

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^{--} -Reaktion mit Diphenylcarbazid durch anwesendes MoO_4^{--} -Ion bietet die leichte Bildung von komplexen Molybdänoxalsäureverbindungen eine bequeme Handhabe, durch welche, wie vor kurzem an anderer Stelle gezeigt wurde⁶⁾, die MoO_4^{--} -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.