

Die Benzidinblaureaktion und ähnliche katalytische Redox-Reaktionen als Mittel zur Unterscheidung von Lanthanid-Oxyden

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause und J. Slawek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 9. Juli 1962)

Die Benzidinreaktion, deren biochemische resp. enzymologische Bedeutung ursprünglich im Vordergrund stand, hat sich auch auf dem Gebiet der anorganischen Chemie methodisch gut bewährt¹. Soeben fanden wir, daß Pr_6O_{11} eine intensive Blaufärbung hervorruft, während Nd_2O_3 sowie andere seltene Erdoxyde der Wertigkeitsstufe III (La_2O_3 , Sm_2O_3) diese Reaktion nicht geben. Sie ist auch beim CeO_2 nur als blaustichige Grünfärbung zu beobachten. Es wurden anschließend mechanische Mischungen von Pr_6O_{11} und Nd_2O_3 hergestellt, und es zeigte sich, daß selbst bei einem Gehalt von 0,1% Pr_6O_{11} neben 99,9% Nd_2O_3 die Benzidinreaktion noch zu erkennen ist. Letztere ist so auszuführen², daß man die zu prüfende Substanz mit Benzidin verreibt und das Gemisch in Gestalt eines dicken Breitropfens auf ein Rundfilter bester Qualität aufträgt. Nach Versetzen mit 1—2 Tropfen 0,01 n—0,1 n- CH_3COOH und 1—2 Tropfen H_2O_2 (0,6proz.) entsteht um den Breitropfen kreisförmig die Blaufärbung. Falls der Praseodymgehalt im Oxydgemisch sehr niedrig ist, empfiehlt es sich, mit n- CH_3COOH und 6proz. H_2O_2 zu arbeiten sowie mindestens 5 Min. auf den Endeffekt zu warten. Die erwähnten, bei 900° geglühten Lanthanid-oxyde waren sämtlich spektralrein und stammten aus dem Laboratorium für Seltene Erden des hiesigen Instituts. Besonders wichtig ist natürlich die Tatsache, daß mit Hilfe der Benzidinreaktion Praseodym- und Neodymoxyd sich unterscheiden lassen. Auch andere

¹ A. Krause und F. Domka, Chemiker-Ztg., im Druck.

² A. Krause und Mitarb., Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 24, 77 (1950).

peroxydatische Reaktionen, wie die Indigocarminentfärbung mit H_2O_2 , erwiesen sich hierfür als geeignet, wobei die beiden und auch die anderen Lanthanid-Oxyde als individuell wirkende Hemmungskörper hervortraten³. Zuletzt wurde festgestellt, daß sogar im H_2O_2 -Zerfall Pr_6O_{11} und Nd_2O_3 ein differentes Verhalten zeigen können, wenn man zunächst je 1 mg der Ionen $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Fe^{3+} und Al^{3+} in der angegebenen Reihenfolge aufträgt und die Oxyde zu diesem Zweck mit je 1 cm³ $K_4[Fe(CN)_6]$ -, $Fe(NO_3)_3$ - und $AlCl_3$ -Lösungen befeuchtet, ehe man 150 cm³ H_2O_2 (0,3proz.) bei 37° hinzufügt. Tab. 1 gibt darüber Auskunft.

Tabelle 1. H_2O_2 -Zersetzung ohne Konvektion bei 37° an je 0,01 g Nd_2O_3 und Pr_6O_{11} bei Zusatz der oben genannten Ionen. Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 n- $KMnO_4$ (in cm³) für je 10 cm³ Reaktionslösung an

Zeit Min.	Nd_2O_3	Nd_2O_3 + Ionen	Pr_6O_{11}	Pr_6O_{11} + Ionen	Ionen allein	H_2O_2 Blindprobe
0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
420	16,4	6,0	16,3	3,4	4,2	16,2

³ A. Krause und J. Stawek, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 281 (1962).