

Ware, die durch Ausschleudern gewonnen wird, sind sehr oft nicht greifbare Verunreinigungen, die sich z. B. beim Innenmattieren sehr schlecht auswirken können. Ich habe keine Erklärung dafür, habe auch von anderer Seite keine Erklärung bekommen können, weiß aber aus vielen Erfahrungen, daß hier mit feinkristallisierter Ware nichts anzufangen ist. — Man weist darauf hin, daß Amerika mit feinkristallisierter Ware gute Erfolge erzielt. Dazu muß ich aber sagen, daß die Amerikaner dazu übergegangen sind, großkristallisierte Ware zu kaufen und zu zermahlen. Die Zerkleinerung wird letzten Endes nur insofern notwendig sein, als die großkristallisierte Ware zur Lösung mehr Zeit braucht als die feinkristallisierte. Aber beim Auflösen handelt es sich um einen Vorgang, dessen Dauer bei uns keine so große Rolle spielt, wie in Amerika.

Dr. Fr. Doerinckel: Herrn Dr. Schäfer kann ich erwidern, daß die Braunfärbung

bei Flußsäure im allgemeinen darauf zurückzuführen ist, daß entweder das Eisengefäß vorher mit Wasser ausgespült worden ist, oder daß der Verschluß undicht war, so daß Eisen aufgenommen worden ist.

Herr Dr. Stumm hat etwas in die Aussprache hineingebracht, was meiner Ansicht nach mehr in ein Sondergebiet hineingehört. Es soll den Herstellern unbenommen sein, daß der Reinheitsgrad höher ist, ebenso wie den Verbrauchern das Recht zusteht, einen höheren Reinheitsgrad anzufordern. Aber den beiden Herren Diskussionsrednern ist vielleicht durch Zufall etwas unterlaufen, was ich schon erwähnt hatte, nämlich eine Verwechslung der Namensbezeichnung. Es kommt häufig vor, daß dann etwas geliefert wird, was tatsächlich bestellt worden ist, aber nicht gemeint war; das führt zu Aerger, sowohl beim Verkäufer wie beim Empfänger.

### Beiträge zur mikrochemischen Analyse der Gläser. IV.

Von W. Geilmann, nach Versuchen von H. Wegner und Fr. W. Wrigge.

(Technische Hochschule Hannover, Institut für anorganische Chemie.)

(Eingegangen 2. Mai 1931.)

#### 4. Der Nachweis des Fluors im Glase<sup>1)</sup>.

Nachweis kleiner Fluormengen durch mikrochemische Kristallreaktionen (Barium- bzw. Natriumfluorsilikat) und durch einige Farbreaktionen (Molybdänblau-Probe und Alizarin-Zirkon-Probe). — Vergleichende Prüfung der einzelnen Reaktionen. — Ihre Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit für die praktische Glasanalyse. — Empfindliche und schnelle Vorprüfung auf Fluor durch Borsäureschmelze und Nachweis des aus dem Silikat verflüchtigten Borfluorides mit Alizarin-Zirkon-Papier.

Der sichere Nachweis des Fluors in Gläsern nach den üblichen Verfahren der qualitativen Analyse bereitet gelegentlich Schwierigkeiten, und zwar besonders dann, wenn fluorarme Gläser zu prüfen sind oder nur geringe Mengen an und für sich fluorreicher Proben zur Verfügung stehen. Auf mikrochemischem Wege ist jedoch auch in diesen Fällen ein völlig sicherer Nachweis zu erbringen, der sich auf die Ueberführung des Fluors in Kieselfluorwasserstoffsäure ( $H_2SiF_6$ ) und deren Erkennung durch Kristall- bzw. Farbreaktionen gründet.

#### 1. Kristallreaktionen der Kieselfluorwasserstoff-Säure<sup>2)</sup>.

(Hierzu Bild 1 bis 6.)

##### a) Bariumfluorsilikat.

$BaSiF_6$  bildet 40 bis 70  $\mu$  lange Stäbchen mit schiefer Endflächen. Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung und schwachpositive Doppelbrechung. In etwas konzentrierteren Lösungen entstehen beiderseits zugespitzte Nadeln, ähnlich der Form von Weidenblättern (Bild 1), die bei noch höherer Konzentration zu Büscheln (Bild 2) vereinigt sind. Da die Kristalle etwa dieselbe Lichtbrechung wie die Lösung zeigen, aus der

sie entstehen, ist ihre Auffindung im Mikroskop erschwert. Sie gelingt am leichtesten bei schiefer Beleuchtung oder zwischen gekreuzten Nicols.

Zur Ausführung der Reaktion wird zur schwach essigsäuren und heißen Probelösung ein wenig einer wässrigen Bariumacetat- oder -Chloridlösung gegeben, worauf beim Erkalten das Fluorsilikat in schön ausgebildeten Kristallen erscheint. Störend wirkt die Anwesenheit von Schwefelsäure, die zur Ausfällung von Bariumsulfat führt, zwischen dem die Erkennung des Fluorsilikates erschwert und bei größeren Sulfatmengen unmöglich wird.

Die Grenze des Nachweises liegt bei etwa 0,5 bis 1  $\gamma$  Fluor.

##### b) Natriumfluorsilikat.

Aus verdünnten Lösungen entstehen scharf begrenzte sechseckige Täfelchen (Bild 3), in etwas konzentrierteren erscheinen größere Täfelchen und Rosetten (Bild 4) und bei noch höherem Gehalte blumenartige Gebilde, von denen die Bilder 5 und 6 recht charakteristische Formen zeigen. Die Farbe ist blaßrötlich und nur bei größeren Kristallen erkennbar. Infolge der der Lösung nahezu gleichen Lichtbrechung sind sie noch schwerer als das Bariumsalz aufzufinden, am leichtesten bei etwas schiefer Beleuchtung.

Die Prüfung wird ausgeführt, indem zum ganz schwach salzsäuren Probetropfen, der bis

<sup>1)</sup> Vergl. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, S. 328 bis 332 (1. Kupfer, 2. Blei) und 8. Jg. 1930, S. 404 bis 408 (3. Zink).

<sup>2)</sup> H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl., S. 134. Leipzig 1899, Verlag L. Voß.

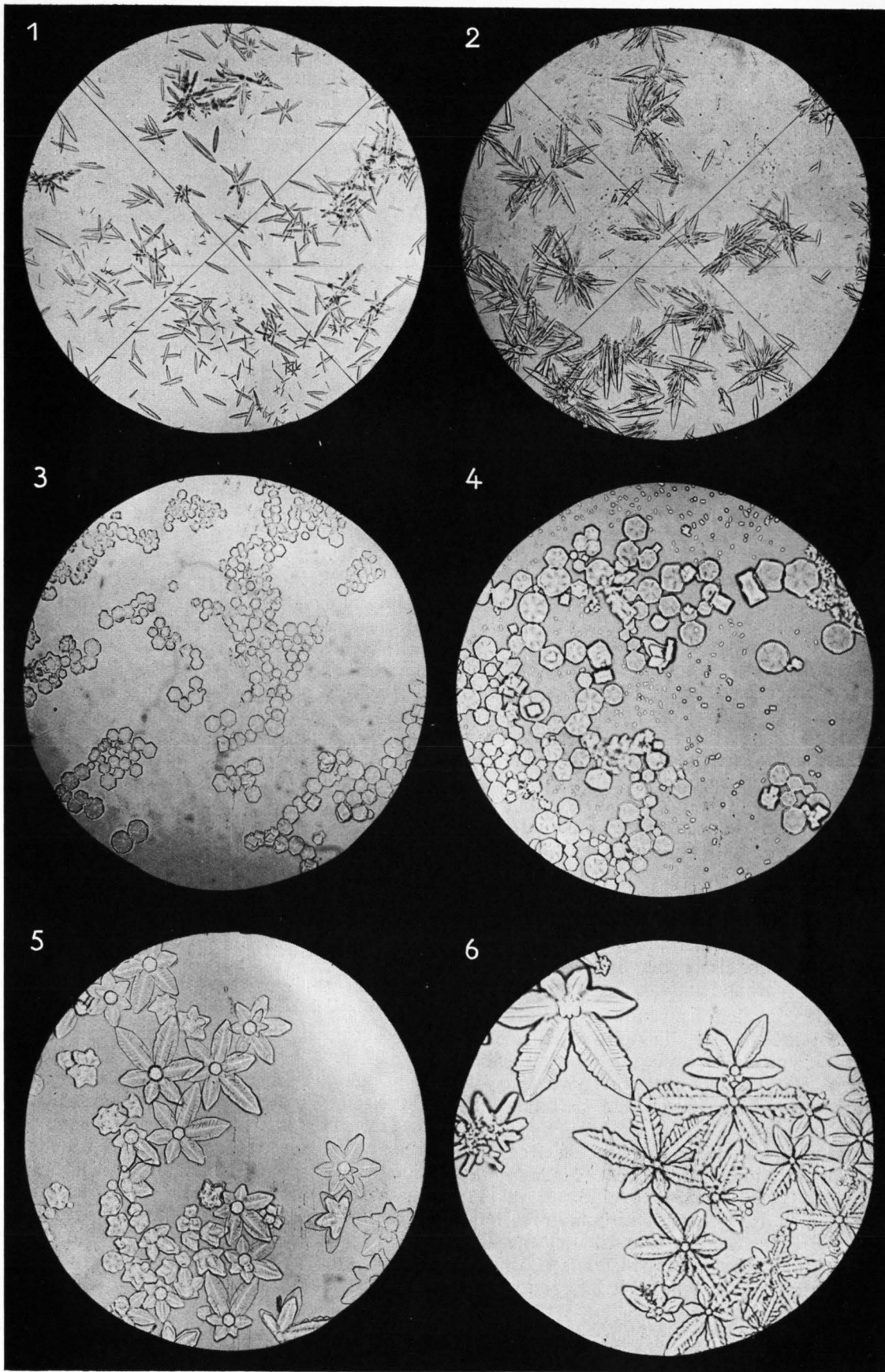


Bild 1 bis 6. Barium- und Natriumfluorsilikat.

dicht zum Sieden erhitzt wurde, ein Körnchen festes Natriumchlorid gegeben wird. Beim Erkalten erscheinen die Kristalle, die bei rd. 100-facher Vergrößerung im Mikroskop zu beobachten sind.

Die kleinste noch sicher erkennbare Fluormenge beträgt 1 bis 3  $\gamma$ , je nach Größe des Probetropfens. Der Vorteil dieser weniger empfindlichen Probe vor dem Nachweis als  $\text{BaSiF}_6$  liegt darin, daß die Anwesenheit kleinerer Mengen von Sulfaten nicht stört.

## 2. Farbreaktionen der Kieselfluorwasserstoff-Säure.

### a) Zirkonlack-Probe nach de Boer<sup>3)</sup>.

Zirkonsalzlösungen bilden mit alizarinsulfosaurem Natrium einen rot-violetten, gegen Salzsäure beständigen Farblack, der jedoch durch Fluorwasserstoff, Siliziumtetrafluorid, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Borfluorid sofort in das komplexe  $[\text{ZrF}_6]^-$  und freies Alizarin zerlegt wird, was sich durch Farb-Umschlag von Rotviolett nach Gelb, der Farbe der freien Alizarinsulfosäure, kundgibt.

Da die Zerlegung des Alizarin-Zirkonkomplexes auch durch Phosphorsäure, größere Mengen Schwefelsäure, Oxalsäure und andere erfolgen kann, ist eine auftretende Gelbfärbung nur dann als positiv für Fluor zu werten, wenn die genannten Stoffe sicher abwesend sind, und das ist der Fall, wenn nicht das Glas selbst bzw. sein Alkaliaufschluß geprüft wird, sondern das Fluor vorher als Kieselfluorwasserstoffsäure isoliert wird.

Als Reagens dient eine Mischung von 2  $\text{cm}^3$  einer salzsauren Zirkonoxychloridlösung, enthaltend 1% Zirkon, 5  $\text{cm}^3$  einer 0,3%igen wässrigen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium und 60  $\text{cm}^3$  konzentrierter Salzsäure.

Die Prüfung wird ausgeführt, indem die fluorhaltige Lösung in ein Probegläschen von 0,5 cm Durchmesser gebracht und mit 0,5 bis 1  $\text{cm}^3$  Reagens versetzt wird, worauf der Farbumschlag nach Gelb innerhalb weniger Minuten eintritt, falls mehr als 2 bis 5  $\gamma$  Fluor in je 1  $\text{cm}^3$  Lösung vorhanden war.

Bequemer in der Anwendung, wenn auch weniger empfindlich, ist die Verwendung eines Alizarin-Zirkon-Papiers, das einfach in die zu prüfende Lösung getaucht wird und die Anwesenheit von Fluor durch den Farbumschlag nach Gelb anzeigt.

Zur Herstellung eines geeigneten Reagenspapiers taucht man trockenes Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 589 Weißband) in eine etwa 5%ige Lösung von Zirkonnitrat bzw. -Chlorid in 5%iger Salzsäure und badet anschließend das durch Abtropfen von dem Lösungsüberschuß befreite Papier in einer 2%igen wässe-

rigen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium, bis der Lack auf der Faser niedergeschlagen ist und das Papier gleichmäßig rot-violett gefärbt ist. Dann wird erst mit 5%iger Salzsäure, anschließend mehrfach mit Wasser ausgewaschen, bis dieses fast farblos abläuft. Das getrocknete und in schmale Streifen geschnittene Papier ist in brauner Flasche unbegrenzt haltbar.

Zum Gebrauch wird das Papier mit einem Tropfen 0,1 n Salzsäure befeuchtet und ein Tropfen der zu prüfenden Lösung aufgetropft, worauf bei Anwesenheit von Fluor die Gelbfärbung eintritt.

### b) Benzidin-Molybdänsäure-Probe nach Feigl<sup>4)</sup>.

Hier wird der Nachweis der bei der Einwirkung von  $\text{SiF}_4$  auf Wasser abgeschiedenen Kieselsäure als Fluornachweis benutzt. Durch Einwirkung von Ammonmolybdat wird hieraus Silicomolybdänsäure gebildet, die in schwach saurer Lösung durch Benzidin leicht zu Molybdänblau reduziert wird, während das Benzidin in Benzidinblau übergeht. Die auftretende Blaufärbung gilt als Beweis für die Anwesenheit von Fluor.

Eine Reihe anderer Stoffe bewirkt ebenfalls Blaufärbung des Reagenzes, so Phosphorsäure, Arsensäure, Germaniumverbindungen u. a.; auch Schwefelwasserstoff und freies Halogen stört die Probe.

Zur Ausführung der Prüfung werden 1 bis 2 Tropfen der Probelösung mit 1 bis 2 Tropfen einer Molybdatlösung (1,5 g Ammonmolybdat in 30  $\text{cm}^3$  Wasser lösen und in 10  $\text{cm}^3$  Salpetersäure der Dichte 1,2 eingießen) versetzt, kurz erwärmt und nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen Benzidinlösung (Benzidinlösung: 0,025 g Benzidin in 10  $\text{cm}^3$  10%iger Essigsäure lösen) und 3 bis 5 Tropfen gesättigter Natriumazetat-lösung gemischt.

Noch 1  $\gamma$  Fluor soll bei der Beobachtung auf weißer Unterlage eine deutliche Blaufärbung ergeben.

## 3. Ueberführung des Fluors in $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Die zum sicheren Nachweis des Fluors erforderliche Ueberführung in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gelingt am einfachsten durch Destillieren der mit Kieselsäure und Schwefelsäure gemischten Probe in einem Fluorverluste ausschließenden Apparat und Auffangen des gebildeten Siliziumtetrafluorides ( $\text{SiF}_4$ ) in Wasser. Eine recht brauchbare Versuchsanordnung erhält man auf folgende Weise: Auf einem Porzellantiegel (Berliner Form) von 10 mm Höhe und 18 mm Weite (Inhalt rd. 1  $\text{cm}^3$ ), dessen oberer Rand eben abgeschliffen ist, liegt eine Glasplatte, die an ihrer Unterseite

<sup>3)</sup> J. H. de Boer, Rec. Trav. chim., Bd. 44, Jg. 1925, S. 1071. — Chem. Weekbl., Bd. 21, Jg. 1924, S. 404.

J. H. de Boer und J. Basart, Z. anorg. allgem. Chem., Bd. 152, Jg. 1926, S. 213.

<sup>4)</sup> F. Feigl und P. Krumholz, Ber. Dtsch. chem. Ges., 62. Jg. 1929, S. 1138.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. S. 264. Leipzig 1931, Akad. Verlagsgesellschaft.

den zur Aufnahme der gebildeten  $\text{SiF}_4$  dienenden Wassertropfen trägt.

Die zu prüfende Substanz wird innig mit feinem Quarzsand gemischt, in den Tiegel überführt und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet. Sofort wird das Deckgläschen, an dessen unterer Seite ein Wassertropfen von etwa  $0,1 \text{ cm}^3$  hängt, aufgelegt. Zur Kühlung bringt man oben auf die Platte einen großen Wassertropfen und erhitzt einige Zeit gelinde, entweder auf dem Wasserbade oder besser auf dem Drahtnetz mit kleiner Mikroflamme; auf keinen Fall jedoch so stark, daß die Säure zu rauchen beginnt. Nach 3 bis 5 Minuten unterbricht man das Erhitzen und läßt dann noch 5 Minuten stehen, damit der Wassertropfen das ausgetriebene Siliziumtetrafluorid aufnehmen kann<sup>5)</sup>.

Ein Zusatz von Kieselsäure ist auch bei der Untersuchung von Silikaten zu empfehlen. Sehr gut eignet sich fein gemahlener Dörentruher Quarzsand, der zur Reinigung mit Schwefelsäure aufgekocht und nach dem Auswaschen mit Wasser gegläut wurde. Gefällte Kieselsäure ist nur dann brauchbar, wenn sie durch längeres Erhitzen auf  $1100^\circ$  ihre kolloiden Eigenschaften verloren hat.

Die meisten fluorhaltigen Gläser, besonders mit höherem Fluorgehalt, geben beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Fluor ab. Jedoch können auch Proben vorkommen, aus denen Fluor erst durch einen Aufschluß mit Alkali abgegeben wird. Man wird daher zuerst das feingepulverte Material allein prüfen; sollte hierbei keine positive Fluorreaktion erhalten werden, so wird eine zweite Prüfung mit dem aufgeschlossenen Material durchgeführt. Zum Aufschluß empfiehlt sich nicht die Verwendung von Soda oder anderen Karbonaten als Schmelzmittel, da die beim Ansäuern auftretende Kohlendioxidentwicklung zu Fluorverlusten führen kann. Am schnellsten und sichersten gelingt der Aufschluß durch schmelzendes Alkaliäoxyd.

Zu 10 bis 30 mg des feingepulverten Glases wird ein Stückchen Aetznatron bzw. Aetzkali (etwa 50 bis 200 mg) gegeben und das Ganze in einem kleinen Nickellöffel bzw. -tiegel über kleiner Flamme durchgeschmolzen. Nach dem Erkalten wird der grob zerstoßene Schmelzkuchen mit Sand gemischt und im Tiegel, wie beschrieben, das Fluor ausgetrieben.

#### 4. Nachweis der Kieselfluorwasserstoff-Säure.

Der Nachweis erfolgt in dem an der Unterseite der Glasplatte hängenden Wassertropfen, der bei größerem Fluorgehalt eine geringe Trübung durch  $\text{SiO}_2$  zeigt.

Soll eine Kristallreaktion benutzt werden, so wird sie auf der Platte direkt ausgeführt, wobei in der beschriebenen Weise in den erwärmten Tropfen das Reagens gegeben wird.

<sup>5)</sup> Auf den von Feigl empfohlenen Apparat sei hier nur hingewiesen.

Soll eine Farbreaktion benutzt werden, so wird der Tropfen mit einer Kapillarpipette aufgenommen und in ein kleines Probierglas von 60 mm Länge und 5 mm Weite überführt, und geprüft.

Soll Alizarin-Zirkon-Papier verwandt werden, so läßt man nach Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure die Mischung im Reagenspapier aufsaugen. Man kann auch so vorgehen, daß man ein Stückchen von  $2 \times 2$  mm Größe in den mit Salzsäure versetzten Tropfen legt oder gleich zu Anfang des Versuches ein Stückchen Papier mit etwas 5%iger Salzsäure an das Deckglas klebt und das  $\text{SiF}_4$  direkt einwirken läßt.

Da bei etwas größeren Fluormengen fast immer eine Aetzwirkung auf das Deckglas, besonders am Rande des hängenden Tropfens, eintritt, ist das abgetrocknete Glas durch Beobachtung im schräg auffallendem Licht auf Aetzfurchen zu prüfen.

#### 5. Empfindlichkeit des Nachweises.

Zur Feststellung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren wurden Verreibungen von reinem Gips und Calciumfluorid hergestellt und je 20 mg dieser Gemische mit bekanntem Fluorgehalt geprüft. Die Ergebnisse zeigt die Tafel 1.

Eine Aetzung des Glases erfolgt nur bei größeren Fluormengen, während die Abscheidung der bei der Einwirkung von  $\text{SiF}_4$  auf den Wassertropfen freiwerdenden Kieselsäure als weißer Saum am Tropfenrande noch bis zu 25 bis  $50 \gamma$  Fluor deutlich erkennbar ist.

Der Nachweis der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure als kristallisierendes Barium- bzw. Natriumfluorsilikat ist recht empfindlich und gestattet noch 2 bis  $5 \gamma$  Fluor sicher zu erkennen.

Die Prüfung mit Zirkonlösung versagt bereits etwas früher; die untere Grenze der erkennbaren Fluormenge liegt zwischen 5 und  $10 \gamma$  Fluor. Diese Farbreaktion läßt sich recht gut mit den Kristallreaktionen verbinden, indem der geprüfte Tropfen einfach mit einer Kapillarpipette in die Zirkonlösung überführt wird.

Der Nachweis mit Zirkonpapier, das als  $2,2 \text{ mm}$  großes quadratisches Stückchen mit etwas Salzsäure an das Deckglas des Zersetzungstiegels geklebt und den Dämpfen des entwickelten  $\text{SiF}_4$  direkt ausgesetzt war, gibt recht gute Empfindlichkeiten; merklich bessere als bei der Lösung beobachtet sind.

Auch die Molybdänblau-Probe nach Feigl ist recht empfindlich und gestattet die eindeutige Erkennung von  $5 \gamma$  Fluor.

Als zuverlässigste Probe und für die Anwesenheit von Fluor unbedingt beweisend muß der Nachweis als Barium- bzw. Natriumfluorsilikat gelten; denn nur hier wird das Fluor selbst nachgewiesen, und zwar als eindeutige, kristallisierende Verbindung.

Den Farbreaktionen ist, obwohl sie recht hohe Empfindlichkeiten zeigen, ein geringerer

Tafel 1. Vergleichende Prüfung der verschiedenen Reaktionen. (Hierzu Bild 1 bis 6.)

Fluorgehalt der Substanz		Ätzrand und SiO <sub>2</sub> -Abscheidung	BaSiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Zirkonlösung	Zirkonpapier	Probe nach Feigl
in %	in γ						
1,00	200	Scharfer Ätzrand und Saum von SiO <sub>2</sub>	Sehr starke Reaktion. Viele Wachstumsformen, etwa wie Bild 2	Sehr starke Reaktion. Bilder etwa wie in Bild 5	Sofortige starke Gelbfärbung	Starke Gelbfärbung	Tief dunkelblau
0,50	100	Sehr schwache Ätzung, deutlicher Saum	Wie Bild 2. Sehr viele Wachstumsformen	Sehr starke Krystallabscheidung. Formen wie in Bild 4 u. 5	Sofortige Gelbfärbung	Sehr deutlich, hellgelb	Dunkelblau
0,25	50	Deutlicher Saum	Sehr starke Reaktion. Am Rande viele Wachstumsformen	Sehr schöne große Einzelkrystalle wie in Bild 4	Deutliche Gelbfärbung	Sehr deutlich gelb	Noch dunkelblau gefärbt
0,10	20	Saum ist sehr unsicher	Viele Einzelkrystalle; einfache Formen, etwa wie Bild 1	Noch recht deutliche, wenn auch schwer auffindbare Formen wie in Bild 3	Nach einigen Minuten tritt noch Färbung auf	Deutlich gelblich	Hellblau, aber ausgesprochenes Blau
0,05	10	Negativ	Sehr deutliche Krystallabscheidung, besonders am Rande	Deutliche, freilich schwer auffindbare Krystalle. Reaktion positiv	Gegen Vergleichslösung noch erkennbare Färbung	Gelblich bis gelb-orange	Bläulich, sicher als positiv zu erkennen
0,025	5	Negativ	Sehr gut erkennbare, wenn auch kleine Krystalle	Am Rande kleine, sehr schwer erkennbare Krystalle. Reaktion noch positiv	Unsicher erkennbare Färbung	Gegen Vergleichsblatt noch deutliche Farbänderung nach Gelb	eben bläulicher Farbton
0,010	2	Negativ	Sehr kleine Krystalle am Rande	Unsicher bis negativ	Negativ	Gegen Vergleichsblatt noch Farbänderung; aber unsicher	Unsicher bis negativ
0,005	1	Negativ	Fraglich bis negativ	Negativ	Negativ	Negativ	Negativ

Wert beizulegen, da sie nur bedingt für Fluor beweisend sind.

Die in der Tafel 1 angegebenen prozentischen Empfindlichkeiten lassen sich durch Verwendung größerer Einwaagen erheblich steigern, so daß bei Benutzung von 0,1 g Substanz z. B. ohne weiteres 0,0025% Fluor erkennbar sind.

Tafel 2. Prüfung von Fluorglas-Glasgemischen.

Fluorgehalt (%)	Reaktion mit			
	BaSiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Zirkonpapier	Molybdänprobe
2,00	† † †	† † †	† † †	† † †
1,00	† † †	† †	† †	† † †
0,50	† †	†	† †	† †
0,25	† †	†	†	† †
0,10	†	†	†	†
0,05	†	† —	† —	† —
0,025	† —	† —	† —	† —

Es bedeutet: † † † sehr stark, † † stark, † sicher positiv, † — schwach bis unsicher.

Tafel 2 zeigt die Ergebnisse einer entsprechenden Prüfung von Verreibungen eines Milchglases (3,73% Fluor) mit gewöhnlichem Glase.

Die Versuche sind ebenfalls mit 20 mg Substanz durchgeführt worden und demnach ohne weiteres mit der Tafel 1 vergleichbar. Es zeigt sich, daß im Silikat nahezu die gleiche Empfindlichkeit des Nachweises wie beim reinen Kalziumfluorid erreicht wird, jedoch ist es erforderlich, die Einwirkungsdauer der Säure etwas länger, auf rd. 5 Minuten, zu bemessen.

Die Anwendung dieser Mikroverfahren auf Fälle der praktischen Analyse zeigt Tafel 3, wo die Ergebnisse der Prüfung einiger fluorhaltiger Silikate in der gleichen Weise wie in Tafel 2 dargestellt sind.

Die beiden Gläser geben bei der direkten Prüfung mit Schwefelsäure ihr Fluor ab und zeigen recht starke Reaktionen, auch bei Verwendung recht kleiner Substanzmengen.

Bei den geprüften Silikaten erhält man ebenfalls bei der direkten Prüfung deutliche Re-

Tafel 3. Prüfung einiger Silikate auf Fluor.

Angewandtes Silikat	Menge (mg)	Prüfung mit			Bemerkungen
		BaSiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Zirkonpapier	
Milchglas 4,75%	5,05	+++	+++	++	
	1,53	++	++	++	
	0,58	+	+	++	
Milchglas 1,75%	5,0	++	++	++	
	2,18	++	++	++	
Silikat 0,35%	10	+	+	+	Direkt. Aufschluß.
	10	++	++	++	
Gestein 0,53%	10	+—	+—	+—	Direkt. Aufschluß
	15	++	++	++	
Karbonat- gestein 0,35%	25	+++	++	++	Nach schwachem Glühen.
	10	++	++	++	

aktionen, jedoch werden sie ganz erheblich verstärkt, wenn das Silikat durch Alkalischemelze aufgeschlossen wird.

Auch in dem Karbonatgestein, das etwa 50% CaCO<sub>3</sub> neben Silikaten enthielt, ist der Fluornachweis recht sicher zu führen, wenn durch schwaches Glühen die Kohlensäure vertrieben und das Silikat durch das freie CaO etwas aufgeschlossen ist.

#### 6. Aufschluß der Gläser durch Borsäureschmelze, und Fluornachweis<sup>6)</sup>.

Nach einer Beobachtung von P. Jannasch und H. Weber<sup>7)</sup> wird beim Schmelzen fluorhaltiger Silikate mit Borsäure alles Fluor als Borfluorid verflüchtigt. Da dieses auch mit Alizarin-Zirkonpapier reagiert, läßt sich die Borsäureschmelze zu einem den Ansprüchen der Praxis vielfach genügenden Nachweisverfahren für Fluor ausbauen.

20 bis 50 mg des fein gepulverten Glases werden mit der 3- bis 5-fachen Menge entwässert Borsäure verrieben und in ein Glühröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase überführt. Letzteres hat eine Länge von 75 bis 90 mm bei einer lichten Weite von 5 bis 6 mm und ist am Ende zu einer dickwandigen Kugel von 12 bis 15 mm Durchmesser aufgeblasen. In das Glühröhrchen wird ein 5 mm breiter, rd. 50 mm langer, mit einigen Tropfen 1 n-Salzsäure befeuchteter Zirkonpapierstreifen 3 bis 4 cm tief eingeschoben und dann die Probe vorsichtig erhitzt, zuletzt 3 bis 5

<sup>6)</sup> Hingewiesen sei auf das umständlichere, aber auf dem gleichen Prinzip beruhende Verfahren von J. P. Alimarin: Ueber die qualitative Bestimmung geringer Mengen Fluor in Silikatmineralien und Gesteinen. Z. analyt. Chemie, Bd. 81, Jg. 1931, S. 8—14.

<sup>7)</sup> P. Jannasch und H. Weber. Ber. Dtsch. chem. Ges., Bd. 32, Jg. 1899, S. 1670.

Minuten vor dem Gebläse, bis alles zu einem klaren Glase geschmolzen ist und das Glasrohr zusammenfällt. Das als Borfluorid ausgetriebene Fluor ist von dem feuchten Papier absorbiert und hat es mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Sollte sich ein Wasserbeschlag im Rohr gebildet haben, der oft die Hauptmenge des Fluors enthält, so wird er durch Verschieben des Reagenspapiers aufgesogen.

Die Stärke der Gelbfärbung und ihre Länge ist etwa proportional dem Fluorgehalt.

Zur Feststellung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurden durch Verreiben von fluorhaltigem und fluorfreiem Glase bereitete Gemische mit bekanntem Fluorgehalt geprüft. Die Ergebnisse, die mit 20 mg Gemisch erhalten wurden, zeigt die Tafel 4.

Tafel 4. Prüfung des Borsäureverfahrens an Glas-Fluorglas-Gemischen.

Fluor- gehalt (%)	Färbung des Zirkonpapierstreifens	
	Farbe	auf einer Länge von
4,75	rein strohgelb	3 cm
1,00	sehr stark gelb	2,5 "
0,50	sehr stark gelb	1,5 "
0,25	stark gelb	1 "
0,10	nach oben verlaufend gelb	1 "
0,05	rein gelb	0,5 bis 1 cm
0	Ausfall negativ; jedoch 1/2 mm schwacher orangefarbener Saum	

Bei Verwendung von 20 bis 25 mg Substanz ist ein Fluorgehalt von 0,05% noch sicher erkennbar. Bei höheren Gehalten treten starke Färbungen des Reagensstreifens auf.

Leider ist auch dieses Verfahren nicht völlig eindeutig, da Phosphate und Sulfate zu Störungen führen können. Schmilzt man reines Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit Borsäure, so tritt eine 2 bis 3 mm breite Gelbfärbung der vorderen Papierränder auf, wodurch schwache Fluorreaktionen vorgetäuscht werden können.

Auch beim Glühen von reinem Gips mit Borsäure wird durch Abgabe von Schwefelsäure eine schwache Fluorreaktion vorgetäuscht.

In den Fällen der praktischen Glasanalyse, wo nur mit geringen Sulfat- und Phosphatgehalten zu rechnen sein dürfte, kann m. E. keine Täuschung erfolgen, wenn der Fluorgehalt des Glases mehr als 0,1% beträgt und man nur ausgesprochen starke Reaktionen (Gelbfärbung des Streifens länger als 1 cm) als bezeichnend ansieht. Der Nachweis kleinerer Fluormengen unter 0,1% ist jedoch stets unsicher und kann nur nach den vorher geschilderten Verfahren geführt werden. Als Vorprobe hat das Borsäure-Zirkonlack-Verfahren ganz entschieden einen erheblichen Wert.