

gleich die Luft aus demselben vertrieben wird. Da diese 3 Arbeiten zugleich gemacht werden, so erledige ich die Analyse schneller als mit dem Nitrometer.

Zum Auffangen des entwickelten Stickoxydes bediene ich mich, wie erwähnt, einer eigenen Bürette (vgl. auch Chemzg. 1890 No. 39), welche ich neuerdings abgeändert habe. Von der Verbindung des unteren Verschlussstücks mit dem Messrohr durch einen kurzen Gummischlauch bin ich nämlich zurückgekommen und lasse es unmittelbar anschmelzen; ferner verwende ich statt der 100 cc fassenden Kugel eine mehr cylindrische Form, welche gänzlich vom Kühler umgeben wird. Der Kühler selbst muss so weit sein, dass innerhalb desselben neben der Erweiterung ein an Nickeldraht hängendes Thermometer Platz hat. In den

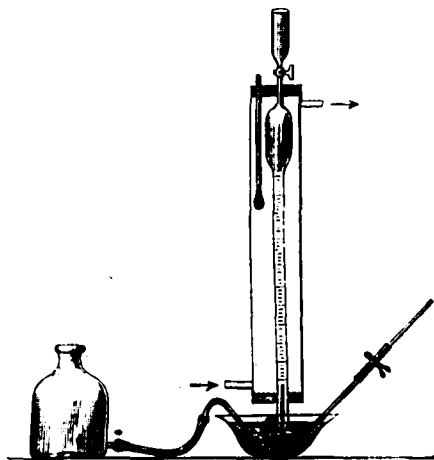


Fig. 266.

offenen Enden des Kühlrohrs wird die Bürette durch je einen Gummistopfen befestigt, der behufs Umlegung an einer Seite gespalten ist. Der untere dieser beiden Stopfen muss allerdings wasserdicht eingesetzt werden.

Diese Bürette ist der allgemeinsten Anwendung fähig, nicht allein zur Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs nach Schulze-Tiemann im Trinkwasser, Salpeter und allen andern Nitraten, sondern auch zur Stickstoffbestimmung nach Dumas. Den gebräuchlichen Messrohren gegenüber hat sie den Vorzug, dass die Lauge sich nicht erwärmt, gegen die Luft abgeschlossen ist und niemals umgefüllt zu werden braucht, so lange ihre Dichte nicht unter 1,10 herabgesunken ist, und dass die Hände nicht mit ihr in Berührung kommen.

Die Bürette findet, gleich dem Nitrometer, in 2 Formen Verwendung: Zum allgemeinen Gebrauch ohne Kugel, mit

Theilung von 0 bis etwa 80 cc und zu besonderen Zwecken für Salpeter, Schiesswolle u. s. w. mit Theilung von 100 bis 180 cc. Sie wird von der Firma Dr. Robert Muencke, Berlin angefertigt.

Wenn die genannten Stoffe extrahirt sind, verbleiben noch Holzmehl, ein mineralischer, säurebindender Zusatz: Kreide oder kohlensaure Magnesia, wenn keine Soda angewandt war, ferner oft rother Bolus und zuweilen noch Schwerspath, der bei Gelatinedynamit aber entschieden als Verfälschung zu bezeichnen ist. Die Bestimmung dieser Zusätze ergibt sich von selbst.

## Quantitative Bestimmung des Fluors.

Von

Heinrich Offermann.

Eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie ist die quantitative Bestimmung des Fluors, namentlich in solchen Mineralien, welche bei der Zersetzung mit Schwefelsäure ausser Fluorwasserstoff noch sonstige Gase abgeben, wie Kohlensäure, Salzsäure. Auch liegen oft Mineralien vor, die ausser diesen Stoffen noch organische Substanz enthalten.

Viele Chemiker haben sich die Aufgabe gestellt, eine Methode ausfindig zu machen, welche allen zu stellenden Anforderungen an eine gute Methode genügen soll, ohne dies Ziel mehr oder weniger erreicht zu haben.

Wöhler (Poggend. Ann. 1839 Bd. 48, 87) bestimmt das Fluor, indem er das Mineral mit conc. Schwefelsäure und Kieselerde gemengt einer geeigneten Temperatur aussetzt, und das entweichende Fluorsilicium durch eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte und mit einer feinen Spitze versehene Röhre entweichen lässt. Die letzten Reste an Fluorsilicium entfernt er unter der Glocke einer Luftpumpe. Aus dem Gewichtsverluste, den der vorher gewogene Apparat zeigt, berechnet er das Fluor. Selbstverständlich ist diese Methode nur anwendbar für solche Mineralien, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure keine sonstigen Gase abgeben, ferner ist das Gewicht des ganzen Apparates ein so grosses, dass Fehler beim Abwiegen nicht zu vermeiden sind.

Fresenius (Z. anal. 5, 190) gebührt das Verdienst, die beste und fast ausschliesslich

angewandte Methode zur quantitativen Bestimmung des Fluors eingeführt zu haben.

Darnach mischt man etwa 0,5 g des fein gepulverten Mineral mit dem 10 bis 15 fachen Gewichte fein zerriebenen ausgeglühten Quarzpulver, versetzt, während man einen trocknen Luftstrom durch den Apparat gehen lässt, mit 40 bis 50 cc conc. kalter Schwefelsäure und erwärmt allmählich auf 150 bis 160°. Das entweichende Fluorsilicium gelangt nun mit dem Luftstrome behufs Reinigung durch 2 U-förmige Röhren, von denen die erste leer ist und die zweite in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel mit geschmolzenem Chlorcalcium und in dem anderen Schenkel mit Bimsteinstücken, die mit wasserfreiem schwefelsauren Kupfer getränkt sind, gefüllt ist. Von hier aus gelangt das nun trockne Fluorsilicium in drei gewogene U-förmige Glasröhren. Das erste Rohr enthält in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel zwischen Baumwollpfropfen mit Wasser befeuchtete Bimsteinstückchen in der unteren Biegung und der Hälfte des anderen Schenkels Natronkalk, im oberen Theile des zweiten Schenkels zwischen Baumwollpfropfen geschmolzenes Chlorcalcium, das zweite Rohr ist halb mit Natronkalk und halb mit geschmolzenem Chlorcalcium und endlich das dritte Rohr mit mit Schwefelsäure getränktem Bimstein gefüllt. Die zugeführte Luft entweicht durch ein mit Bimsteinstückchen und Schwefelsäure gefülltes Rohr in's Freie. Nachdem die Reaction beendet, entfernt man die Lampe und wägt nach einiger Zeit die Absorptionsröhren. Nach Fresenius soll für jede Stunde, während welcher der Luftstrom durch den Apparat gegangen ist, von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate 0,001 g in Abzug zu bringen sein, doch ist diese Correction nach Brandt (Ann. Chem. 213, 2) und Tammann (Z. anal. 24, 329) überflüssig.

Erschwert wird diese Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit von kohlensauren Salzen. Fresenius dampft mit Essigsäure ein, wäscht mit Wasser aus, trocknet und behandelt wie oben angegeben. Einfacher noch, die Kohlensäure zu entfernen, gelingt nach Tammann, indem er das Fluormineral mit Kaliumalaunlösung zur Trockne verdampft und den scharfgetrockneten Rückstand wie Fresenius weiter bestimmt.

Die gute Brauchbarkeit dieser Fresenius'schen Methode ist allseits anerkannt worden, doch besitzt dieselbe einige Übelstände. Erstens kann sie, wenn nur geringe Mengen Fluormineral vorliegen, nicht angewendet werden, da die Menge des in den Absorptionsröhren aufgenommenen Fluorsiliciums nicht unter 0,1 g betragen soll, und zweitens nehmen die Abwägungen der drei Absorptionsapparate vor und nach dem Versuche sowohl viel Zeit in Anspruch, als sich auch bei dem bedeutenden Gewichte derselben beim Abwiegen Beobachtungsfehler einschleichen können, welche auf das Resultat von bedeutendem Einflusse werden können.

von Kobell (J. prakt. Ch. 92, 385)

bestimmt das Fluor, indem er die Menge Kieselerde ermittelt, welche einer bei der Operation gebrauchten gläsernen Trichter-röhre von bekannter Zusammensetzung durch die mit Schwefelsäure entwickelte Flusssäure entzogen wird. Für die Genauigkeit dieser Methode fehlen noch sichere Beweise, doch dürfte dieselbe zu umständlich sein, um in der Praxis Anwendung zu finden.

Bein (Ber. deutsch. G. 19, Ref. 366) bestimmt die Menge Kieselsäure, die sich ausscheidet, wenn Fluorsilicium mit Wasser zersetzt wird.

Archibald Liversidge (Chem. N. 24, 226) zersetzt das Fluormineral mit conc. Schwefelsäure und Kieselsäure, leitet das entstehende Kieselfluorgas in Ammoniakflüssigkeit, fällt nach Beendigung der Zersetzung mit Chlorkalium und Alkohol und wägt das gebildete Kieselfluorkalium.

Nach Tammann (a. a. O.) verfährt man zur quantitativen Bestimmung des Fluors folgendermaassen:

Das feingepulverte Mineral wird mit conc. Schwefelsäure und Quarzpulver zersetzt, nachdem man zuvor einen trocknen Luftstrom durch den Apparat streichen lässt. Nach vollständiger Absorption wird die Vorlage abgespült und die so erhaltene wässrige Flüssigkeit, welche alles Fluor, ferner aber auch alle Kieselsäure und Spuren von Schwefelsäure enthält, mit Kalilauge versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, die freie Salzsäure mit essigsaurem Kalium abgestumpft und das dreifache Volum 80 proc. Alkohol zugefügt; nach 2 bis 3 stündigem Stehen wird abfiltrirt, mit 60 proc. Alkohol ausgewaschen und mit Normalalkalilösung zurücktitrirt. Sind kohlensaure Salze zugegen, so entfernt er dieselben vorher, indem er mit Kaliumalaunlösung zur Trockne verdampft.

Auch auf gewichtsanalytischem Wege lässt sich nach Tammann das Fluor bestimmen in löslichen Fluorverbindungen. Man fügt zu der Lösung des Fluors Bromwasserstoffsäure und Kieselsäure, versetzt mit essigsaurem Baryt, fügt Alkohol hinzu, lässt absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Um die überschüssige Kieselsäure zu entfernen, behandelt man den Niederschlag auf dem Platintrichter mit flusssäurehaltigem Alkohol, trocknet das Kieselfluorbaryum und wägt es als solches, oder man befreit den kieselsäurehaltigen Niederschlag im Platintiegel von der Kieselsäure und führt das Kieselfluorbaryum in schwefelsauren Baryt über. Auch die Bestimmung des Kieselfluorkaliums gelingt nach Tammann durch Fällung mit Brombaryum. Das Kieselfluorkalium wird in Wasser gelöst, mit Brombaryum versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen und alsdann in schwefelsauren Baryt übergeführt und gewogen.

Nach den von Tammann mitgetheilten Beleganalysen ergeben die Methoden sehr zufriedenstellende Resultate, doch nehmen dieselben zu viel Zeit in Anspruch.

Zur Bestimmung des Fluors, namentlich in den Phosphaten des Handels, glüht A. Chapmann (Z. anal. 26, 638) 2,5 g des Phosphates im Platintiegel kurze Zeit, damit bei der nun folgenden Behandlung mit verdünnter Salzsäure phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde nicht mehr in Lösung gehen. Die geglühte Substanz wird in einen Mörser gebracht, mit 10 proc. Salzsäure angerieben, filtrirt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden auf 250 cc verdünnt und in 100 cc durch Zusatz von essigsaurem Ammoniak das Fluorcalcium gefällt. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und wie gewöhnlich bestimmt.

H. Lasne<sup>1)</sup> schlägt zur quantitativen Bestimmung des Fluors in durch Schwefelsäure zersetzten Verbindungen, speciell in Phosphaten, welche gleichzeitig Kohlensäure und organische Substanzen enthalten, folgenden Weg ein:

Die Fluorverbindung wird mit conc. Schwefelsäure und Sand zersetzt, das Fluorsilicium wird mit einem trocknen Luftstrome in zwei Absorptionsflaschen geleitet. Die erste enthält eine Lösung von 2,5 g Ätznatron in 25 cc Wasser und die zweite eine solche von 0,5 g Ätznatron in derselben Menge Wasser. Nun wird auf 180 bis 200° erhitzt. Nach einer Stunde ist die Zersetzung beendet, und nach dem Erkalten vereinigt man die Inhalte beider Waschflaschen in einem 125 cc-Kolben, welcher von der Flüssigkeit nicht vollständig gefüllt werden darf. Die alkalische Flüssigkeit wird nun zum Kochen erhitzt und während  $\frac{1}{4}$  Std. im Sieden gehalten. Nun fügt man weiter einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und leitet Kohlensäure bis zur Entfärbung ein; man erwärmt alsdann auf 50° und erhält  $\frac{1}{2}$  Std. bei derselben Temperatur, indem man von Zeit zu Zeit kohlensaures Ammon zusetzt. Auf diese Weise wird nach Lasne die Kieselsäure fast vollständig gefällt. Nach dem Abkühlen füllt man den Kolben auf die Marke auf, filtrirt — durch ein trocknes Filter unter Aufheben des Filtrats in einem trocknen Kolben — die ausgeschiedene Kieselsäure ab und setzt nun mit 100 cc des Filtrats die Untersuchung fort. Man fügt eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, kocht etwaige Kohlensäure weg und fällt mit geringem Überschuss von Chlorcalcium. Der entstandene Niederschlag von kohlensaurem und Fluorcalcium wird abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht. Den Rückstand behandelt man mit Essigsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Essigsäure wieder auf, sammelt das ungelöst gebliebene Fluorcalcium auf einem Filter, wäscht es aus, glüht und wägt.

S. L. Penfield (Am. Chem. J. 1, 27) empfiehlt folgendes Verfahren:

Man bringt die fein gepulverte Fluorverbindung in einen Kolben und mischt 10 g Quarzpulver bei. Man übergiesst nun mit 30 bis 40 cc

kalter conc. Schwefelsäure und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Kork, in welchem sich 2 Röhren befinden. Durch die längere Röhre lässt man einen trocknen Luftstrom eintreten, durch die kürzere leitet man das Gemisch von Luft und sich entwickelndem Fluorsilicium in ein System U-förmiger Röhren. Die dem Entwicklungsgefäss zunächst liegende Röhre muss vollständig trocken sein; sie wird mit kaltem Wasser gekühlt und soll sich in ihr die mit übergehende Schwefelsäure verdichten. Die zwei folgenden Röhren sind zur Zersetzung des Fluorsiliciums bestimmt und enthalten eine mit Alkohol versetzte Lösung von Chlorkalium. Man erhitzt auf 150 bis 160°. Die Durchführung der Bestimmung nimmt 2 Std. in Anspruch. Die gebildete Salzsäure titirt man am besten in den U-förmigen Röhren selbst. Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

Nach Öttel (Z. anal. 25, 505) lässt sich das Fluor in durch Schwefelsäure aufschliessbaren Mineralien durch Messung des gasförmigen Fluorsiliciums bestimmen.

Die Methode liefert gute Resultate, kann aber nur dann Anwendung finden, wenn bei der Zersetzung mit Schwefelsäure keine sonstigen Gase entweichen.

Nachstehende neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Fluors bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure, organischer Substanz und Chlor gründet sich auf die Umwandlung des vorhandenen Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung. Der zur Ausführung der Bestimmung dienende Apparat (Fig. 267) zeigt einige Ähnlichkeit mit dem von Fresenius angegebenen, nur ist er durch den Fortfall der verschiedenen Absorptionsröhren wesentlich vereinfacht.

Ein Gasometer führt reine Luft zur Waschflasche B, welche bis zur Hälfte mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist; Cylinder C und U-förmige Röhre D sind halb mit gekörntem Natronkalk und halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt. Der Kolben E, 200 bis 250 cc fassend, dient zur Zersetzung des Fluorminerals. Derselbe ist mit einem dreimal durchbohrten Gummipfropfen verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter und zwei rechtwinkelig gebogene Röhren befinden. Durch die längere Röhre lässt man den trocknen Luftstrom eintreten, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Der Kolben F ist halb mit conc. Schwefelsäure gefüllt, in welche ein Thermometer eintaucht, zur Innehaltung der zur Zersetzung geeigneten Temperatur. Beide Gefässe stehen in der Art auf einer Eisenplatte, dass die Erhitzung in beiden gleichmässig erfolgt. Das U-förmige leere und vollständig getrocknete Rohr G

<sup>1)</sup> Z. anal. 28, 348 u. Bull. soc. chim. 50, 167.

und das mit demselben verbundene Rohr *H*, dessen vorderer Schenkel mit geschmolzenem Chlorcalcium und dessen anderer Schenkel mit Bimsteinstückchen, welche mit entwässertem Kupfervitriol getränkt sind, gefüllt ist, dienen zur Absorption der etwa mitgerissenen Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure. Von hier aus gelangt das trockne Fluorsilicium mit dem Luftstrome durch das trockne Glasrohr *J* in das Glasgefäß *K*, dessen Boden mit einer Schicht Quecksilber bedeckt ist.

Zersetzung beendet, was man daran erkennt, dass an der Flüssigkeitsoberfläche im Kolben *E* keine Gasbläschen mehr zum Vorschein kommen, lässt man erkalten und führt noch eine Stunde einen mässigen Luftstrom durch. Nach dem Abspülen des Rohres *I* setzt man Cochenilletinctur zu und titirt mit Normalkali die Kieselfluorwasserstoffsäure und zwar bis zur deutlich alkalischen Reaction. Zur Controlle lässt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde einen mässigen Luftstrom

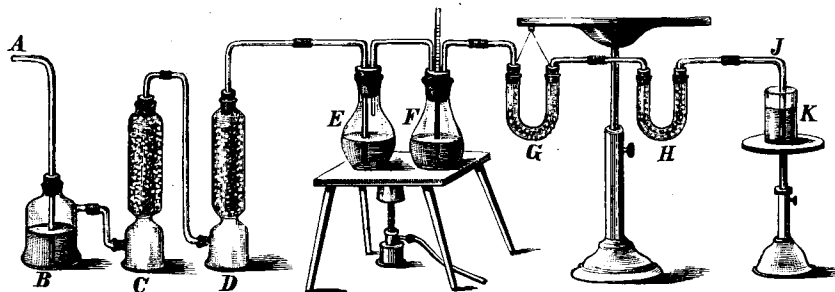


Fig. 267.

Es muss ganz besonders darauf geachtet werden, dass das Rohr nur ebenso weit in's Quecksilber hineinragen darf, oder dasselbe nur berührt, dass die Luftblasen constant und von geringem Durchmesser durch die Flüssigkeitssäule in *K* aufsteigen, da sonst der Druck in dem Apparate so gross wird, dass die Luftblasen stossweise und viel unzersetzt Fluorsilicium mit sich führend, entweichen.

Einer Verstopfung des Rohres kann, wenn man genau nach dieser Vorschrift gearbeitet, nicht vorgebeugt werden, und ist es nöthig, von Zeit zu Zeit den Kieselsäurering, der sich nur am unteren Ende des Rohres abscheidet, mit einem Platindrahte oder einem umgebogenen und in eine Spitze auslaufenden Glasstabe zu entfernen.

Bei der Verbindung des Apparates sind alle langen Gummiverbindungen zu vermeiden.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat dicht schliesst, bringt man etwa 0,3 g des fein gepulverten Mineralen mit dem 15 fachen Gewichte ausgeglühtem Quarzpulver in den Kolben *E* und stellt die Verbindung mit *D* und *F* wieder her. Nun füllt man das Gefäß *K* mit etwa 150 cc Wasser und lässt aus dem Scheidetrichter 30 bis 40 cc conc. kalte reine Schwefelsäure eintreten. Darauf lässt man einen Luftstrom durch den Apparat streichen, den man so regelt, dass in der Sekunde nicht mehr als 1 bis 2 Luftblasen die Waschflasche *B* durchziehen. Jetzt erhitzt man langsam und steigert die Temperatur allmählich auf 150 bis 160°. Nachdem die

durch den wieder hergestellten Apparat gehen und titirt nöthigenfalls nochmals.

Diese Methode hat unter anderen den Vortheil, dass auch nur sehr geringe Mengen Fluormineralen noch mit ziemlicher Sicherheit analysirt werden können.

Da nach der Gleichung:

$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF} + 6\text{KOH} = 6\text{KFl} + \text{Si(OH)}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
1 Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure 6 Mol. Kaliumhydroxyd entspricht, so berechnet sich 1 cc norm. KOH auf 0,0190 g Fl.

Nachstehende Beleganalysen mögen die Brauchbarkeit dieser Methode veranschaulichen:

#### I. Bestimmung des Fluors in Fluorcalcium.

| Angewandte Menge Substanz | Verbrauchte cc norm. KOH | Daraus berechnetes Fluor | Theorie |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------|
| 0,3 g                     | 7,65                     | 48,45 Proc.              | 48,72   |
| 0,4                       | 10,20                    | 48,45 -                  |         |
| 0,3                       | 7,65                     | 48,45 -                  |         |
| 0,3                       | 7,65                     | 48,45 -                  |         |

#### II. Bestimmung des Fluors im Fluornatrium.

|       |      |             |       |
|-------|------|-------------|-------|
| 0,3 g | 7,10 | 44,97 Proc. | 45,24 |
| 0,3   | 7,10 | 44,97 -     |       |
| 0,3   | 7,05 | 44,65 -     |       |

#### III. Bestimmung des Fluors in einem Gemisch von 1 Th. $\text{CaF}_2$ und 1 Th. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

|       |      |                            |
|-------|------|----------------------------|
| 0,6 g | 7,60 | 48,13 statt I. 48,45 Proc. |
|-------|------|----------------------------|

#### IV. Bestimmung des Fluors in minimalen Mengen $\text{CaF}_2$ .

|        | $\frac{1}{10}$ KOH |                            |
|--------|--------------------|----------------------------|
| 0,05 g | 12,40 cc           | 47,12 statt I. 48,45 Proc. |

Die erhaltenen Zahlen stimmen unter sich so gut überein, dass sich diese Methode auch besonders wegen ihrer Einfachheit selbst empfiehlt.

Poppelsdorf im September 1890. Chemisches Laboratorium der Königl. landwirthschaftlichen Akademie.