

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 5.

Ueber die Fluorbestimmung in Zinkblenden.

Von Dr. Friedr. Bullheimer.

E. Prost und F. Balthasar¹⁾ haben vor Kurzem in einer Abhandlung über Fluorbestimmung in Blenden¹⁾ darauf hingewiesen, welche Nachtheile bei der Verarbeitung von fluorhaltiger Zinkblende zu Tage treten können. Leider geht aus den kurzen Angaben nicht hervor, wie weit die angeführten Betriebsstörungen in der Praxis bereits beobachtet wurden, oder ob dieselben nur auf Vermuthungen beruhen. Da die Bestimmung eines geringen Fluorgehalts in Blenden gewisse Schwierigkeiten bietet, indem die sonst gebräuchlichen Methoden hier entweder überhaupt im Stiche lassen, oder (wie z. B. die Bein'sche Methode²⁾) ganz ungenaue Resultate liefern, so sahen sich die Genannten veranlasst, ein neues Verfahren auszuarbeiten, nach welchem es möglich ist, selbst einen Fluorgehalt von nur 0,5 Proc. noch genügend genau zu bestimmen. Dieses Verfahren ist kurz gesagt das folgende:

Die Blende (5 g oder mehr) wird mit Quarzpulver gemischt, durch Erhitzen mit Schwefelsäure Siliciumfluorid erzeugt und dieses in Wasser aufgefangen. Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt und im Filtrate die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Zusatz von Kaliumchlorid und Alkohol als Kieselfluorkalium abgeschieden. Letzteres sammelt man auf einem tarirten Filter und wägt, indem man ein zweites, gleichschweres Filter, durch welches Filtrat und Waschwasser des ersten gegossen wurden, als Gegentara benutzt. Es wurden nach diesem Verfahren mit Material von bekanntem Fluorgehalte einige Bestimmungen ausgeführt und dabei nachstehende Resultate erhalten:

Mischung von:	gefunden:	berechnet:
1. 0,3655 Fluorcalcium 5,0 Zinkblende	0,2758 K ₂ SiF ₆ = 0,1429 F	0,3410 K ₂ SiF ₆ = 0,1767 F
6,0 Quarzpulver	= 2,66 Proc. Fluor	= 3,29 Proc. Fluor
2. 0,3655 Fluorcalcium 5,0 Zinkblende	0,2632 K ₂ SiF ₆ = 0,1360 F	0,3410 K ₂ SiF ₆ = 0,1767 F
6,0 Quarzpulver	= 2,53 Proc. Fluor	= 3,29 Proc. Fluor
3. 0,4555 Fluorcalcium 5,0 Zinkblende 7,0 Quarzpulver	0,3417 K ₂ SiF ₆ = 0,1770 F = 3,24 Proc. Fluor	0,4253 K ₂ SiF ₆ = 0,2203 F = 4,04 Proc. Fluor

¹⁾ E. Prost et F. Balthasar, Sur le dosage du Fluor dans les Blendedes. Bruxelles, Hayez, imprimeur de l'Académie royale de Bruxelles 1900.

²⁾ S. Bein, Ztschr. f. anal. Ch. 1887, S. 733.

Das zu diesen und den späteren Versuchen verwendete Fluorcalcium war reinstes Handelsproduct, das durch gelindes Glühen von einem geringen Wassergehalte befreit war. Der Fluorgehalt wurde ermittelt durch Überführung in Calciumsulfat, wobei 0,7800 CaF₂, 1,3500 CaSO₄ ergaben (statt 1,3600). Es berechnet sich hieraus ein Fluorgehalt von 48,36 Proc. (statt 48,86 Proc. für reines CaF₂). Die Zinkblende war frei von Fluor. Die Prüfung geschah in der Weise, dass 5 g derselben nach Vermischen mit Quarzpulver mit conc. Schwefelsäure erhitzt und das sich event. entwickelnde Siliciumfluorid durch einen Luftstrom in Wasser geleitet wurde. Es konnte keine Kieselsäureabscheidung beobachtet werden.

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, wurden 0,63, 0,76 und 0,80 Proc. Fluor zu wenig gefunden. Prost und Balthasar geben selbst an, dass stets ein kleiner Theil des Fluors der Fällung entgeht und erklären dies damit, dass in Folge der grossen Verdünnung die Vereinigung von HF und SiF₄ zu H₂SiF₆ keine vollständige sei, so dass etwas freier Fluorwasserstoff in der vom Kieselfluorkalium abfiltrirten Lösung verbleibe. Es ist wohl möglich, dass sich dies so verhält, jedoch dürfte der Fehler zum Theil auch auf die Gegenwart der schwefligen Säure und der mitgerissenen Schwefelsäure zurückzuführen sein, da freie Säuren bekanntlich³⁾ die Kieselfluorkaliumfällung ungünstig beeinflussen. Betreffs der Bein'schen Methode⁴⁾ habe ich dieselben ungünstigen Erfahrungen gemacht, wie Prost und Balthasar. Nach diesem Verfahren soll das Fluor indirect bestimmt werden aus der Menge der Kieselsäure, welche beim Einleiten des Siliciumfluorids in Wasser sich abscheidet nach der Gleichung:



³⁾ a) Tammann, Ztschr. f. analyt. Ch. 1885, 24, 339. b) Dammer, II, 2, S. 106. c) Fresenius, quant. Analyse I, 147.

⁴⁾ S. Bein, Ztschr. f. anal. Ch. 1887, S. 733.

Was die Berechnung anbelangt, so sei darauf hingewiesen, dass die an genannter Stelle

da es sich bei den Zinkblenden gewöhnlich auch nur um einige Procente Fluor handelt.

Mischung			gefunden			berechnet			Differenz
Ca F ₂ ⁷⁾	Blende	Cr O ₃	Si F ₄	F	Proc. F	Si F ₄	F	Proc. F	Proc. F
0,2	0,4	2,0	0,1319	0,0961	16,02	0,1325	0,0967	16,12	- 0,10
0,2	2,0	15,0	0,1536	0,1121	5,10	0,1325	0,0967	4,40	+ 0,70
0,2	2,0	20,0	0,1457	0,1065	4,84	0,1325	0,0967	4,40	+ 0,44
0,2	2,0	20,0	0,1364	0,0997	4,53	0,1325	0,0967	4,40	+ 0,13
0,1	2,5	20,0	0,0832	0,0608	2,34	0,0662	0,0484	1,86	+ 0,48
0,1	2,5	20,0	0,0829	0,0600	2,31	0,0662	0,0484	1,86	+ 0,45

angegebene Zahl 5,494 nicht richtig ist. Das Gewicht der gefundenen Kieselsäure ist nicht mit 5,494, sondern mit 3,80 zu multipliciren.

Von 0,3655 Ca F₂⁵⁾ wurden erhalten: 0,0172 Si O₂, statt: 0,0465
 - 0,3655 - - : 0,0138 - - : 0,0465
 - 0,4555 - - : 0,0178 - - : 0,0580
 - 0,4555 - - : 0,0192 - - : 0,0580

Warum hier die thatsächliche Kieselsäureabscheidung so weit hinter der theoretisch verlangten Menge zurückbleibt, wurde nicht weiter untersucht.

Wenn nun auch der von Prost und Balthasar eingeschlagene Weg brauchbare Resultate lieferte, so hielt ich es doch für wahrscheinlich, dass auf andere Weise das Ziel bequemer und besser zu erreichen sein dürfte. Bekanntlich ist von den gebräuchlichen Fluorbestimmungsmethoden die von Fresenius angegebene eine der bewährtesten, und es ging deshalb das Bestreben dahin, diese Methode im Wesentlichen beizubehalten und nur so zu modifizieren, dass sich dieselbe auch für sulfidische Erze anwenden lässt. Die Annahme, dass durch Zusatz eines geeigneten Oxydationsmittels zur Schwefelsäure die Bildung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure vollständig verhindert würde, hat sich vollkommen bestätigt und es seien die diesbezüglichen Versuche im Nachstehenden mitgetheilt.

Die Methode von Fresenius⁶⁾ wird als bekannt angenommen. Es wurde genau nach dieser gearbeitet, nur mit dem Unterschiede, dass der Schwefelsäure des Reactionsgemisches eine zur Oxydation des Sulfidschwefels sicher ausreichende Menge Chromsäure zugefügt wurde. Da in den meisten Fällen ein ziemlich beträchtliches Quantum von letzterer nötig war, so musste auch die Schwefelsäuremenge von 50 ccm (Fresenius) auf 100 ccm erhöht werden, um zu verhindern, dass die Mischung sich zu einem Brei verdickte, der vielleicht Siliciumfluorid hätte zurückhalten können. Von den Blendeflusspathmischungen wurden vorzüglich solche mit niedrigem Fluorgehalt in Betracht gezogen,

Es wurde bei diesen Versuchen beobachtet, dass beim Erwärmen der Chromsäure-Schwefelsäuremischung mit der Blende eine ziemlich

heftige Reaction eintritt, welche sich in Aufschäumen und lebhafter Gasentwickelung (Sauerstoff) äussert. Letztere, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den Chromsäureüberschuss erzeugt, ist hier bei weitem heftiger, als wenn keine Blende zugegen ist und ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, dass bei der Oxydation des Schwefels eine beträchtliche Wärmemenge abgegeben wird, wodurch die Reaction beschleunigt wird. So kam es, dass das leere U-Rohr (g des Fresenius'schen Apparates) zur Condensation der mitgerissenen Schwefelsäure nicht genügte und letztere, was bisweilen deutlich zu sehen war, zum Theil in das zweite mit Chlorcalcium und Kupfervitriol-Bimstein beschickte Rohr (h) gelangte, wo dann bei der Berührung mit dem Chlorcalcium Chlorwasserstoff entstand, der, sei es wegen seiner Quantität, sei es wegen der all zu raschen Gasströmung, vom Kupfervitriol-Bimstein nicht völlig absorbiert wurde. Um nun diesen Übelstand zu beseitigen, wurde der Fresenius'sche Apparat etwas abgeändert und zwar in folgender Weise: Der zweite, zur indirekten Messung der Temperatur dienende Kolben wurde weggelassen und statt dessen das Thermometer am Entwicklungskolben selbst angebracht, um die Temperatur direct messen und so besser controliren zu können. Ferner wurde das leere U-Rohr (g) mit Glaswolle gefüllt, um den durchstreichenden Gasen grössere Oberfläche zur Condensation der Schwefelsäure zu bieten, und außerdem noch eine Wirkler'sche Schlange zwischen g und h eingeschaltet, welche außer zur Schwefelsäureverdichtung auch noch dazu diente, festzustellen, ob die Oxydation des Sulfidschwefels unter den gegebenen Bedingungen eine voll-

⁵⁾ Mit 48,36 Proc. Fluor.

⁶⁾ Fresenius, Anleitg. z. quant. Analyse, Band I, S. 431.

⁷⁾ Mit 48,36 Proc. Fluor, wie das zu den früheren Versuchen verwandte.

ständige war. Zu letzterem Zwecke wurden in das Schlangenrohr einige Tropfen mit Chromsäure roth gefärbter Schwefelsäure gebracht und beobachtet, ob die durchstrichenen Gase eine Entfärbung bewirkten, was auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure hätte schliessen lassen. Es sei gleich hier bemerkt, dass erst nach mehrmaligem Gebrauche die Schwefelsäure sich bräunlich färbe und dass auch nach fortgesetzter Benützung keine weitere Reduction eintrat, somit also die Oxydation im Entwickelungskolben eine vollständige war.

Nachdem diese Abänderungen vorgenommen waren, wurden zunächst einige Fluorbestimmungen ohne Blendezusatz ausgeführt und dabei folgende Resultate erzielt:

1. 0,0916 Ca F₂⁸⁾ ergaben 0,0621
2. 0,1828 - - 0,1186
3. 0,2750 - - 0,1754

Bei den nächsten Versuchen wurden nun wieder Blendeflusspathmischungen angewandt und sind die Resultate aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich:

Mischung		gefunden			berechnet			Differenz
Ca F ₂ ⁸⁾	Blende	Si F ₄	F	Proc. F	Si F ₄	F	Proc. F	Proc. F
0,1	2,5	0,0728	0,0532	2,05	0,0662	0,0484	1,86	+ 0,19
0,1	2,5	0,0723	0,0528	2,03	0,0662	0,0484	1,86	+ 0,17
0,2	2,5	0,1487	0,1086	4,02	0,1325	0,0967	3,58	+ 0,44
0,2	2,3	0,1265	0,0924	3,70	0,1325	0,0967	3,85	- 0,15
0,1	2,4	0,0687	0,0502	2,01	0,0662	0,0484	1,94	+ 0,07

Schon aus diesen wenigen Beispielen ersieht man, dass die vorgenommenen Abänderungen zweckentsprechend waren und zu besseren Resultaten führten als die ersten Versuche. Die oben ausgesprochene Vermuthung, dass im Entwickelungskolben die Temperatur höher steigen möchte als der Controllkolben (f, Fresenius, quant. Anal. I, 432) anzeigt, hat sich bestätigt und es konnte stets beobachtet werden, dass, nachdem die Reaction einmal begonnen hatte, die Temperatur von selbst sich erhöhte, ohne dass von aussen weiter Wärme zugeführt wurde. Besonders bei Substanzen mit sehr hohem Schwefelgehalte kann die Reaction einen recht heftigen Verlauf nehmen und ein Steigen des Thermometers bis auf 200° und darüber bewirken. Dieser Fall tritt besonders dann ein, wenn man gleich von Anfang an mit voller Flamme erhitzt und das Thermometer rasch auf 150° steigen lässt. Es ist daher ratsam, den Kolben langsam anzuwärmen und die Temperatur zunächst 120° nicht übersteigen zu lassen. Erst, wenn die Gasentwickelung (Sauerstoff) nachlässt, bringt man auf die vorgeschriebene Temperatur von 150 bis 160°.

⁸⁾ Mit 48,36 Proc. Fluor.

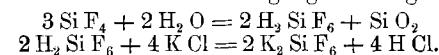
Durch die vorstehenden Versuche dürfte erwiesen sein, dass man unter Anwendung von Chromsäure auch in sulfidischen Erzen die Fluorbestimmung nach der Fresenius'schen Methode mit gutem Erfolge ausführen kann, zumal wenn man die angegebenen Abänderungen des Apparates vorgenommen hat.

Bei einer weiteren Reihe von Fluorbestimmungen wurde nun statt der Fresenius'schen die Penfield'sche⁹⁾ Methode angewandt, da dieselbe einen weniger complicirten Apparat erfordert und bequemer auszuführen ist als jene. Dieses letztergenannte Verfahren unterscheidet sich von dem ersteren dadurch, dass das Siliciumfluorid nicht durch Wägung direct bestimmt, sondern indirect durch Titration ermittelt wird. Man leitet hierbei das Gas

$$\begin{aligned} \text{Si F}_4 &= 0,0454 \text{ F} \text{ (berechnet } 0,0443) \\ - &= 0,0867 \text{ - } \{ \text{ - } 0,0884) \\ - &= 0,1282 \text{ - } \{ \text{ - } 0,1330) \end{aligned}$$

in Chlorkaliumlösung, setzt Alkohol hinzu und titriert die hierbei entstandene freie Chlorwasserstoffsäure mittels $\frac{1}{10}$ N-Ammoniaklösung.

Der stattfindende Vorgang ist folgender:



Es entsprechen demnach 4 HCl 3 Si F₄ oder 12 F und erfolgt die Berechnung des erhaltenen Fluors nach der Gleichung 40 000 ccm $\frac{1}{10}$ N-Lösung: 228 Fluor = verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ N-Lösung: x. x = die in der angewandten Substanz enthaltene Menge Fluor.

Dieses Verfahren wurde endgültig beibehalten und sei dasselbe im Nachstehenden nochmals zusammengefasst:

Der Apparat wird zusammengestellt wie folgt: Einen Erlenmeyerkolben von 300 bis 350 ccm Inhalt versieht man mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen, steckt durch die eine Bohrung ein Thermometer und durch die beiden anderen das Zuleitungs- und Ableitungsrohr. Letzteres verbindet man mit einem mit Glaswolle gefüllten U-Rohre und dieses dann mit einer Winkler'schen Schlange, welche durch Einstellen in Wasser gekühlt werden kann. Hieran reiht sich das Absorptionsgefäß, bestehend aus einer Drehschmidtschen Waschflasche, welche wässrige Chlorkaliumlösung (80 ccm) enthält.

⁹⁾ Ztschr. f. analyt. Ch. 1882, S. 120.

Mischung		verbr. ccm $\frac{1}{10}$ N-Lösung	gefunden		berechnet Proc. F	Differenz \pm Proc. F
Ca F ₂ ¹⁰⁾	Blende		Fluor	Proc. F		
0,1000	1,10	7,7	0,0439	3,66	4,03	- 0,37
0,1000	2,40	8,2	0,0467	1,87	1,93	- 0,06
0,0500	2,45	5,1	0,0291	1,16	0,97	+ 0,19
0,0500	2,45	4,6	0,0262	1,05	0,97	+ 0,08
0,0322	2,50	2,3	0,0131	0,52	0,62	- 0,10
0,0631	2,45	4,8	0,0274	1,09	1,21	- 0,12
0,0800	2,42	6,1	0,0348	1,38	1,55	- 0,16
0,1028	2,40	8,3	0,0473	1,89	1,99	- 0,10
0,2084	2,30	16,5	0,0938	3,76	4,03	- 0,27
0,0226	2,5	2,4	0,0137	0,54	0,43	+ 0,11

Betreffs Luftzuleitung hält man sich zweckmässig an die von Fresenius¹¹⁾ gemachten Angaben.

Ist der Apparat so vorbereitet und hat man sich vom dichten Schluss der Verbindungsstücke überzeugt, so beschickt man den Erlenmeyerkolben mit der fein gepulverten Substanz — bei niedrigem Fluorgehalt 2,5 g — innig vermischt mit 3—5 g Quarzpulver und fügt 20 g Chromsäure und 100 ccm conc. Schwefelsäure hinzu. Ist die Chromsäure nicht absolut trocken, so muss man sie zuerst mit der Schwefelsäure für sich mischen und dann erst zugeben. Nun verschliesst man rasch den Kolben, mischt durch leichtes Schütteln den Inhalt und beginnt mit dem Durchleiten der gereinigten Luft. Nach einiger Zeit erwärmt man den auf einer Eisen- oder Aluminiumplatte stehenden Kolben und lässt die Temperatur langsam auf ca. 80° steigen. Es erfolgt nun besonders bei schwefel- und fluorreicherem Material eine ziemlich lebhafte Reaction und steigt das Thermometer in Folge der Reactionswärme von selbst höher, so dass die Flamme eventuell ganz entfernt werden muss. Erst wenn man an dem langsamen Durchstreichen der Gasblasen durch die Absorptionsflasche erkennt, dass die Sauerstoffentwicklung nachzulassen beginnt, erwärmt man von Neuem, und zwar auf 150—160°. Die Luftzufuhr kann natürlich, so lange die Sauerstoffentwicklung dauert, ganz abgestellt werden. Es ist auffallend, dass in vielen Fällen die Reaction ganz ruhig verläuft, so dass man unbesorgt direct auf 150° erhitzten kann, während in anderen Fällen grosse Vorsicht nötig ist, um eine allzu heftige Reaction hintanzuhalten. Es scheint, dass nicht nur der verschiedene Schwefelgehalt, sondern auch der Fluorgehalt dabei eine Rolle spielt. Nach dreistündigem Erhitzen ist alles Siliciumfluorid in die Vorlage über-

gegangen. Es genügt eine einzige Drehschmidt'sche Waschflasche, um vollständige Absorption zu erzielen, und zeigen die austretenden Gase beim Einleiten in Wasser keine Kieselsäureabscheidung mehr. Bei dem meist geringen Fluorgehalt der Blenden ist die Kieselsäureabscheidung ganz unbeträchtlich, so dass das Einleitungsrohr der Absorptionsflasche nicht besonders weit zu sein braucht und eine gewöhnliche Drehschmidt'sche Waschflasche gut verwendet werden kann. Wird ein höherer Fluorgehalt vermutet, so dass Verstopfung des Rohres durch Kieselsäure zu befürchten ist, so stellt man in dasselbe eine Platinspatel, welche bei vorsichtigem Schütteln das Abfallen der Kieselsäure bewirkt. Hat man als Absorptionsflüssigkeit, wie hier angegeben, eine wässrige Chloralkaliumlösung angewandt, so gibt man nun ein gleich grosses Volumen (80 ccm) Alkohol hinzu und lässt einige Zeit bedeckt stehen. Hierauf titriert man nach Penfield mit $\frac{1}{x}$ N-Ammoniaklösung oder mit $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Man titriert rasch und lässt die erste schwache Rosafärbung gelten. Es sei darauf hingewiesen, dass der Alkohol meist etwas freie Säure enthält, deren Menge festgestellt und in Rechnung gezogen werden muss. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass man sich eine Mischung von Wasser, Alkohol und Chloralkalium bereitet, genau in demselben Mengenverhältniss wie oben, und diese titriert.

Bei Zinkblenden von unbekanntem Fluorgehalte wurden nach diesem Verfahren gut übereinstimmende Zahlen gefunden, wenn die Bestimmung in demselben Material wiederholt ausgeführt wurde.

Frankfurt, Laboratorium der Metallurgischen Gesellschaft A.-G.

¹⁰⁾ Mit 48,36 Proc. Fluor, wie bei früheren Versuchen.

¹¹⁾ Fresenius, Anleitg. z. quant. chem. Anal. Band I, S. 433.