

ÜBER DIE VERWENDUNG VON TÜPFELREAKTIONEN ZUM NACHWEIS VON SILBERSPUREN IN GALENITEN, DÜRERZEN¹ UND FLOTATIONSKONZENTRATEN PŘÍBRAMS IM HÜTTENBETRIEBE.

Von

RUDOLF JIRKOVSKÝ.

(Lehrkanzel für anorganische, analytische Chemie und Probierkunde an der
Montanistischen Hochschule in Příbram.)

(Eingelangt am 20. Dezember 1934.)

Die Galenite Příbrams sind infolge isomorphischen Beigemisches von Silbersulfid, welches teilweise Bleisulfid ersetzt, spurenweise silberhaltig. Der Silbergehalt in den Galeniten schwankt von 0,1—0,3%. Daneben erscheinen auch untergeordnet Pyrargyrit, Proustit, Diaforit, Stefanit und andere Silbererze, die in Bleierze übergehen.

Das Silber ist in den Erzen Příbrams, in Form von Sulfid oder in Form einfacher oder zusammengesetzter Sulfidsalze häufig in so geringen Mengen beigemischt, daß man es durch Fällung als Halogensilber oder Silberchromat auch aus größerer Erzmenge nicht nachzuweisen vermag.

Ich habe mich für die qualitative und später auch um die quantitative Bestimmung dieser minimalen Silbermengen interessiert und es ist mir als aussichtsreich erschienen, die von F. FEIGL² mit so großem Erfolge bearbeiteten Tüpfelreaktionen zur Lösung des in Frage stehenden Problem es heranzuziehen.

F. FEIGL³ hat darauf hingewiesen, daß das p-Dimethylamino-

¹ Dürerze sind erzhaltige, feinkörnige, dunkelgraue Quarze, die sich mikroskopisch als ein Gemenge von Quarz mit Boulangerit und Galenit erweisen, wogegen der Silbergehalt in Diaforit verborgen ist.

² Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl. 1935, Leipzig.

³ Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 (1928). Ferner F. FEIGL, P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN, Mikrochemie **IX**, 164 (1931).

benzylidenrhodanin mit Silber und Quecksilber in mineral-saurer Lösung farbige unlösliche Verbindungen bildet, die zum Nachweis kleiner Mengen dieser Elemente gut dienen können.

Wegen des geringen Silbergehaltes in Galeniten und Dürerzen Příbrams habe ich bei meiner Arbeit das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Reagens benützt, das zweifellos das empfindlichste aller bisher bekannten Silberreagenzien darstellt⁴.

Für die sichere Identifizierung von Silber in den Erzen Příbrams ist es notwendig, gewisse Vorsicht zu bewahren, da diese Erze manche Bestandteile enthalten, die den Silbernachweis zu beeinträchtigen vermögen. Vor allem ist die Anwesenheit von Kupfer zu beachten, das in der Cuproform in gleicher Weise wie Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin reagiert⁵. Cuprisalze bilden nur in völlig neutralen Lösungen schwach rote Färbung, daher ist es notwendig, nur in angesäuerter Lösung zu arbeiten und Cuprosalze in Cuprisalze überzuführen.

Weiters kann auch Quecksilber in Form des Tetraedrits anwesend sein. Um aber eine Beeinträchtigung durch Quecksilbersalze auszuschließen, glühen wir das Erz vor Anstellung der Probe aus und entfernen dadurch das Quecksilber.

In Betracht kommen weitere Metalle, welche mit Rhodanin reagieren, z. B. Gold, Platin und Palladium⁶; diese Metalle kommen in den Erzen Příbrams nicht vor und brauchen daher nicht berücksichtigt zu werden.

Unter Berücksichtigung einer etwaigen Beeinträchtigung der Rhodaninreaktion habe ich für die Bestimmung des Silbers in den Erzen Příbrams nachstehendes Verfahren angewendet:

Die Probe (festes Stückchen oder eine Messerspitze von fein verriebenem Pulver) von Galenit, Dürerze oder Flotationskonzentrat wird in einen kleinen Porzellantiegel, am besten in einen Mikrotiegel, gebracht und dieser auf eine Asbestplatte gestellt.

Hierauf wird unter allmählicher Vergrößerung der Flamme mit einem Brenner erwärmt und auf diese Art das Mineral geröstet,

⁴ Vgl. hierzu auch G. ETTISCH und J. TAMCHYNA, *Mikrochemie* X, 92 (1932).

⁵ E. FUNAKOSHI, *Zblt.* 1929, II, 19, 1330; vgl. auch J. M. KOLTHOFF, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 52, 2222 (1930).

⁶ Vgl. hierzu H. HOLZER, *Mikrochemie* VIII, 271 (1930), ferner F. FEIGL, P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN, *loc. cit.*

wobei anwesendes Quecksilber entweicht. Nach der Abkühlung gibt man 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure zu und dampft langsam bis zum Trocknen. Wenn sich aber nicht alles auflöst, geben wir weitere zwei Tropfen Säure zu und dampfen neuerdings ab, bis sich das Erz auflöst.

Um Cupro- in Cuprisalze überzuführen, gibt man gleichzeitig beim zweiten Säurezusatz einen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zu. Nach dem Auflösen und Abdampfen laugt man mit zwei Tropfen Wasser und einem Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure aus. Es darf nicht zu viel Säure verwendet werden, weil sonst die Empfindlichkeit des Silbernachweises herabgesetzt wird.

Die eigentliche Silberreaktion kann man nun auf verschiedene Art und Weise durchführen.

Ein Tröpfchen, der nach der Abröstung gewonnenen Lösung tragen wir mittels einer Kapillare oder mittels eines Glasstöpfchens entweder auf ein Rhodaninreagenspapierchen auf, oder man befeuchtet ein reines Reagenspapier mit der Lösung und läßt hierauf einen Tropfen einer azetonischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin auf dasselbe einwirken.

Wenn nur die geringste Silbermenge anwesend ist, bildet sich in beiden Fällen ein violettrotlicher Fleck, der nach der enthaltenen Silbermenge entweder schwächer oder stärker gefärbt ist.

Am einfachsten ist es, das Reagens direkt im Tiegelchen beizufügen, weil dann das gesamte Silber, welches in Körnchen enthalten war, reagiert, und die rote Farbe sich von dem weißen Porzellantiegelboden gut abhebt. Wenn die Lösung zu stark angesäuert war, haben wir weiter die Möglichkeit, die Säure wieder abzudampfen und neuerdings auf Silber zu prüfen.

Auf diese Art weisen wir leicht die minimalste Silbermenge in der kleinsten Bleierzmenge nach.

Manchmal ist es erforderlich, eine ganze Reihe von Versuchen in verschiedenen Mustern serienweise durchzuführen. In diesem Falle ist selbstverständlich eine größere Zahl von Tiegeln nötig und die Gefahr einer Verwechslung gegeben. Für eine derartige Serienuntersuchung habe ich folgendes Verfahren ausgearbeitet: Auf einer Glasplatte ätzt man mit Flußsäure ein Reihensystem kleiner Vertiefungen ein (Abb. 1), welche wenigstens 3—4 Tröpf-

chen Lösung aus der Pipette fassen können. Die Anfertigung der Vertiefungen wird so durchgeführt, daß die Glasplatte mit Paraffin schwach überzogen wird, auf welchem mittels eines Stechzirkels kleine Kreise (ca. 6 mm) verzeichnet werden, deren Mittelpunkte etwa 2,5—3 cm voneinander entfernt sind. Diese Entfernung zwischen den einzelnen Vertiefungen ist notwendig, da die Platte auch zur halbquantitativen kapillarchemischen Bestimmungsmethode von Silber in Erzen benützt werden kann. Das unter den Kreisen befindliche Paraffin wird abgetragen und die blanken Glasstellen mit Fluorwasserstoffsäure so lange geätzt, bis

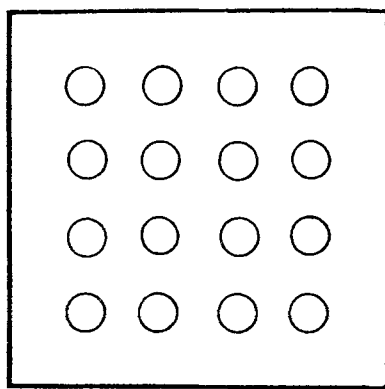


Abb. 1.

die Vertiefungen genug groß sind. Dann entfernen wir das übrige Paraffin und die Platte ist fertig. Die Vertiefungen werden mit Nummern bezeichnet oder es genügt, sich die Nummerreihenfolge, welche in der Probierkunst üblich ist, einfach zu merken, wobei sich empfiehlt, die linke Plattenecke gut zu bezeichnen. Nach der Glasplattengröße können 16, 25, 36 und mehr Vertiefungen gemacht werden, wenn die Platte viereckig ist.

Die Platte legen wir dann auf ein entsprechendes Stück Asbest und in die Vertiefungen bringen wir ein Stückchen des Erzes oder Pulverkonzentrates, welches auf Silber geprüft werden soll ein. Der Asbest wird jetzt mit einem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt und durch fortschreitende Vergrößerung der Flamme gut angeglüht. Nach dem völligen Auskühlen der Platte tropfen wir

in jede Vertiefung 3 Tropfen konz. Salpetersäure und erwärmen die Platte mit kleiner Flamme; nach dem Abdampfen zur Trockene setzen wir 2—3 Tropfen HNO_3 zu und wiederholen den Vorgang so lange, bis alles aufgelöst ist. Nach der Auflösung der Proben (es genügt gewöhnlich Säure nur zweimal zuzusetzen) geben wir neuerdings einen Tropfen HNO_3 mit zwei Tropfen H_2O_2 zu und dampfen zur vollständigen Oxydation neuerlich ab. Nun laugt man alles mit einem Tropfen Wasser und einem Tropfen verdünnter HNO_3 aus und gibt in jede Vertiefung einen Tropfen p-Dimethyaminobenzylidenrhodanin.

Die silberhaltigen Proben werden sogleich rot angefärbt. Um die Farbe besser sichtbar zu machen, legen wir die Glasplatte auf einen Bogen weißes Papier. Silberfreie Proben sind durch die Farbe des Reagens nur schwach gelb gefärbt.

Nach diesem Verfahren können wir binnen einer Stunde ca. 50 bis 100 qualitative Silberprüfungen ohne Schwierigkeiten durchführen.

Die Prüfungen können auch auf folgende Art durchgeführt werden: Gelatine wird mit p-Dimethyaminobenzylidenrhodaninlösung gesättigt und auf eine zweite gleichgroße Glasplatte aufgegossen. Aus den einzelnen Vertiefungen übertragen wir dann in derselben Reihenfolge die Probelösungstropfen auf die aufgetragene Gelatineschichte. Die silberhaltigen Proben bilden in der Gelatine konzentrische, in verschiedener Schattierung rot gefärbte Kreise.

Bzgl. Arbeiten über Zonenbildung in kolloiden Medien siehe bei B. LIESEGANG und E. KÜSTER⁷.

Zum gleichen Zwecke können wir auch das Kollodium benutzen. Dasselbe gießt man auf eine Glasplatte auf und läßt es ca. 30 Minuten trocknen; nachher wird alles (auch mit Glas) zuerst zirka auf 1 Stunde in kaltes Wasser eingelegt und dann zirka 30 Minuten in p-Dimethylaminobenzylidenrhodaninlösung eingetaucht. Wenn wir dann die Tröpfchen der silberhaltigen Lösung auf die so vorbereitete Platte auftragen, werden diese von der Kollodiumschichte aufgesogen und bilden, je nach der Silbermenge, entweder größere oder kleinere, jedoch verschieden stark

⁷ B. LIESEGANG, Chemische Reaktion in Gallerten. Düsseldorf 1898. —, Über die Schichtungen bei Diffusionen, Leipzig 1907. E. KÜSTER, Über Zonenbildung in kolloiden Medien, Jena 1913, u. a.

gefärbte Rundflecke. Bei den Serienversuchen kann das Glas mit der Kollodiumschicht direkt auf das Glas mit den Vertiefungen, in denen die einzelnen Proben schon in der Lösung vorbereitet sind, aufgelegt werden. Proben, die Silber enthalten, reagieren dann mit dem Kollodium. Es ist nicht nötig, den ganzen Kollodiumüberzug mit dem Reagens zu tränken, es genügt, die Kollodiumschicht mit Rhodanin tropfenweise so zu befeuchten, daß die reagierenden Stellen dem Vertiefungssystem der geätzten Glasplatte entsprechen. Am schnellsten wird mit Rhodanin gesättigte Kollodiumschicht so vorbereitet, daß das Reagens direkt dem Kollodium beigegeben wird und dieses, gut durchgemischt, auf die Glasplatte aufgegossen wird.

Während meiner Versuche habe ich beobachtet, daß die Farbstärke in den einzelnen Vertiefungen eine sehr verschiedene ist, was natürlich nur von dem jeweiligen Silbergehalt herrühren kann. Es ist deshalb möglich, aus der Farbintensität bei der FEIGLschen Silberreaktion Schlüsse auf die Mengenverhältnisse des Silbers zu ziehen; darüber sind eingehendere Versuche im Gange.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Ing. Dr. J. ŠPLÍČAL und Herrn Doz. Dr. F. FEIGL für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit bestens zu danken.