

Aus dem Laboratório da Produção Mineral — Ministério da Agricultura — Rio de Janeiro — Brasil

Mikronachweis von Chlor in Mineralien und Gesteinen

Von

F. Feigl und D. Goldstein

(Eingelangt am 18. Juli 1957)

Zum chemischen Nachweis von Chlor in Mineralien und Gesteinen war bisher Zersetzung durch Salpetersäure oder Aufschluß durch Verschmelzen mit Soda erforderlich, um Lösungen zu bereiten, in denen Zusatz von Silbernitrat eine Fällung oder Trübung durch Bildung von Silberchlorid bewirkt. Dieses Verfahren genügt mikroanalytischen Anforderungen nicht oder nur unzulänglich, weil die AgCl-Fällung nur eine geringe Empfindlichkeit besitzt und deshalb von relativ erheblichen Mengen des Probematerials ausgegangen werden muß, um eindeutige Resultate zu erhalten. Es besteht demnach ein Bedarf für einen schnellen und mit minimalen Substanzmengen ausführbaren Nachweis. Dies um so mehr, als es nur relativ wenige chlorhaltige Minerale gibt und deshalb die Feststellung der An- oder Abwesenheit dieses Halogens bei Identitätsbestimmungen entscheidend sein kann.

Für mikroanalytische Mineral- und Gesteinsprüfung haben sich — wie zuerst mit *H. Leitmeier* gezeigt worden ist¹ — Nachweise durch Tüpfelreaktionen als sehr nützlich erwiesen. Seither ist die anorganische Tüpfelanalyse wesentlich erweitert und ihre Brauchbarkeit für Materialprüfungen vielfach erprobt worden². Es ist deshalb zu erwarten, daß neue empfindliche und selektive Tüpfelreaktionen für die chemische Prüfung von Mineralien und Gesteinen von Interesse sein können. Im Rahmen diesbezüglicher Studien wurde gefunden, daß ein tüpfelanalytisches Verfahren, das die Ermittlung von Chlorspuren in Feinchemikalien gestattet³.

¹ *F. Feigl* und *H. Leitmeier*, Zentralbl. Mineral. Geol. (1928), A 74—87; Mineral.-Petrograph. Mitt. 39 (1928), 224, 241; ebd. 45 (1934), 447—456; ebd. 40 (1929), 6; ebd. 39 (1928), 224. *H. Leitmeier*, Mikrochem. 6 (1928), 144.

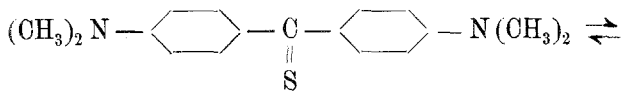
² *F. Feigl*, Spot Tests in Inorganic Analysis, 4th ed. N. Y. 1954.

³ *F. Feigl*, *D. Goldstein* und *R. A. Rosell*, Z. anal. Chem. 1957, im Druck.

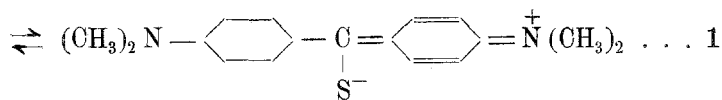
auch zum sicheren und schnellen mikroanalytischen Nachweis von Chlor in Mineralien und Gesteinen dienen kann.

Das Verfahren beruht auf zwei Teilprozessen, die sich leicht miteinander verbinden lassen. Der erste ist die lange bekannte Überführung von Chlorionen in elementares Chlor (neben CrO_2Cl_2) durch Erwärmung mit einem Chromsäure-Schwefelsäuregemisch. (Dieser Oxydation unterliegen auch feste Chloride und sogar das unlösliche säureresistente Silberchlorid.) Der zweite Teilprozeß ist die Umsetzung von elementarem Chlor mit dem wasserunlöslichen braunen 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (Thio-Michler's Keton) zu einer blauen wasserlöslichen Verbindung. Die Farbreaktion ist sehr empfindlich und es läßt sich durch Imprägnierung von Filterpapier mit der benzolischen Lösung des Thioketons ein gelbes Reagenspapier herstellen, das bei Kontakt mit aus Chloriden freigelegtem Chlor blau wird.

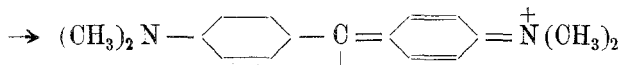
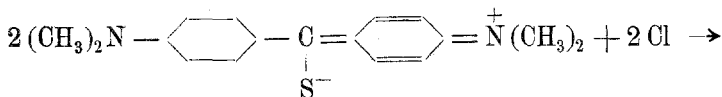
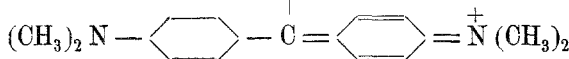
Die bei der Farbreaktion entstehende Verbindung konnte bisher noch nicht isoliert werden. Es handelt sich zweifellos um eine Oxydation des Thioketons, da andere Oxydantien sich analog wie Chlor verhalten. Sehr wahrscheinlich ist, daß 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (I) in seiner isomeren Zwitterform (II) durch Chlor zum chinoiden Kation (III) oxydiert wird:



(I)



(II)

+ 2 Cl⁻ . . . 2

(III)

Bei dem auf diesen beiden Teilprozessen beruhenden Verfahren ist zu beachten, daß durch Erwärmung mit Chromsäure-Schwefelsäuregemisch auch aus Bromiden und Jodiden die betreffenden Halogene freigelegt werden und daß diese analog wie Chlor mit 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon reagieren. Es werden demnach durch das Verfahren nicht nur Chloride, sondern zugleich auch etwa anwesende Bromide und Jodide nachgewiesen. Indessen dürfte es sich bei der Prüfung von Mineralen und Gesteinen wohl

Mineral		% Cl	8 Cl in 0,5 mg
Name	Formel		
Atacamit	$3 \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	16,6	83
Boracit	$\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$	7,9	40
Stassfurtit			
Chlorapatit	$\text{CaFCl} \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,5	18
Eudialit	$6 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6(\text{Ca}, \text{Fe})\text{O} \cdot 20(\text{Si}, \text{Zr})\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$	1,8—1,1	9—6
Hankeit	$9 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$	2,3	11
Mimetit	$9 \text{PbO} \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbCl}_2$	2,4	12
Pyromorphit	$\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	2,6	13
Sodalit	$\text{Na}_4(\text{AlCl})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	7,3	37
Vanadinit	$9 \text{PbO} \cdot 3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbCl}_2$	2,5	12

fast immer um den Nachweis von Chlor handeln, oder es ist die allgemeine Feststellung der An- oder Abwesenheit von Halogen von Interesse.

Arbeitsweise: In eine etwa 2 cm hohe Mikroeprouvette wird eine geringe Menge des allenfalls gepulverten Probematerials gebracht, 4 Tropfen Chromsäure-Schwefelsäuremischung zugesetzt und mit einem Glasfaden verrührt. Es ist darauf zu achten, daß das obere Ende der Eprouvette nicht von Säure benetzt wird. Auf die Mikroeprouvette wird ein Scheibchen Reagenzpapier gelegt und mit einem Glasplättchen oder einem kleinen Uhrglas festgehalten. Hierauf wird die Eprouvette zu zwei Dritteln in ein siedendes Wasserbad getaucht. Bei Anwesenheit von Chlorid (Bromid oder Jodid) entsteht auf dem gelben Reagenzpapier nahezu sofort ein blauer Fleck.

Reagenzien. 1. Chromsäure-Schwefelsäuremischung: Gesättigte Lösung von Kaliumchromat in konzentrierter Schwefelsäure, die etwa 30 Minuten im siedenden Wasserbad zu erwärmen ist, um Spuren Chlorid aus dem Säuregemisch zu entfernen.

2. Thio-Michlers's Keton-Papier: Quantitatives Filtrierpapier wird mit einer 0·1%igen Lösung von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon in Benzol getränkt und an der Luft getrocknet. Das

in Scheibchen geschnittene gelbe Reagenzpapier ist in dunklen Gefäßen aufbewahrt wochenlang haltbar.

Da der Chlornachweis überaus empfindlich ist und eine Erfassungsgrenze von 0.2γ Cl besitzt, so sind zur Ausführung der Probe nur Bruchteile eines Milligramms des zu prüfenden Materials erforderlich, wie die Tabelle auf S. 389 zeigt, in der die von uns geprüften Mineralien, deren Prozentgehalt an Chlor und die in 0.5 mg enthaltene Chlormenge angeführt sind.

Der Nachweis von Chlorid in Mineralien und Gesteinen ist deshalb so empfindlich, weil praktisch das gesamte durch Chromsäure-Schwefelsäuremischung freigelegte Chlor bei Kontakt mit dem Reagenzpapier zur Einwirkung auf 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon gelangt. Es kann daher die obige Vorschrift sinngemäß abgeändert werden. Beispielsweise kann die Entbindung von Chlor in einem Mikrotiegel oder einer Glaskapillare durchgeführt werden. Man kann auch das zu untersuchende stückige Material oder eine Schlieffläche mit einer feinen Stahlnadel anritzen, die winzige Menge des abgeschabten Pulvers mit einem Stückchen feuchten Filterpapier (quantitatives Filterpapier enthält häufig Spuren Chlorid) oder besser mit einem Wattebäuschchen abwischen und hierauf Papier oder Watte der obigen Behandlung unterwerfen. Das letztgenannte Verfahren dürfte geeignet sein, um in Schliffen oder winzigen Einschlüssen, wahrscheinlich sogar in mikroskopischen Präparaten, das Vorliegen von chlorhaltigen Mineralen nachzuweisen.

Von Interesse dürfte auch die leichte Unterscheidung von Apatit $\text{CaF}_2 \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und Chlorapatit $\text{CaFCl} \cdot 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sein. Reine Apatite verschiedener Herkunft zeigten in Milligrammengen bei der oben beschriebenen Prüfung wenn überhaupt, dann nur eine sehr schwache Blaufärbung. Die gleiche Menge Chlorapatit oder chlorhaltiger Apatite ergab sofort eine intensive Blaufärbung.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. *E. Scorza*, dem Leiter der petrographischen Abteilung des Departamento da Produção Mineral, für die Überlassung von mineralogisch-chemisch geprüften Mineralien, sowie dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit.