

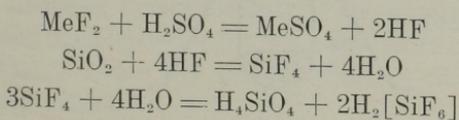
nach erfolgter Erwärmung mit Molybdat unschädlich gemacht werden. Der Kieselsäurenachweis läßt sich auch als Tüpfelreaktion auf dem Filtrierpapier ausführen, wobei allerdings die Empfindlichkeit des Nachweises verringert wird:

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:

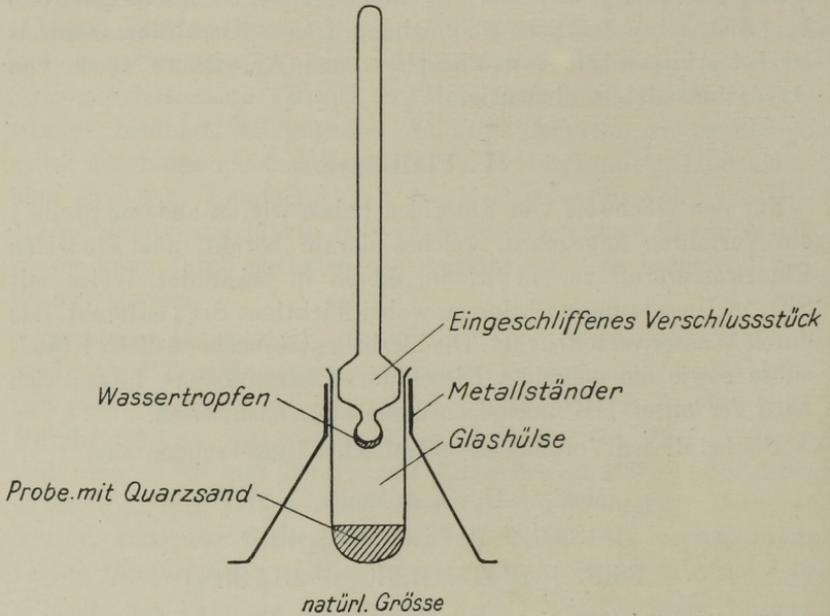
Die mit reinstem Quarzsand vermischte feste Probe wird in die

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 $1 \mu g$ 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 Übersäumen durch Bildung von HCl beim Erwärmen mit H_2SO_4 zu vermeiden.