

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.

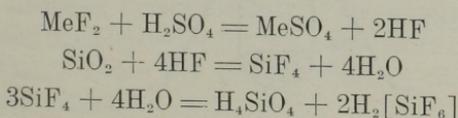
nach erfolgter Erwärmung mit Molybdat unschädlich gemacht werden. Der Kieselsäurenachweis läßt sich auch als Tüpfelreaktion auf dem Filtrierpapier ausführen, wobei allerdings die Empfindlichkeit des Nachweises verringert wird:

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.