

# 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 ist<sup>1)</sup>, 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.

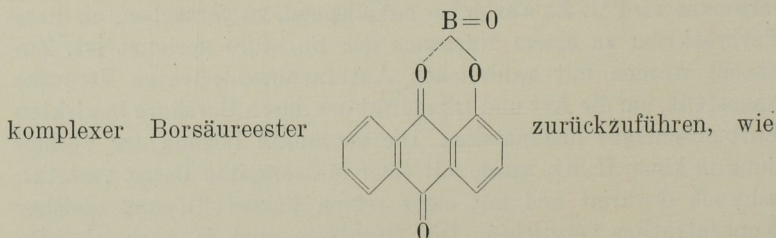
Es ist bekannt, daß die farbigen Lösungen gewisser Oxyanthrachinone in konz.  $H_2SO_4$  durch Zusatz von Borsäure einen Farbumschlag erfahren, was zum Nachweis von Oxyanthrachinonen verwertet wird<sup>1a)</sup>. Es war daher naheliegend, zu versuchen, ob diese Farbreaktion zu einem Nachweis der Borsäure 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:

<sup>1)</sup> F. FEIGL, Mikrochemie I, 4, 1923.

<sup>1a)</sup> I. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 343. Nähere Angaben konnten nicht gefunden werden.

Anthrachinonderivat <sup>2)</sup>	Farbe in konz. Schwefelsäure	
	ohne B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mit B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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. FAUST<sup>3)</sup> durch Einwirkung von

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

<sup>3)</sup> 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  $\mu g$  Borsäure entsprechend 0,06  $\mu g$  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  $\mu g$  Bor.

Die Erfassungsgrenze ist beim Alizarin S: 1  $\mu g$  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 Diphenylcarbazid<sup>4)</sup> empfohlen worden; dieselbe führt zu löslichen, intensiv rotvioletten Reaktionsprodukten, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt ist. N. M. STOVER<sup>5)</sup> 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  $\text{CrO}_4^{--}$ - (bezw.  $\text{Cr}^{+++}$ ) 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  $\text{Hg}^{++}$ -, bezw.  $\text{MoO}_4^{--}$ -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  $\text{HgCl}_2$ , bezw.  $\text{HgBr}_2$  noch eine weitere Zurückdrängung durch das im Überschuß vorhandene Halogenion erfahren kann. (Bei größerem  $\text{Cl}'$ -, bezw.  $\text{Br}'$ -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.

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

<sup>5)</sup> Journ. Am. Chem. 50. 2363 (1928). C. 1928. II. 2174.