische Wirkung kleinster Substanzmengen liegt, so folgt daraus unmittelbar die mikrochemische Brauchbarkeit derartiger Reaktionen.

Als eine Art koordinativer Bindung darf wohl auch die bekannte Adsorption von Gasen an der Oberfläche von metallischem Platin und Palladium aufgefaßt werden. Daß damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit verbunden sein kann, hat C. Zenghelis<sup>2)</sup> an einigen Beispielen gezeigt: Wasserstoff ist beim Ausströmen aus einem Platin- oder Palladium-Röhrchen imstande, Jod zu Jodwasserstoff, Ferri- zu Ferrosalzen, Mercuri- zu Mercurosalzen und Molybdate zum sogenannten „Molybdänblau“ zu reduzieren. Im Falle des Wasserstoffs könnte allerdings angenommen werden, daß nicht die koordinative Bindung dieses Gases, sondern seine atomare Aufnahme im Platin oder Palladium die genannten Reduktionswirkungen, die dem molekularen Wasserstoff nicht zukommen, hervorruft. Nach den Versuchen von Zenghelis ist aber auch aus Platin- oder Palladium-Röhrchen in eine Molybdat-Lösung ausströmendes Kohlenmonoxyd imstande, das Molybdat zu reduzieren; in diesem Falle ist die Reduktionswirkung wohl lediglich auf eine mit der Adsorption zusammenhängende Strukturänderung des Kohlenoxyd-Moleküls zurückzuführen.

Bekanntlich werden nun Palladiumsalz-Lösungen durch Kohlenoxyd zu metallischem Palladium reduziert; von solcherart gebildetem, fein verteiltem

<sup>7)</sup> Smith u. Ransom, Amer. chem. Journ. **16**, 111 [1894].

<sup>1)</sup> F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 [1922]; F. Feigl u. F. Neuber, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 376 [1923]; F. Feigl u. E. Chargaff, Monatsh. Chem. **49**, 417 [1928]; F. Feigl u. P. Krumholz, B. **62**, 1138 [1929]; F. Feigl u. J. Tamchyna, B. **62**, 2230 [1929]; F. Feigl u. A. Bondi, Monatsh. Chem. **53/54**, 508 [1929].

<sup>2)</sup> C. Zenghelis, Zeitschr. analyt. Chem. **48**, 700 [1909].

Palladium ist zu erwarten, daß es gemäß seiner großen freien Oberfläche in bezug auf die Aktivierung des Kohlenmonoxyds besonders wirksam sein müsse. Da nun auch Molybdate durch ihren Einbau in komplexe Phosphormolybdänsäure leichter zu Molybdänblau reduzierbar werden<sup>3)</sup>, so konnte erwartet werden, daß sich unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ein empfindlicher Nachweis von Palladium ausarbeiten lassen müsse. Darauf bezügliche Versuche haben diese Vermutungen bestätigt; unter Einhaltung bestimmter Versuchs-Bedingungen lassen sich selbst solche Spuren Palladiummetall, die für sich mit freiem oder bewaffnetem Auge nicht mehr wahrnehmbar sind, durch die Aktivierung des Kohlenmonoxyds und Einwirkung desselben auf Phosphormolybdat erkennen. Andere Metalle reagieren unter den Versuchs-Bedingungen nicht. Der nachstehende Nachweis kann daher als spezifisch für Palladium angesehen werden.

Zum Nachweis des Palladiums wird 1 ccm der schwach sauren Lösung (die Acidität soll  $n/_{10}$  bis  $n/_{2}$  betragen) mit 5 Tropfen einer 5-proz. Phosphormolybdänsäure-Lösung versetzt, zum Sieden erhitzt und ein rascher Strom von Kohlenmonoxyd durchgeleitet. Das letztere wird zweckmäßig durch Eintropfen von Ameisensäure in warme konz. Schwefelsäure dargestellt.

Je nach der Palladiummenge entsteht sofort oder nach einigen Minuten eine Blau- bis Grünfärbung.

- 1 ccm einer Lösung 1 : 1.000.000 lieferte nach  $\frac{1}{2}$  Min. Blaufärbung.
- 1 ccm einer Lösung 1 : 10.000.000 lieferte nach 1 Min. Grünfärbung.
- 1 ccm einer Lösung 1 : 20.000.000 lieferte nach 2 Min. Grünfärbung.
- 1 ccm einer Lösung 1 : 40.000.000 lieferte nach 5 Min. Grünfärbung.

Alle Lösungen waren  $n/_{2}$ -salzsauer. Ein mit  $n/_{2}$ -Salzsäure ausgeführter Parallelversuch zeigte nach 5 Min. langer Einwirkung von Kohlenmonoxyd keinerlei Verfärbung.

Die Erfassungsgrenze beträgt demnach 0.025  $\gamma$  Palladium im ccm.

Bezüglich des Verhaltens anderer Platinmetalle ist folgendes zu berichten: Eine 0.1-proz. Lösung von Platin(IV)-chlorid, mit 5 Tropfen 5-proz. Phosphormolybdänsäure versetzt, zeigt nach 3 Min. langem Einleiten von Kohlenmonoxyd eine deutliche Blaufärbung; in einer 0.025-proz. Lösung entsteht nach Zusatz von Phosphormolybdänsäure erst nach 3 Min. eine schwache Grünfärbung. Die letztgenannte Lösung zeigt aber schon nach 2 Min. langer Einwirkung von Kohlenmonoxyd eine deutliche Blaufärbung, wenn 0.1  $\gamma$  Palladium (Pd:Pt = 1 : 2500) zugegeben werden. Es darf daraus wohl geschlossen werden, daß die Eigenreaktion der von uns verwendeten Platinsalze von einem geringen Palladiumgehalt (einige Hundertelprozent) herrühren dürfte.

Das gleiche dürfte für die von uns verwendeten Rhodium-Lösungen gelten; eine 0.05-proz. Lösung gab nach 5 Min. langer Einwirkung von Kohlenmonoxyd eine schwache Blaufärbung; auf Zusatz von 0.25  $\gamma$  Palladium zur verwendeten Rhodium-Lösung (Pd:Rh = 1 : 2000) trat schon nach 2 Min. eine deutliche Blaufärbung ein.

Iridium-, Osmium- und Ruthenium-Salze katalysieren die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch Kohlenmonoxyd ebenfalls nicht;

<sup>3)</sup> F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 [1922].

da aber die Eigenfarbe der genannten Salze die Erkennung von Molybdänblau beeinträchtigt, so empfiehlt es sich, um in solchen Fällen etwa anwesendes Palladium nachzuweisen, nach der Einwirkung des Kohlenmonoxyds mit Amylalkohol auszuschütteln. Das gebildete Molybdänblau, sowie die unverbrauchte Phosphormolybdänsäure werden vom Amylalkohol aufgenommen. Es kann dann der positive Ausfall der Reaktion leicht erkannt werden.

Eine 0.5-proz. Lösung von Ruthenium, eine 0.1-proz. Lösung von Osmium und eine 0.2-proz. Lösung von Iridium (sämtliche Lösungen in bezug auf Salzsäure 0.5-n.) zeigten nach 5 Min. langer Einwirkung von Kohlenmonoxyd keine oder nur minimale Grünfärbung. 1 ccm der Rutheniumlösung, mit 0.5  $\gamma$  Palladium, und 1 ccm der Iridium- und Osmiumlösung, mit 0.25  $\gamma$  Palladium versetzt, gab schon nach 3 Min. eine deutliche Blaufärbung.

Es können demnach 0.5  $\gamma$  Palladium neben der 1000-fachen Menge Ruthenium und 0.25  $\gamma$  Palladium neben der 4000-fachen Menge Osmium und der 8000-fachen Menge Iridium erkannt werden.

Bemerkt sei, daß Gold-, Quecksilber- und Ferrisalze die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich herabsetzen.

1 ccm einer 0.01-proz. Goldlösung reagierte nach Zusatz von 0.5  $\gamma$  Palladium (Palladium: Gold = 1:200) nach 2 Min.; dieselbe Palladiummenge bei Anwesenheit der doppelten Goldmenge zeigte noch nach 5 Min. keine Reaktion.

Soll in Lösungen Palladium neben Eisen und Quecksilber nachgewiesen werden, so darf die Konzentration an Eisen bzw. an Quecksilber 0.025 bzw. 0.05% nicht übersteigen.

Nach 3 Min. langer Einwirkung von Kohlenmonoxyd konnten noch 0.5  $\gamma$  Palladium neben der 1000-fachen Quecksilbermenge sowie 0.25  $\gamma$  Palladium neben der 1000-fachen Eisenmenge in einem ccm erkannt werden.

Arsensäure bewirkt in höheren Konzentrationen einen positiven Ausfall der Reaktion; eine Lösung 1:1000 zeigte nach 3 Min. nur minimale Grünfärbung, während nach Zusatz von 0.25  $\gamma$  Palladium (Pd: As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1:4000) schon nach 1 Min. deutliche Reduktion eintrat.

Arsenige Säure stört in Konzentrationen über 0.05% infolge ihrer Reduktionswirkung.

Andere Metallsalze (untersucht wurden Ag, Pb, Cu, Cd, Sb, Sn, Ni, Co, Zn, Al, Ca, Mg, Na und K in  $n/2$ -salzsaurer Lösung) beeinträchtigen, sofern ihr Gehalt 0.25–1% nicht übersteigt, den Nachweis nicht oder nur unwesentlich. Die hohe Empfindlichkeit des Palladium-Nachweises dürfte wohl in den meisten Fällen eine solche Verdünnung der Probelösung zulassen, daß noch geringe Palladiummengen neben großen Mengen von Begleitstoffen eindeutig erkannt werden können.

Starke Oxydations- sowie Reduktionsmittel dürfen bei der Ausführung des angegebenen Nachweises natürlich nicht zugegen sein.

Der Umstand, daß unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen lediglich Kohlenoxyd, nicht aber Wasserstoff, Palladiumsalze zu Metall reduziert, welches dann die weitere Reduktion von Molybdänsäure katalysiert, dürfte vielleicht auch zum Nachweis von Kohlenmonoxyd neben Wasserstoff verwendbar sein; wir wollen uns diesbezügliche Versuche vorbehalten.