

105. F. Feigl und E. Fränkel: Beiträge zur analytischen Verwertung von Katalysen-Reaktionen.

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

(Eingegangen am 19. Februar 1932.)

Obwohl Erscheinungen der Katalyse schon nahezu 100 Jahre bekannt sind und zahlreiche, in der chemischen Literatur verstreute Stellen darauf hinweisen, daß zuweilen schon außerordentlich kleine Stoffmengen, sofern sie katalytisch wirken, an dem Ablauf der katalysierten Reaktion kenntlich sind, haben Bemühungen um die Verwendung von Katalysen-Reaktionen für die Zwecke der Mikro-chemie und insbesondere für die Aufgabe der sog. „Spurensuche“¹⁾ erst in jüngerer Zeit²⁾ eingesetzt. Unter anderen hat der eine von uns mehrfach darauf hingewiesen und an praktischen Beispielen gezeigt, daß der analytischen Auswertung von Katalysen-Reaktionen deshalb erhebliche Bedeutung zukommt, weil damit häufig den für Nachweis- und Bestimmungs-Methoden so wichtigen Forderungen nach Empfindlichkeit und Spezifität Rechnung getragen werden kann³⁾. Nach den bisher vorliegenden Befunden läßt sich jedenfalls sagen, daß die Verwertung von Katalysen-Reaktionen für die Aufgaben der qualitativen und quantitativen Analyse⁴⁾ Beachtung verdient.

Prinzipiell ermöglicht jede Feststellung von Unterschieden in den Geschwindigkeiten einer normalen und katalytisch beschleunigten Reaktion die Erkennung des Vorliegens eines Katalysators; für eine praktische Verwendung kommen jedoch wohl nur solche Katalysen-Reaktionen in Betracht, bei denen eine so große Geschwindigkeits-Erhöhung stattgefunden hat, die bereits ohne Anwendung subtilerer Verfahren kenntlich ist. Je nach der Geschwindigkeit der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion kann man dann mit oder ohne Anstellung einer Vergleichsprobe an dem Nachweis eines Reaktionsproduktes das Vorliegen eines bestimmten Katalysators erkennen.

Eine andere, grundsätzlich verschiedene Art der Auswertung von Katalysen-Reaktionen besteht darin, daß eine für sich allein nur sehr langsam verlaufende und lediglich aus diesem Grunde analytisch unbrauchbare Reaktion eines bestimmten nachzuweisenden Stoffes durch einen geeigneten Katalysator in einem solchen Ausmaße beschleunigt wird, daß eine Erkennung möglich ist; in solchen Fällen ist dann die katalysierte Reaktion nicht das Nachweismittel für den Katalysator, sondern der Katalysator ein Hilfsmittel für die Empfindlichkeits-Erhöhung eines Nachweises.

Zur Illustration des Gesagten berichten wir im Nachstehenden über einige neue, empfindliche Reaktionen, denen Katalysen-Effekte zugrundeliegen.

¹⁾ F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie (München 1926), S. V.

²⁾ Literatur darüber vergl. F. Feigl, „Katalyse und Mikro-chemie“, Ztschr. angew. Chem. **44**, 739 [1931].

³⁾ F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 369 [1928]; F. Feigl u. E. Chargauff, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 376 [1929]; F. Feigl u. P. Krumholz, B. **62**, 1138 [1929]; F. Feigl, Mikro-chemie **7**, 12 [1929]; F. Feigl, K. Klanfer u. L. Weidenfeld, Ztschr. analyt. Chem. **80**, 5 [1929]; Collegium **1929**, 585; F. Feigl u. P. Krumholz, B. **63**, 1917 [1930]; F. Feigl, Mikro-chemie, Emich-Festschrift **1930**, 193; F. Feigl, Ztschr. angew. Chem. **44**, 739 [1931]; vergl. auch F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfel-Reaktionen“.

⁴⁾ F. L. Hahn u. G. Leimbach, B. **55**, 3070 [1922]; ferner H. Baines, Journ. Soc. chem. Ind. **49**, 481 [1930].

I. Nachweis von Palladium und anderen Platinmetallen durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen.

C. Paal und L. Friederici⁵⁾ haben in einer Untersuchung „Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Nickelsalz-Lösungen“ darauf hingewiesen, daß hierbei nur außerordentlich langsam elementares Nickel (mit wechselndem Nickelposphid-Gehalt) entsteht und geringe Palladium-Mengen die erwähnte Reduktion wesentlich zu beschleunigen vermögen. Da Palladium-Lösungen durch Hypophosphit zu metallischem Palladium reduziert werden, so handelt es sich offenbar um die Wirkung von kolloidalem Palladium, an dessen Oberfläche Hypophosphit unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt wird. Nach der Auffassung von C. Paal und L. Friederici^{6a)} rührt die Reduktionswirkung auf Nickelsalze davon her, daß der Wasserstoff in statu nascendi oder in absorbierter Form vorliegt; hierfür spricht auch die von uns gemachte Beobachtung, daß wasser-freies CrCl_3 durch Natriumhypophosphit in neutraler oder saurer Lösung schneller gelöst wird, wenn kleine Mengen Pd-Salze zugesetzt werden. Wir haben die Nickel-Reduktion in Hinblick auf eine analytische Auswertbarkeit überprüft⁶⁾ und gefunden, daß es bei Verwendung geeigneter Reagens-Lösungen gelingt, außerordentlich kleine Palladium-Mengen in einfacher Weise zu erkennen.

Ausführung: Zwei gut gereinigte Eprouvetten, die mit Alkohol und Äther zwecks Entfettung ausgespült sind, werden mit je 10 ccm einer 1-proz. Nickelacetat-Lösung und je 1 ccm einer 90-proz. Natriumhypophosphit-Lösung gefüllt. In eine der Eprouvetten wird 1 ccm der neutralen oder schwach sauren Probelösung, in die andere 1 ccm Wasser gegeben; hierauf werden beide Eprouvetten in ein Becherglas mit kochendem Wasser gestellt. Nach mehreren Minuten setzt eine rege Wasserstoff-Entwicklung ein, und aus der palladium-haltigen Lösung scheidet sich, je nach dem Palladium-Gehalt in 2–30 Min., metallisches Nickel teils als Metallspiegel, teils als schwarzes Pulver ab, während die Blindprobe grün bleibt und erst nach längerer Erwärmung eine Nickel-Abscheidung beginnt. Auf diese Weise konnten wir eine Erfassungsgrenze von 0.0025 γ Pd in 1 ccm erreichen, was einer Verdünnung 1:40000000 entspricht.

Eine noch größere Empfindlichkeit konnte auf folgende Weise erzielt werden: Zu 10 ccm einer Lösung, die 0.0015 γ Pd enthielt, wurden 0.1 g festes Nickelacetat und hierauf 1 ccm einer 90-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zugesetzt. Nach guter Durchmischung wurde die Eprouvette, sowie eine zweite Eprouvette in ein Becherglas mit kochendem Wasser eingestellt. Nach etwa 20 Min. langem Kochen hat sich aus der palladium-haltigen Lösung Nickel als Staub oder Spiegel abgesetzt, während die Blindprobe noch grün ist. Die erhaltene Erfassungsgrenze von 0.0015 γ Pd entspricht einer Grenzkonzentration von 1:660000000. Soweit aus der Literatur ersichtlich ist, wurde bisher eine katalytische Wirkung derart kleiner Stoffmengen noch nicht beobachtet.

Bemerkenswert ist, daß Zusatz von Kaliumjodid, welches bekanntlich mit Pd⁺⁺ unlösliches PdJ_2 bildet, die katalytische Wirkung von Palladiumsalzen vollständig aufhebt; auch eine gesättigte Lösung von PdJ_2 in Wasser hat keinerlei Wirkung im Gegensatz zu einer gesättigten Lösung von Pd-Dimethyl-glyoxim, von welcher bereits 1 Tropfen einen deutlichen Effekt zeigt. Über die Löslichkeit von PdJ_2 oder Pd-Dimethyl-

⁵⁾ B. 64, 1766 [1929].

^{6a)} B. 65, 19 [1932].

⁶⁾ Wir danken Hrn. Geheimrat Prof. Dr. C. Paal auch an dieser Stelle für die gütige Erlaubnis, die von ihm erkannte katalytische Wirkung hinsichtlich einer analytischen Auswertbarkeit überprüfen zu dürfen.

glyoxim in Wasser haben wir keine Zahlen-Angaben gefunden. Aus dem Umstand, daß eine gesättigte wäßrige Lösung von PdJ_2 nicht wirkt, wäre zu schließen, daß entweder die Löslichkeit kleiner ist, als einer Verdünnung $1:6 \times 10^8$ entspricht, oder daß gelöstes PdJ_2 nicht hinreichend in Pd^{++} -Ionen zerfallen ist.

Von anderen Platinmetallen wurden Pt, Os, Ru, Rh in gleicher Weise wie Pd untersucht; mit Ausnahme von Rhodium zeigen die genannten Metalle ähnliche katalytische Wirkung, jedoch nicht in so großen Verdünnungen wie Palladium. Die nachstehende Tabelle mag dies veranschaulichen.

	Pt	Os	Ru	Rh
Erfassungsgrenze...	1.5 γ Pt	0.5 γ Os	0.5 γ Ru	—
Grenzkonzentration.	1:6600000	1:20000000	1:20000000	—

Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß die katalytischen Wirkungen von Verunreinigungen durch Pd, die in den anderen Platinmetallen vorhanden sind, herrühren, da durch die üblichen Reinigungsmethoden die zur katalytischen Wirkung benötigten Pd-Mengen nicht entfernt werden können.

II. Nachweis von Mangan durch katalytische Oxydation zu Permanganat in alkalischer Lösung.

Der nachstehend beschriebene Mangan-Nachweis ist die Umkehrung eines neuerdings von K. M. Filimanowitsch⁷⁾ entdeckten katalytischen Kupfer-Nachweises; der genannte Forscher hat gefunden, daß die Umsetzung zwischen Manganhydroxyd und Kaliumhypobromit, die normalerweise zu Mangandioxyd-Hydrat führt, schon bei Gegenwart geringer Kupfer-Mengen merkliche Mengen Kaliumpermanganat bildet, so daß an dem Auftreten der Permanganat-Farbe in einer auf Kupfer zu prüfenden, mit Mangansulfat und Kaliumhypobromit erhitzten Lösung noch sehr kleine Mengen Kupfer erkannt werden können. Wir fanden bei Überprüfung dieser Reaktion, daß wohl löslichen Kupfersalzen der beschriebene Effekt zukommt, (0.2 γ Cu in 1 ccm sind auf diese Weise noch erkennbar), daß aber eine Weiterleitung der Oxydation von Mn(IV) nach Mn(VII) nicht nur durch Kupfer-, sondern in geringerem Ausmaße auch durch Nickel- und Kobaltsalze bewerkstelligt werden kann.

Je 1 ccm n_{10} - MnCl_2 -Lösung wurden mit 1 ccm n_{10} -Lösung verschiedener Metallsalze, sowie mit je 20 ccm n_{10} - NaOBr -Lösung und Wasser versetzt, erwärmt und 3 Min. im Sieden erhalten. Nach Absitzen und Erkalten zeigten die mit Cu^{++} , Ni^{++} und Co^{++} -Salzen angesetzten Versuche eine deutliche Permanganat-Farbe, die bei Kupfer am intensivsten war; die übrigen Lösungen und auch der Blindversuch mit reiner MnCl_2 -Lösung waren nur sehr schwach rosa gefärbt. In den verwendeten Nickel- und Kobaltsalzen war auch mit den empfindlichsten Reaktionen⁸⁾ kein Kupfer nachzuweisen; wir fanden überdies, daß auch ein aus Nickel-dimethylglyoxim hergestelltes und daher zweifellos weitgehendst kupfer-freies Nickelsulfat unter den Versuchs-Bedingungen gleichfalls Permanganat bildete.

⁷⁾ Ukrain. chem. Journ., wiss. Teil 5, 383 [1930], nach Ref. in Ztschr. analyt. Chem. 86, 234 [1931].

⁸⁾ Auf einen Cu-Gehalt wurde geprüft mit *p*-Dimethylamino-benzylidenrhodan (O. Funakoshi, Chem. Ztrbl. 1929, II 1931), sowie mit Rubeanwasserstoffsäure (F. Feigl u. J. H. Kapulitzas, Mikro-chemie 8, 239 [1930]).

Die katalysierte Reaktion ist demnach für Kupfer nicht spezifisch; hingegen ist es möglich, die katalytische Oxydation einem Mangan-Nachweis zugrunde zu legen, welcher gegenüber der sonst häufig verwendeten Crumschen Reaktion⁹⁾ (Oxydation mit PbO_2 und konz. HNO_3) wesentliche Vorteile besitzt. Bekanntlich wird der genannte Nachweis durch Chloride, sowie durch Anwesenheit farbiger Ionen, insbesondere bei kleinen Mangan-Mengen, wesentlich beeinträchtigt. Diese Störungen fallen, wenn die Oxydation zu Permanganat mit Kupfersulfat und Hypobromit durchgeführt wird, weg, weil dann die störenden farbigen Metall-Ionen als Oxyd-Hydrate abgeschieden werden und auch die Oxydation von Chlor-Ion zu Chlor unterbleibt.

Ausführung: a). In einer Eprouvette werden zu 2 ccm 1-proz. CuSO_4 -Lösung 1 Tropfen der Probelösung und dann 8—10 ccm $n/10$ - NaOBr -Lösung zugefügt. Nach kurzem Kochen färbt sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit je nach dem Mangan-Gehalt mehr oder weniger intensiv rotviolett. Erfassungsgrenze: 2,5 γ Mn. Grenzkonzentration: 1:25000. Die doppelte Menge Mangan, aber in größerer Verdünnung, läßt sich nach der folgenden Art erkennen: b). In einer Eprouvette werden 10 ccm der angesäuerten Probelösung gegeben, mit einem Tropfen einer gesättigten CuSO_4 -Lösung versetzt und etwa 0,5 g eines Gemisches von 0,2 g KBrO_3 und 0,3 g KBr zugefügt und dann mit KOH im Überschuß versetzt. Diese Lösung wird gekocht, wobei die rote Farbe des Kaliumpermanganates erscheint. Erfassungsgrenze: 3 γ Mn. Grenzkonzentration: 1:2000000.

Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Reaktion kann Mangan auch neben anderen Metallen erkannt werden. Bei der Überprüfung des Nachweises von Mangan neben viel Nickel und Kobalt, fanden wir, daß ein solcher nicht ohne weiteres gelingt, wenn kleine Mangan neben viel Nickel vorliegen. Dieser Befund steht zunächst im Widerspruch zu der Tatsache, daß kleine Nickelsalz-Mengen im Gemisch mit Mangansalzen analog wie Kupfersalze die Bildung von Permanganat herbeiführen; durch gesonderte Versuche wurde aber festgestellt, daß aus Hypobromit und Nickelsalz hergestelltes, gut gewaschenes Nickeloxyd in eine verdünnte alkalische Permanganat-Lösung eingetragen und erwärmt, die Permanganat-Farbe zum Verschwinden bringt. Diese Erscheinung, welche vermutlich auch die Ursache der Beeinträchtigung des Nachweises von Mangan neben viel Nickel bzw. Kobalt ist, beruht offenbar darauf, daß die durch Hypobromit erzeugten schwarzen Nickeloxys durch Permanganat — unter Verbrauch desselben — weiteroxydiert werden. Soll daher neben Nickel oder Kobalt Mangan nachgewiesen werden, dann ist es notwendig, der zu prüfenden Lösung eine die Menge des vorhandenen Nickels (Kobalts) übersteigende Kupfer-Menge zuzusetzen und erst dann mit KOBr zu erhitzen.

Eine Überprüfung der Grenzverhältnisse für den Nachweis von Mangan neben anderen Metallen (nach Ausführung b) ergab folgende Werte:

Mn:Cu 1:1000000, Mn:Ni 1:50000, Mn:Co 1:50000, Mn:Pb 1:50000, Mn:Fe 1:1500000.

Ein Nachweis kleiner Mengen Mangan neben Chrom ist natürlich infolge der Bildung von Chromat nicht möglich.

Bei der Bildung von Permanganat aus Mangansalzen und Hypobromit bei Gegenwart bestimmter Metallsalze (Cu, Co, Ni) handelt es sich offenbar

⁹⁾ A. 198, 362 [1879].

um eine besondere Wirkung des Hypobromit-Sauerstoffs; wie bereits von P. Fleury¹⁰⁾ festgestellt wurde, bewirken Cu-Salze selbst in großer Verdünnung eine Zersetzung von NaOBr unter Entwicklung von Sauerstoff. Im Hinblick auf die Tatsache, daß sich NaOCl ebenso verhält wie NaOBr, ist es naheliegend, einen Zusammenhang anzunehmen mit der schon lange bekannten, zuletzt von N. M. Bell¹¹⁾ eingehend untersuchten Zersetzung von Hypochlorit durch Kobaltsalze, die je nach der angewandten Kobalt-Menge unter Sauerstoff- bzw. Chlor-Bildung verläuft.

Wir fanden durch gesonderte Versuche, daß die Metallsalze, welche eine Überführung von Mn(IV) in Mn(VII) durch Hypobromit bewerkstelligen, auch imstande sind, alkalische Hypobromit-Lösungen in beträchtlichem Ausmaße zu zersetzen, während die nicht wirksamen auf Hypobromit ohne Einfluß sind (vergl. Tabelle 1).

Die diesbezüglichen Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt¹²⁾: Je 10 ccm n_{10} -Lösung der betreffenden Metallsalze wurden mit 20 ccm n_{10} -NaOBr-Lösung (hergestellt durch Zugabe von überschüssigem Alkali zu einer angesäuerten KBr-KBrO₃-Lösung) versetzt, nach Zusatz von 10 ccm Wasser erwärmt und 5 Min. gekocht. Nach völligem Erkalten wurde KJ zugesetzt, mit 1-n. HCl angesäuert und das ausgeschiedene Jod nach 5 Min. mit n_{10} -Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Bei den Versuchen mit Eisensalzen wurde mit Phosphorsäure ($d = 1.7$) angesäuert, um einen Jod-Verbrauch durch Fe⁺⁺⁺ zu verhindern; bei CuSO₄ wurde der nach de Haen bestimmte Thiosulfat-Verbrauch des Kupfers in Abzug gebracht. Der Titer der verwendeten NaOBr-Lösung wurde gleichfalls nach entsprechender Verdünnung vorher bestimmt.

Tabelle 1.

Metallsalz	ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösg.		Zersetzung von NaOBr-Lösg. in % (Mittelwert)
	Sollwert für verwendet. NaOBr	gef. Wert	
Cu	19.30	9.30	48.5
Co	19.30	16.01	17.0
Ni	19.30	11.83	38.7
Bi	19.30	19.22	0
Pb	19.30	19.22	0
Cd	19.30	19.32	0
Fe	19.30	19.30	0
Mn	19.30	19.80	0
Ba	19.30	19.25	0

Auf Grund der Versuche scheint uns die Annahme berechtigt, daß die sauerstoff-übertragende Wirkung bestimmter Metalle bei der Bildung von Permanganat aus Mangansalz und Hypobromit darauf beruht, daß an der Oberfläche der betreffenden Metalloxyde bzw. -oxyd-Hydrate die Zerlegung von Hypobromit gemäß $\text{NaOBr} \rightarrow \text{NaBr} + \text{O}$ erfolgt und der gebildete atomare Sauerstoff die Oxydation von Mn(II) zu Mn(VII) bewerkstelligt.

¹⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 171, 957 [1920].

¹¹⁾ N. M. Bell, Ztschr. anorgan. Chem. 82, 145 [1931].

¹²⁾ Nach Versuchen von Hrn. Olaf Klammerth.

Bemerkenswert ist der Vergleich der Zersetzung einer NaOBr-Lösung einerseits durch CuO allein, andererseits durch ein Gemisch von Cu- und Mn-Oxyd. Bei Ausführung dieser Versuche wurden gleiche Mangan-Mengen mit jeweils abnehmenden Kupfer-Mengen und Natriumhypobromit-Lösung wie oben beschrieben behandelt; die Werte sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2.

ccm n_{10} -CuSO ₄ -Lösg.	ccm n_{10} -MnSO ₄ -Lösg.	ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösg. Sollwert	gefunden	Zersetzung von NaOBr in %
I	0	20.35	10.06	50
I	I	20.35	7.66	62
0.50	0	20.35	16.83	17
0.50	I	20.35	5.03	75
0.20	0	20.35	18.77	10
0.20	I	20.35	5.39	73
0.10	0	20.35	18.85	9
0.10	I	20.35	10.45	49
0.03	0	20.35	21.05	0
0.03	I	20.35	21.00	0

Wie die Tabelle zeigt, ist die Zersetzung durch das Gemisch stets weit größer, als die Zersetzung von Kupferoxyd allein; über die Ursache der gesteigerten Wirksamkeit von Kupferoxyd im Gemisch mit dem für sich allein unwirksamen Mangandioxyd-Hydrat können wir derzeit noch keine befriedigende Erklärung abgeben.

III. Nachweis von Silber durch katalytische Reduktion von Mn(III)- und Ce(IV)-Salzen.

Der nachstehend beschriebene Silber-Nachweis beruht auf einer sehr interessanten Silberchlorid-Katalyse, deren Auffindung wir R. Lang¹³⁾ verdanken: Braune Mn(III)- bzw. Mn(IV)-Lösungen sind in 2.5-n. salzsaurer Lösung haltbar und zeigen bei Zimmer-Temperatur keine oder nur sehr geringe Chlor-Entwicklung. Auf Zusatz von Silbernitrat entfärben sich diese braune Lösungen sehr schnell unter Chlor-Entwicklung. Silbernitrat bzw. das in salzsaurer Lösung vorliegende Silberchlorid wirkt demnach als Katalysator bei der Umsetzung zwischen höheren Manganoxiden und Salzsäure. Analog verhalten sich in salzsaurer Lösung Cerisalze, die für sich allein nur sehr langsam unter Chlor-Entwicklung entfärbt werden, auf Zusatz von Silbernitrat jedoch momentan reagieren.

Die Katalyse der Chlor-Entwicklung wirkt nach unseren Beobachtungen schon bei so kleinen Silber-Mengen, daß die Möglichkeit besteht, dadurch Silbersalze zu erkennen; zweckmäßig ist die Ausführung des Nachweises in Form einer Tüpfelprobe.

Ausführung: a) Mn(III)- bzw. Mn(IV)-Lösung: 0.6 g MnSO₄ werden in 60 ccm destilliertem Wasser und 20 ccm konz. HCl gelöst, 10 ccm einer n_{10} -KMnO₄-Lösung zugefügt und gut durchgeschüttelt. Von dieser Lösung wurden jeweils 15 ccm mit 50 ccm HCl (1:3) verdünnt und davon in 2 benachbarten Vertiefungen einer Tüpfelplatte je

¹³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 201 [1926]; B. **60**, 1389 [1927].

3 Tropfen gebracht; in eine der Vertiefungen gibt man einen Tropfen der Probelösung, in die andere einen Tropfen Wasser. Je nach der vorhandenen Silber-Menge erfolgt eine mehr oder weniger schnelle Entfärbung. Erfassungsgrenze: 0.4 γ Ag. Grenzkonzentration: 1:120000. — b) Ce(IV)-Lösung: 0.25 g Ceri-ammonium-nitrat werden mit 10 ccm verd. HNO_3 zusammengebracht und diese Lösung auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt. In 2 benachbarte Vertiefungen einer Tüpfelplatte kommen je 3 Tropfen obiger Lösung und 2 Tropfen verd. HCl ; hierauf wird je 1 Tropfen der Probelösung und 1 Tropfen Wasser zugefügt und auf Entfärbung der orangeroten Cerilösung geachtet. Erfassungsgrenze: 0.05 γ Ag. Grenzkonzentration: 1:1000000.

Die unter a) und b) beschriebenen katalytischen Silber-Nachweise lassen sich auch zur Erkennung von Silber im HCl -Niederschlag des systematischen qualitativen Analysenganges verwenden. Von dem mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag der Chloride von Ag, Hg, Tl wird ein Teil in einem Mikro-Tiegel zur Entfernung von Hg_2Cl_2 schwach geglüht und ein etwa hinterbleibender Rückstand im erkalteten Tiegel mit 1–2 Tropfen der Mn(IV)- bzw. Ce(IV)-Lösung versetzt. Bei Anstellung einer Parallelprobe läßt sich dann an einer schnelleren Entfärbung die Anwesenheit von Silber erkennen.

Bezüglich der Wirksamkeit der Silberchlorid-Katalyse ist Lang¹⁴⁾ der Ansicht, daß dieselbe den Erscheinungen der heterogenen Katalyse zuzuzählen ist. Die Tatsache, daß Silberchlorid nur bei Anwesenheit von Cl -Ionen eine katalytische Wirkung entfaltet, verweist auf eine Aktivierung von HCl durch AgCl ; möglicherweise spielt hierbei die Bildung der Komplexverbindung HAgCl_2 , die unter den Versuchs-Bedingungen entstehen kann, eine Rolle.

IV. Nachweis von Sulfid durch die induzierte Oxydation von Nickel(II)-hydroxyd.

Der nachstehend beschriebene Nachweis von Sulfid beruht auf der bekannten Autoxydation der schwefligen Säure, die in gleicher Weise wie die Autoxydation von Sulfiten eine Kettenreaktion darstellt¹⁵⁾. Wie Wicke¹⁶⁾ zuerst festgestellt hat, kann durch die Autoxydation von Schwefeldioxyd eine Oxydation von Nickel(II)- zu Nickel(III)-oxyd-Hydrat induziert werden, ein Vorgang, der unter geeigneten Versuchs-Bedingungen¹⁷⁾ (z. B. Einbringung eines Schälchens mit H_2SO_3 , sowie getrennt davon gefälltes Nickelhydroxyd unter eine Exsiccator-Glocke¹⁸⁾) einen sehr instruktiven Vorlesungsversuch für die Erscheinung der induzierten Oxydation ermöglicht.

Die induzierte Oxydation von Nickelhydroxyd bei Berührung mit SO_2 und Luft läßt sich zum Zwecke eines Sulfid-Nachweises in einem kleinen Apparat durchführen, der sich für das Auffangen von Gasen in Flüssigkeits-Tröpfchen schon mehrfach bewährt hat¹⁹⁾. Derselbe besteht aus einer ca. 1 ccm fassenden Glashülse, welche mit einem eingeschliffenen Aufsatzstück verschlossen ist; an diesem befindet sich ein in das Innere ragender Glasknopf, auf welchem eine kleine Menge frisch gefälltes, alkali-frei gewaschenes

¹⁴⁾ B. 60, 1390 [1927]. ¹⁵⁾ I. Franck u. F. Haber, Naturwiss. 19, 450 [1931].

¹⁶⁾ Ztschr. Chem. 1865, 89, 305.

¹⁷⁾ F. Haber u. F. Bran, Ztschr. physikal. Chem. 35, 84 [1900].

¹⁸⁾ W. Böttger, Qualitative Analyse, IV. Aufl. (Leipzig 1925), S. 138.

¹⁹⁾ vergl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfel-Reaktionen (Leipzig 1931), S. 121.

Nickelhydroxyd aufgebracht wird. In der Glashülse wird aus einem Tropfen der Probe, bzw. aus wenigen mg fester Substanz, das nachzuweisende SO_2 durch Ansäuern — eventuell unter schwacher Erwärmung — freigemacht und vermag dann infolge der erwähnten Autoxydation und Induktion schwarzes Nickeldioxyd-Hydrat zu bilden. Bei kleinen SO_2 -Mengen ist eine Umfärbung des grünen Nickelhydroxydes nur schwer zu erkennen; macht man aber von der Bildung von Benzidinblau aus Benzidin-Acetat durch höhere Metalloxyde²⁰⁾ Gebrauch, so lassen sich dadurch außerordentlich kleine Ni_2O_3 -Mengen und damit sehr kleine Sulfid-Mengen erkennen. Zu diesem Zwecke streicht man nach erfolgter Entwicklung und Einwirkung von SO_2 das am Glasknopf befindliche Nickelhydroxyd auf ein quantitatives Filter und tüpfelt mit einer essigsäuren Benzidin-Lösung an. Bei Anwesenheit höherer Nickeloxyde erfolgt je nach deren Menge eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung. Auf diese sehr einfache Weise ließen sich noch in einem Tropfen einer verd. Natriumsulfit-Lösung $0.4\gamma \text{SO}_2$ erkennen, was einer Grenzkonzentration von 1 : 125000 entspricht.

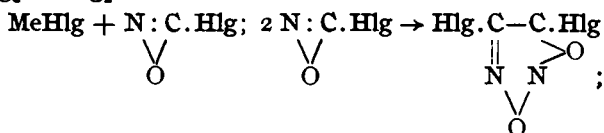
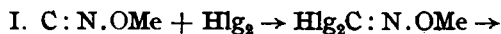
Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung eines Stipendiums der vant' Hoff-Stiftung durchgeführt.

106. Lothar Birckenbach und Kurt Sennewald: 1. Zur Halogen-Einwirkung auf Knallsäure und Knallate. — 2. Trihalogen-nitroso-methane (XIX. Mitteil.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 26. Februar 1932.)

I. Vor kurzem haben wir in einer ausführlichen Abhandlung²⁾ den Nachweis erbracht, daß durch Halogen-Einwirkung auf Knallate über den von Wieland³⁾ angenommenen Reaktionsweg Dihalogen-furoxan (I) entsteht, indes die Knallsäure bei gleicher Vornahme Dihalogen-formoxim (II) gibt:



Nun glaubt jüngst G. Endres⁴⁾ die Anschauung über den Mechanismus der Reaktion Halogen + Fulminat ($\text{Hg}(\text{ONC})_2$) dahin erweitern zu müssen, daß das Primärprodukt³⁾ $\text{Hlg}_2\text{C:N.Ohg}$, je nach dem p_n der Reaktionslösung in 2-facher Weise weiter reagieren kann, derart, daß in „mineral-

²⁰⁾ vergl. F. Feigl, Chem.-Ztg. 44, 689 [1920].

¹⁾ XVIII. Mitteil.: B. 65, 395 [1932].

²⁾ A. 489, 7 [1931].

³⁾ B. 42, 4198 [1909].

⁴⁾ B. 65, 65 [1932].