

Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse von Säuren.

Von **F. Feigl** und **P. Krumholz**.

(Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.)

(Eingelangt am 28. Juni 1929.)

Von dem Gesichtspunkt aus betrachtet, daß für den mikrochemischen Nachweis eines Stoffes lediglich die zu erreichende Erfassungsgrenze und nicht etwa eine bestimmte Ausführungsart maßgebend ist¹⁾, dürfen die nachstehend beschriebenen Säurenachweise als mikrochemische bezeichnet werden. Es handelt sich bei diesen um die analytische Auswertung von Reaktionen, welche, abgesehen von einer niedrigen Erfassungsgrenze und hohen Empfindlichkeit, von bemerkenswerter Spezifität sind und deshalb eine Aufnahme unter die Methoden der qualitativen Mikroanalyse rechtfertigen.

I. Borsäure.

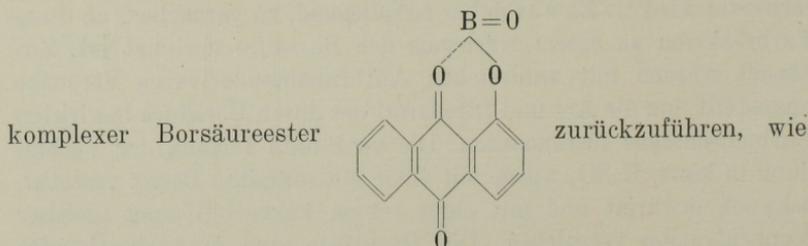
Es ist bekannt, daß die farbigen Lösungen gewisser Oxyanthrachinone in konz. H_2SO_4 durch Zusatz von Borsäure einen Farbumschlag erfahren, was zum Nachweis von Oxyanthrachinonen verwertet wird^{1a)}. Es war daher naheliegend, zu versuchen, ob diese Farbreaktion zu einem Nachweis der Borsäure geeignet ist. Zunächst wurden mit zahlreichen Anthrachinonderivaten Versuche angestellt, um die Art und Intensität des durch Borsäure bewirkten Farbumschlages festzustellen. Die verdünnte Lösung der Verbindung in konz. H_2SO_4 wurde mit einer Messerspitze Borax versetzt, schwach erwärmt und mit einer reinen Farbstofflösung gleicher Konzentration verglichen. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten:

¹⁾ F. FEIGL, Mikrochemie I, 4, 1923.

^{1a)} I. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 343. Nähere Angaben konnten nicht gefunden werden.

Anthrachinonderivat ²⁾	Farbe in konz. Schwefelsäure	
	ohne B ₂ O ₃	mit B ₂ O ₃
1,-Oxyanthrachinon	gelb	orange
2,- „	rotgelb	rotgelb
1,2,-Dioxyanthrachinon	weinrot	violett
1,3,- „	gelb	gelb
1,4,- „	rot	gelb fluoreszierend
1,5,- „	rot	rotviolett
1,8,- „	rotgelb	rot
2,3,- „	braun	braun
2,6,- „	rot	rot
2,7,- „	rot	rot
1,2,- „ sulfosaures Na	rotgelb	rot
1,2,3,-Trioxyanthrachinon	braun	violettbraun
1,2,4,- „	orange	weinrot
1,4,5,8,-Tetraoxyanthrachinon	blau	blau
1,2,5,8,- „	violett	blau
1,-Aminoanthrachinon	grün	braun
1,2,-Diaminoanthrachinon	grün	braun

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, werden von den von uns untersuchten Oxyanthrachinonen mit Ausnahme des 1,3-Dioxy- und 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons diejenigen durch Borsäure umgefärbt, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer Carbonylgruppe besitzen. Dies ist wohl auf die Bildung inner-



solche von O. DIMROTH und T. FAUST³⁾ durch Einwirkung von

²⁾ Die überprüften Anthrachinonverbindungen wurden uns von J. G. Farbenindustrie A.-G. überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

³⁾ Ber. 54 (1921). 3020.

Boressigsäureanhydrid auf Oxy-(und Amino-)anthrachinone dargestellt worden sind, in welcher die OH-Gruppe der CO-Gruppe benachbart ist.

Wir bemerken hierzu noch, daß die schwach gelbe Fluoreszenz von Chinizarin und konz. H_2SO_4 durch geringe Borsäuremengen wesentlich verstärkt wird. Von allen untersuchten Anthrachinonderivaten ist die durch Borsäure bewirkte Umfärbung am intensivsten beim Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon), weniger deutlich beim Purpurin (1,2,4-Trioxyanthrachinon) und bei Alizarin S (1,2-Dioxyanthrachinon-sulfosaures-Na).

Die letztgenannten Oxyanthrachinone können daher zum Nachweis von Borsäure verwendet werden.

1. Nachweis mittels Chinalizarin.

In einer kleinen Epruvette aus Jenaer Glas wird 1 ccm konz. H_2SO_4 mit 1 Tropfen der Probelösung und 1 bis 2 Tropfen einer 0,01%-Lösung von Chinalizarin in konz. H_2SO_4 versetzt, hierauf schwach erwärmt und die Färbung mit einem Blindversuch verglichen. Bei ganz geringen Borsäuremengen tritt ein deutlicher Farbumschlag erst nach einigen Minuten auf.

Erfassungsgrenze: 0,2 μg Borsäure entsprechend 0,06 μg Bor.

2. Nachweis mittels Purpurin oder Alizarin S.

Die Durchführung des Nachweises ist dieselbe wie beim Chinalizarin, es sind lediglich stärkere Farbstofflösungen zu verwenden, und zwar eine 0,05%-Lösung von Purpurin, bezw. eine 0,2%-Lösung von Alizarin S.

Die Erfassungsgrenze ist beim Purpurin: 0,6 μg Bor.

Die Erfassungsgrenze ist beim Alizarin S: 1 μg Bor.

Der vorstehend beschriebene Nachweis wird nur durch Nitrate, größere Mengen von Arseniten, oxydierende Säuren (Chromsäure, Ferricyanwasserstoffsäure usw.) und Fluoride gestört. Nitrate bewirken beim Chinalizarin eine Blaufärbung, bei den anderen Farbstoffen eine Gelbfärbung. Die oxydierenden Säuren entfärben die Farbstofflösungen wahrscheinlich durch oxydative Aufspaltung.

Metallsalze setzen die Empfindlichkeit des Nachweises nur unbedeutend herab. Der Nachweis kann auch mit festen Substanzen ausgeführt werden, wobei durch vorhergehendes Abglühen die Beeinflussung durch Nitrate, Ferricyanide usw. ausgeschlossen werden kann.

In borsäurehaltigen Gesteinen (z. B. im Datolit) konnte das Bor unter Verwendung einiger Milligramme der festen Probe eindeutig nachgewiesen werden.

Gegenüber den bekannten Nachweisen der Borsäure mittels der Ester- oder der Curcuminreaktion besitzt obiger Nachweis den Vorteil großer Einfachheit und Spezifität bei einer Erfassungsgrenze, die als mikrochemische bezeichnet werden kann.

II. Chromsäure*).

Für den Nachweis von Chromsäure ist schon vor längerer Zeit von P. CAZENEUVE die Umsetzung mit Diphenylcarbazid⁴⁾ empfohlen worden; dieselbe führt zu löslichen, intensiv rotvioletten Reaktionsprodukten, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt ist. N. M. STOVER⁵⁾ hat neuerdings die Empfindlichkeit des Chromat-Diphenylcarbazidnachweises mit 1: 100,000.000 bis 250,000.000 bestimmt; es handelt sich demnach um eine Reaktion, die jedenfalls als mikrochemisch zu bezeichnen ist. Ein Nachteil für die Verwendung dieses empfindlichen CrO_4^{--} - (bezw. Cr^{+++}) Nachweises war bisher ihre nicht strenge Spezifität, da bekanntlich sowohl Quecksilbersalze als auch Molybdate mit Diphenylcarbazid gleichfalls Farbreaktionen liefern. Die Störung durch Hg-Salze und Molybdate läßt sich nun beseitigen, wenn man durch geeignete Zusätze die Konzentration der Hg^{++} -, bezw. MoO_4^{--} -Ionen so weitgehend herabsetzt, daß die zum Eintritt der Farbreaktion erforderlichen Ionenkonzentrationen nicht mehr erreicht werden. Bei Quecksilbersalzen gelingt dies durch Zusatz von überschüssigem Alkalichlorid oder -bromid, wodurch die geringe Dissoziation von HgCl_2 , bezw. HgBr_2 noch eine weitere Zurückdrängung durch das im Überschuß vorhandene Halogenion erfahren kann. (Bei größerem Cl' -, bezw. Br' -Zusatz wäre auch Bildung der komplexen Anionen $[\text{HgCl}_4]^{--}$, bezw. $[\text{HgBr}_4]^{--}$ in Erwägung zu ziehen.)

In einer Lösung, die 0,02 g Hg (als Nitrat) enthält, bleibt nach Zusatz von 0,012 g NaCl die Diphenylcarbazidreaktion aus, während die Chromatreaktion noch bei Anwesenheit von 0,06 g Hg und 0,04 g NaCl eine Erfassungsgrenze von $0,3 \mu\text{g CrO}_3$ in

*) Die nachfolgenden Angaben sind der Dissertationsarbeit von Herrn K. WEISSELBERG entnommen.

⁴⁾ P. CAZENEUVE, Bull. Soc. chim. [3] 23. (1900), 701; C. B. 1900. II. 689.

⁵⁾ Journ. Am. Chem. 50. 2363 (1928). C. 1928. II. 2174.

1 ccm besitzt. Es läßt sich demnach diese CrO_3 -Menge noch neben der 200.000fachen Menge Quecksilber deutlich erkennen.

Zur Ausschaltung der Störung der CrO_4^{2-} -Reaktion mit Diphenylcarbazid durch anwesendes MoO_4^{2-} -Ion bietet die leichte Bildung von komplexen Molybdänoxalsäureverbindungen eine bequeme Handhabe, durch welche, wie vor kurzem an anderer Stelle gezeigt wurde⁶⁾, die MoO_4^{2-} -Ionenkonzentration eine solche Verringerung erfährt, daß die Reaktion mit Phosphorsäure sowie andere Molybdatreaktionen ausbleiben.

Wir fanden, daß durch Zusatz von 0,06 g Oxalsäure die Reaktion von 0,05 g MoO_3 mit Diphenylcarbazid ausbleibt, bzw. die schon erfolgte Farbreaktion zum Verschwinden gebracht werden kann. Es empfiehlt sich jedoch, den Oxalsäurezusatz vor Zugabe des Diphenylcarbazids vorzunehmen, da ansonsten keine völlige Entfärbung eintritt, sondern Blaufärbungen entstehen, die davon herühren, daß es sich bei der Reaktion zwischen Molybdansäure und Diphenylcarbazid um eine gleichzeitige teilweise Reduktion der Molybdänsäure und Oxydation des Diphenylcarbazids handelt⁷⁾.

Es konnten in einem Volumen von 1 ccm nach Zusatz von 0,022 g Oxalsäure noch $0,5 \mu\text{g}$ CrO_3 neben 0,016 g MO_3 nachgewiesen werden, was einem Verhältnis 1 : 32.000 entspricht. Bemerkte sei, daß die Empfindlichkeit des Chromatnachweises mittels Diphenylcarbazid durch Oxalsäurezusatz zwar herabgesetzt wird, die erreichbare Erfassungsgrenze aber trotzdem als eine mikrochemische zu bezeichnen ist.

Die Chromsäure-Diphenylcarbazidreaktion läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform empfindlicher gestalten; dieser Vorgang zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit ist jedoch bei Anwesenheit von Quecksilber oder Molybdansäure nicht statthaft. Wir fanden nämlich, daß Cl^- -haltige Hg -Lösungen, die auf Zusatz von Diphenylcarbazid farblos bleiben, beim Umschütteln mit Chloroform eine rotviolette Chloroformschicht liefern; das gleiche gilt,

⁶⁾ F. FEIGL, Z. anal. Ch. 74 (1928), 389; F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Ber. 62 (1929), 1138.

⁷⁾ Herr K. WEISSELBERG hat eine Verbindung isoliert, nach deren Zusammensetzung und Darstellung die Formel $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{Deo}$ wahrscheinlich ist. Deo = Diphenylcarbazon (ein Oxydationsprodukt des Diphenylcarbazids) $\text{OC} \begin{cases} \text{N} = \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} - \text{NH C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

wenn auch in weniger deutlicher Form, von Molybdansäure-, Oxalsäure-Diphenylcarbazidlösungen.

III. Kieselsäure.

Vor kurzem wurde an anderer Stelle darauf hingewiesen⁸⁾, daß die durch Komplexbildung mit Kieselsäure bewirkte Reaktionserhöhung des Molybdäntrioxyds zu einem empfindlichen Nachweis von Silikaten und Fluoriden verwendet werden kann.

Durch die koordinative Bindung in der aus löslicher Kieselsäure und salpetersaurer Ammonmolybdatlösung leicht entstehenden Silicomolybdänsäure ($H_4SiO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot aq$) wird das Molybdäntrioxyd befähigt, bei geringer Azidität Benzidin zu oxydieren, wobei durch das gleichzeitig entstehende Molybdän- und Benzidinblau eine hohe Empfindlichkeit des Nachweises erreicht wird.

Die bereits angeführte niedere Erfassungsgrenze dieses Nachweises kann durch nachstehende Ausführung noch bedeutend verringert werden:

In einem Mikrotiegel aus Berliner oder Rosenthal-Porzellan wird 1 bis 2 Tropfen der schwach sauren Probelösung (die Azidität soll nicht mehr als $n/5$ bis $n/10$ betragen) mit 1 Tropfen einer Molybdatlösung (hergestellt durch Auflösen von 15 g Ammonmolybdat in 300 ccm Wasser und Eingießen in 100 ccm Salpetersäure, $d = 1,2$) versetzt und über einen Mikrobrenner kurz erwärmt, wobei die Flüssigkeit nicht aufsieden soll, um ein eventuelles Herauslösen von Kieselsäure aus dem Tiegel zu vermeiden.

Nach dem Erkalten des Tiegels wird 1 Tropfen einer Lösung von 0,25 g Benzidin in 100 ccm 10%iger Essigsäure und einige Tropfen einer gesättigten Natriumazetatlösung zugefügt. Es entsteht eine Blaufärbung, durch welche noch $0,1 \mu g$ SiO_2 deutlich zu erkennen sind. Da die Porzellantiegel zuweilen Spuren von Kieselsäure abgeben können, empfiehlt es sich, immer einen Parallelversuch mit 1 Tropfen reinen Wassers anzustellen.

Arsensäure und größere Mengen Phosphorsäure wirken naturgemäß störend, da der Nachweis auf der Reaktionsfähigkeit des in den Heteropolysäuren des Arsens, Phosphors und Siliciums koordinierten Molybdäntrioxyds beruht. Kleine Phosphorsäuremengen können durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Oxalsäurelösung

⁸⁾ F.FEIGL und P. KRUMHOLZ, Ber. 62 (1929), 1138.

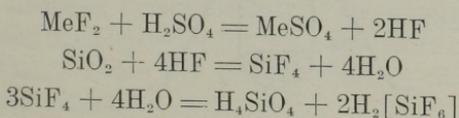
nach erfolgter Erwärmung mit Molybdat unschädlich gemacht werden. Der Kieselsäurenachweis läßt sich auch als Tüpfelreaktion auf dem Filtrierpapier ausführen, wobei allerdings die Empfindlichkeit des Nachweises verringert wird:

Auf ein quantitatives Filtrierpapier wird ein Tropfen der Probelösung und hierauf ein Tropfen der Molybdatlösung aufgebracht und über einer kleinen Flamme bis zum Eindunsten der Flüssigkeit erwärmt; hierauf wird mit einem Tropfen der essigsäuren Benzidinlösung angetüpfelt und über eine offene Ammoniakflasche gehalten. $1 \mu\text{g SiO}_2$ geben deutliche Blaufärbung. Dieser Kieselsäurenachweis ist bei Abwesenheit von Phosphor- und Arsensäure sowie von Oxydationsmitteln eindeutig.

IV. Flußsäure.

Für den Nachweis von Fluoriden haben wir an anderer Stelle⁹⁾ ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, aus Fluoriden Fluorwasserstoff zu entwickeln, diesen in bekannter Weise mit SiO_2 in Umsetzung zu bringen, wobei flüchtiges SiF_4 entsteht, das durch Wasser verseifbar ist. Die hierbei entstehende lösliche Kieselsäure sowie die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure lassen sich nach der unter III. angegebenen Methode nachweisen.

Die bei diesen Vorgängen verlaufenden Umsetzungen sind:



Für die mikrochemische Anwendung dieses Flußsäurenachweises hat sich die Verwendung eines einfachen kleinen Apparates¹⁰⁾ als sehr brauchbar erwiesen, der nachstehend abgebildet ist.

Das in der Glashülse aus der Probe, Quarzsand¹¹⁾ und konz. H_2SO_4 , entwickelte SiF_4 wird, ohne daß Verluste entstehen können, weitgehend durch den am Dorne des Verschlußstückes hängenden Wassertropfen aufgefangen und verseift.

Ausführung des Nachweises:

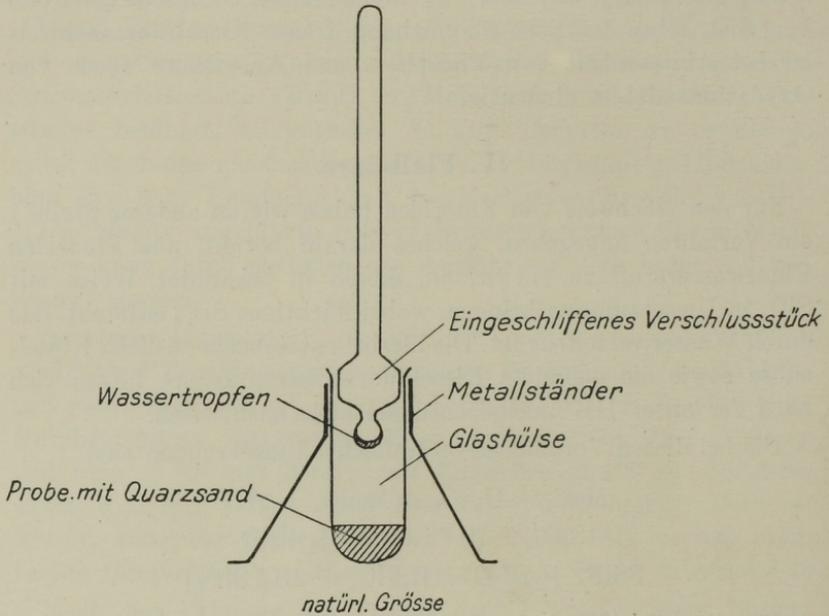
Die mit reinstem Quarzsand vermischte feste Probe wird in die

⁹⁾ F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Ber. 62 (1929), 1138.

¹⁰⁾ Erhältlich bei der Firma Paul Haack, Wien, IX.

¹¹⁾ Seesand enthält zuweilen beträchtliche Fluormengen und muß durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 gereinigt werden.

Glashülse des Apparates gebracht, mit 1 bis 2 Tropfen konz. H_2SO_4 durchfeuchtet, das Verschlußstück mit einem daranhängenden Wassertropfen aufgesetzt, zirka eine Minute gelinde erwärmt und nach Entfernung der Flamme noch 3 bis 5 Minuten stehengelassen. Der am Dorn des Verschlußstückes hängende Tropfen wird hierauf mit Hilfe einer Kappilarpipette in einen Mikrotiegel gespült und die Lösung, wie unter III angegeben, auf Kieselsäure geprüft.



Die Erfassungsgrenze für reine Fluoride beträgt 1 μg Fluor.

In den nachstehend angeführten Gesteinsproben konnte das Fluor bei Verwendung von maximal 0,1 g Substanz nachgewiesen werden.

1. Abgeglühte Zinkblende mit zirka	1,50% F
2. Abgeglühte Zinkblende mit zirka	0,90% F
3. Abgeglühte Zinkblende mit zirka	0,60% F
4. Anderitoid mit zirka	0,06% F
5. Oranitgneis mit zirka	0,02% F
6. Fleckamphybolit mit zirka	0,01% F

Bei den drei letztangeführten Gesteinen¹²⁾ wurde der Fluorgehalt aus den Phosphorgehalten errechnet, die von den in den Gesteinen enthaltenen Apatiteinschlüssen herrühren. Die P_2O_5 -Gehalte waren 0,61, 0,2 und 0,1% P_2O_5 . Karbonat- und sulfidhaltige Proben müssen vor Anstellung des Fluornachweises abgeglüht werden, um Entwicklung von CO_2 und Störung durch Bildung von H_2S , bzw. SO_2 zu vermeiden. Jodide und Bromide stören insoferne, als bei der Behandlung freies Halogen gebildet wird, welches im Wassertropfen aufgefangen, bei weiterer Behandlung Benzidin unter Blaufärbung oxydiert; es empfiehlt sich daher, falls Halogenide¹³⁾ vorliegen, diese (erforderlichenfalls nach Aufschluß der festen Probe) durch Fällung mit Ag_2SO_4 zu entfernen. Größere Nitratmengen wirken ebenfalls störend, da die mit konz. H_2SO_4 daraus freigemachte Salpetersäure sich in dem Wassertropfen anreichert und bei der weiteren Behandlung das Benzidin unter Gelbfärbung zersetzt.

Bei Anwesenheit von Nitraten ist daher die feste Probe, beziehungsweise der Abdampfrückstand abzuglühen.

Sind Lösungen auf einen etwaigen Fluorgehalt zu prüfen, so werden kleine Mengen derselben (erforderlichenfalls nach Fällung mit Ag_2SO_4) auf Quarzsand eingedunstet und der Trockenrückstand in der beschriebenen Weise weiter behandelt.

Gemäß der niederen Erfassungsgrenze des Fluornachweises war anzunehmen, daß beispielsweise bei Mineralwässern noch ein Gehalt von zirka 0,0001% Fluor sich nach Abdunsten einiger ccm leicht erkennen lassen müsse.

Wir untersuchten einige natürliche Mineralwässer und gingen dabei so vor, daß wir 5 ccm des Wassers in einem kleinen Porzellanschälchen unter Zusatz einer Messerspitze Quarzsand eindunsten ließen, hierauf den Trockenrückstand in die Glashülse des oben beschriebenen Apparates brachten und, wie schon erwähnt, weiterbehandelten. Von Mineralwässern, welche größere Mengen von Chloriden, bzw. Jodide enthielten, wurden je 5 ccm mit einer heiß gesättigten Ag_2SO_4 -Lösung versetzt, das entstandene Silberhalogenid abfiltriert und das Filtrat mit Quarzsand eingedunstet.

¹²⁾ Die analysierten Gesteinsproben wurden uns von Herrn Prof. Dr. H. LEITMEIER überlassen, wofür wir an dieser Stelle danken.

¹³⁾ Auch größere Mengen von Chloriden müssen entfernt werden, um ein Überschäumen durch Bildung von HCl beim Erwärmen mit H_2SO_4 zu vermeiden.

Art des Mineralwassers	Ergebnis des F-Nachweises
Biliner Sauerbrunn (Brunnendirektion Bilin)	deutlich positiv
Karlsbader Sprudel	deutlich positiv
Mattonis Gießhübler (H. Mattoni A.-G.)	schwach positiv
Tassilo-Quelle (Bad Hall)	negativ
Ober-Selters Mineralbrunnen	negativ
Hunyadi - Janos - Bitterwasser (A. Saxlehner, Budapest)	negativ
Levico-Arsen-Eisenwasser	negativ

Nach der Empfindlichkeit des Fluornachweises errechnet, darf demnach angenommen werden, daß bei den unter 4 bis 7 angeführten Mineralwässern der Fluorgehalt (falls ein solcher überhaupt vorhanden) zweifellos weit unter 0,0001% F liegen muß.

Der von uns beschriebene Fluornachweis in festen Proben erfordert zu seiner Durchführung etwa 6 Minuten; wird hierzu auch noch die für das Abdunsten von Flüssigkeiten notwendige Zeit gerechnet, so ergibt sich trotzdem eine Schnelligkeit des Nachweises, welche bei anderen bisher üblichen Fluornachweisen nicht erreicht werden kann, ganz abgesehen von der geringen Menge des Probematerials, die für unseren mikrochemischen Nachweis benötigt wird.