

Moderne Farben auf Baumwolle, küpenfarbig hergestellt, 36 sehr schöne Muster nebst genauer Rezeptur.

Moderne Farben im direkten Druck mit Küpenfarben, 30 Muster nebst Vorschriften.

Hansarot GG i. Tg. u. i. Plv., ein neuer Lackfarbstoff von lebhaft feurigem Ton und sehr guter Lichtechtheit.

Echtbeizenblau E, Chromogen grün B, Chromogen indigo R u. B und Chromogen cyanin R sind neue Chromentwicklungsfarbstoffe für die Wollechtfärberei.

Leonil S ist ein neues Produkt für die Wollindustrie, insbesondere für die Carbonisation. Es ist ein in Wasser und Säure lösliches neutrales Salz, das die Eigenschaft hat, die Wolle gegen schädigende Einflüsse in der Färberei, Walke und Appretur zu schützen. Dies beruht auf der gerbenden Wirkung des Leonil S. Bei der Carbonisation der Wolle erzielt man durch die Mitverwendung des Leonil S eine leichtere Durchtränkung der pflanzlichen Verunreinigungen mit dem Säurebad, so daß die Schwefelsäure nur noch halb so stark wie bisher angewandt zu werden braucht.

Glyosin A wird an Stelle von Leim für die Küpenfärberei von Wolle und Baumwolle empfohlen, kann auch beim Ansatz der Stammküpe verwendet werden. Es löst sich rasch und vollkommen im lauwarmen Küpenbad.

Lichtechte Farben auf Wollgarn, im sauren Bade gefärbt, 14 Typfarben und 90 Färbungen.

Halbwollfarbstoffe, 130 Färbungen, in 4 Gruppen eingeteilt: 1. Wolle und Baumwolle ziemlich gleich tief gefärbt. 2. Baumwolle tiefer als Wolle. 3. Wolle tiefer als Baumwolle. 4. Wollfarbstoffe, die im neutralen Salzbad aufziehen.

Carl Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf.

Die Firma hat unter dem Namen Saddafarben eine Reihe von Farbstoffen für Stoffmalerei und Spritzdruck herausgebracht, deren gute Licht- und Waschechtheit besonders hervorgehoben wird. Es handelt sich um Weiß, Gelb, Rosa, Blau, Maigrün, Violett, Braun, Schwarz und Gold, ferner wird ein Verdünnungsmittel dazugegeben.

Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim m. b. H., Berlin u. Frankfurt a. M.

Solamin-Rubin B, 3 B und Solamin-Violet 4 R sind drei neue Vertreter der lichtechten Solamingroup, die besonders auch für lichtechte Ätzartikel empfohlen werden.

Küpenengelb 6 G in Pulver ist ein neuer Küpenfarbstoff von besonders klarer, grünstichig-gelber Nuance, der sich mit Grelanonblau B zu sehr lichtechtem Grün kombinieren läßt. Auch die Wasch- und Chlorechtheit ist besonders gut. Für Baumwolldruck ist der Farbstoff ebenfalls gut geeignet; er ist mit Rongalit-Leukotrop weiß ätzbar.

Protectol Agfa II wird als Zusatz zum gleichmäßigen Durchfärbeln von Gespinsten und Geweben aus Jute, Kokos, Typha, Piassava u. dgl. empfohlen, besonders beim Färben mit basischen Farbstoffen. [A. 260.]

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Fluor.

Von R. J. MEYER und W. SCHULZ, Wissenschaftlich-chemische Laboratorium Berlin N.

Auf der Rostocker Hauptversammlung vorgetragen von

R. J. Meyer.

(Eingeg. 30.9. 1924.)

Trotz vielfacher Bemühungen fehlt es bisher noch immer an einer zuverlässigen und leicht auszuführenden

Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Fluor. Die vorgeschlagenen Verfahren lassen sich in fünf Gruppen einteilen: 1. kolorimetrische, 2. titrimetrische, 3. gasanalytische, 4. Methoden, bei denen das Fluor in Form von Siliciumtetrafluorid oder Fluorwasserstoff ausgetrieben wird, 5. Methoden, bei denen das Fluor direkt in Form schwer löslicher Fluoride gefällt wird. Hier soll nur von der letzten Gruppe die Rede sein, die an und für sich ein größeres Vertrauen verdient, weil ihre Verfahren auf einer einfachen Grundlage beruhen und ihre Fehlerquellen übersichtlicher sind.

1. Versuche mit Calciumsalzen als Fällungsmittel.

Die älteste und bekannteste Methode der Fällung des Fluors als Calciumfluorid (Berzelius, H. Rose) ist vielfach Gegenstand kritischer Untersuchung gewesen. Nach der vorzugsweise benutzten Ausführungsform wird die Fluoridlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat mit Calciumchlorid gefällt und das Gemisch von Calciumfluorid und Calciumcarbonat nach vorsichtigem Glühen mit Essigsäure behandelt. Das ungelöst zurückbleibende Fluorid wird geäugt und gewogen. Einen unvermeidlichen Verlust erleidet man hierbei infolge der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Fluorids in der Fällungsflüssigkeit, die durch Zurechnung einer empirischen Größe ausgeglichen werden muß¹).

Wie schon Paternò und Mazzuchelli²) nachgewiesen haben, kommen dem gefällten Fluorcalcium kolloide Eigenschaften zu; es neigt bei Gegenwart eines Überschusses von Calciumchlorid oder -nitrat zur Solbildung. Die Beobachtung, daß sich Acetationen zur Ausflockung besonders eignen, konnte bestätigt werden. Dieser Umstand legte den Gedanken nahe, die Fällung in essigsaurer Lösung vorzunehmen. Solche Versuche wurden mehrfach ausgeführt.

Eine Natriumfluoridlösung wurde mit Essigsäure versetzt, mit Calciumchlorid in der Kälte gefällt und aufgekocht. Der Niederschlag ging in eine feinkörnige Form über; er wurde mit ammonacetathaltigem Wasser gewaschen, geäugt und gewogen. Im Filtrat wurde das gelöst gebliebene Fluorcalcium mit Hilfe der weiter unten zu beschreibenden empfindlichen „Lanthanmethode“ bestimmt:

Angewandt 20 ccm NaF-Lösung, äquivalent 0,4121 g CaF₂.

| Nr. | 10%ige Essigsäure ccm | CaF ₂ gew. | CaF ₂ im Filtrat | CaF ₂ gesamt |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 5 | 0,3970 | 0,0156 | 0,4126 |
| 2 | 5 | 0,4114 | 0,0042 | 0,4156 |
| 3 | 1 | 0,4152 | 0,0023 | 0,4175 |
| 4 | 1 | 0,4143 | 0,0035 | 0,4178 |
| 5 | 1 | 0,3915 | 0,0223 | 0,4138 |
| 6 | 1 | 0,3934 | 0,0188 | 0,4122 |

Man sieht, daß bei Zurechnung der im Filtrat gelöst gebliebenen Mengen Fluorcalcium zu den direkt gefundenen (letzte Spalte) der berechnete Wert um 1—2 % durchschnittlich überschritten wird. Dieser Überschuss ist auf Rechnung einer verhältnismäßig geringen Adsorption von Calciumacetat an das Fluorid zu setzen.

Daß diese Erklärung zutrifft, zeigt eine weitere Versuchsreihe, bei der der Niederschlag mit der Fällungsflüssigkeit eingedampft und dann der Rückstand mit ammonacetathaltigem Wasser aufgenommen wurde. Unter diesen Bedingungen ist die Acetatkonzentration bedeu-

¹) Siehe O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin 1920, S. 98.

²) Gazz. 34, I, 389, 409 [1904]; 50, I, 232 [1920].

tend höher und dementsprechend steigt die gefundene Menge des Fluorcalciums an:

Angewandt 20 ccm NaF-Lösung, äquivalent 0,4121 g CaF₂.

| Nr. | CaF ₂ gew. | CaF ₃ im Filtrat | CaF ₂ gesamt |
|-----|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | 0,4221 | 0,005 | 0,4271 |
| 2 | 0,4198 | 0,005 | 0,4248 |
| 3 | 0,4278 | 0,004 | 0,4318 |

Ähnliche Ergebnisse erzielte man, wenn die Fällung anstatt mit Calciumchlorid mit Acetat vorgenommen wurde. Es ist hiernach klar, daß bei diesen Bestimmungen zwei in entgegengesetztem Sinne wirkende Fehlerquellen mitsprechen, nämlich einerseits die Löslichkeit des CaF₂ und anderseits seine Neigung, Calciumacetat zu adsorbieren.

2. Versuche mit Thoriumsalzen als Fällungsmittel.

Daß für die Bestimmung sehr kleiner Mengen Fluor die Fällung mit Calciumsalzen nicht geeignet ist, ergibt sich aus dem Gesagten ohne weiteres. Es lag daher nahe, die bedeutend schwerer löslichen Fluoride der seltenen Erden für diesen Zweck zu verwenden. Versuche mit Thoriumnitrat sind bereits von Pisany³⁾ unternommen worden, und zwar scheinbar mit bestem Erfolg. Fluorwasserstoffsäure fällt aus Thoriumsalzen einen Niederschlag, der in Wasser und im Überschuß des Fällungsmittels praktisch vollkommen unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich ist. Fällt man eine Lösung von Alkalifluorid mit Thoriumnitrat, so setzt sich in der Kälte das Fluorid in durchsichtigen Flocken ab; nach Zufügung der äquivalenten Menge Thorium klärt sich die überstehende Flüssigkeit vollkommen und beim Aufkochen geht der Niederschlag in eine feinkörnige Form über. Ein Überschuß des Thoriumsalzes löst die Fällung unter Bildung von Komplexen wieder auf. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man statt des Nitrat das Acetat oder Formiat zur Fällung anwendet, doch ist in diesem Falle ein größerer Überschuß zur vollkommenen Auflösung erforderlich.

Allerdings ist es fraglich, ob man es bei dieser Wiederauflösung tatsächlich mit einer Komplexbildung und nicht vielmehr mit einer Peptisation unter Solbildung zu tun hat. Nach Rosenheim, Samter und Davidssohn⁴⁾ sind die Alkalithoriumfluoride in Wasser und Fluorwasserstoffsäure ganz unlöslich. Ammonium- und Natriumthoriumfluoride sind überhaupt nicht bekannt und die Angaben über die Zusammensetzung des Kaliumsalzes sind unsicher.

In bezug auf die quantitative Fällbarkeit des Fluors mit Thoriumnitratlösung wurden zunächst eine Reihe vorbereitender Versuche mit genau eingestellten Lösungen von Ammoniumfluorid und Thoriumnitrat ausgeführt, und zwar in Form von Titrationen, bei denen die saure Reaktion der Thoriumnitratlösungen gegen Methylorange als Indicator für den Endpunkt diente. Hierbei zeigte sich, daß in der Kälte nach dem Auftreten der Rotfärbung, d. h. also beim Vorhandensein eines scheinbaren Überschusses des Fällungsmittels, nicht das gesamte Fluor gefällt wurde. Kocht man dann das Filtrat auf, so fällt von neuem ThF₄ aus, wobei die Indicatorfärbung in Gelb umschlägt. Fügt man dann wiederum Thoriumnitrat zu, so kommt man zu einem Punkte bleibender Rotfärbung, bei dem der Gesamtverbrauch an Thoriumsalz zwar mit einiger Annäherung dem theoretischen Verhältnis

4 F : 1 Th entspricht; doch bleibt der Betrag an gefälltem Fluorid, der durch Glühen desselben und Wägung als Thoriumdioxyd ermittelt wurde, stets um einige Prozente hinter den berechneten Mengen zurück. Fügt man aber einen Überschuß des Fällungsmittels zu, so werden die Verluste entsprechend größer. Hieraus geht schon hervor, daß eine quantitative Fällung und Bestimmung des Fluors auf diesem Wege nicht möglich ist, weil die Neigung zur Komplex- oder Solbildung zu einem Gleichgewicht zwischen Gelöstem und Gefälltem führt. Diese schwerwiegende Fehlerquelle hat natürlich auch Pisany erkannt und zu vermeiden gesucht, indem er in schwach essigsaurer oder salpetersaurer Lösung in der Kälte zunächst unvollkommen fällt und dann die Reaktion durch eine Art Tüpfelprobe zu beenden sucht⁵⁾.

Nach den oben mitgeteilten Beobachtungen kann aber diese Arbeitsweise nicht zum Ziele führen; zum mindesten muß sie vollständig versagen, wenn es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen Fluor handelt. Immerhin konnte man einige Hoffnung auf die auslöckende Wirkung der Acetationen setzen, was einige Versuche in essigsaurer Lösung mit Thoriumacetat als Fällungsmittel veranlaßte⁶⁾. Die Ergebnisse waren in diesem Falle nicht günstiger, so daß von der Wiedergabe der erhaltenen Zahlenreihen abgesehen werden kann. Arbeitete man in der Hitze, so wurden die Verhältnisse noch dadurch kompliziert, daß bei gewissen Konzentrationen Acetat aus der Lösung durch den Niederschlag adsorbiert wurde.

3. Versuche mit Lanthanacetat als Fällungsmittel.

Die ausgesprochene Neigung des Thoriums zur Bildung von Komplexen, die ja überhaupt ein Kennzeichen der vierten Gruppe des periodischen Systems ist, führt dazu, daß Lanthan, das am stärksten positive Element aus der Gruppe der seltenen Erden als Fällungsmittel zu wählen. Es steht dem Calcium in seinem ganzen Verhalten am nächsten, unterscheidet sich aber von ihm unter anderm dadurch, daß sein Fluorid wesentlich schwerer löslich ist. Im Hinblick auf die Verwendung von Lanthansalzen zur quantitativen Fällung des Fluors sind zunächst die folgenden Beobachtungen von Bedeutung: Der Charakter der Fällung ist derselbe wie beim Thorium. Nach Zufügung der äquivalenten Menge Lanthan setzt sich das Fluorid klar ab und der gelatinöse Niederschlag geht beim Erhitzen in eine feinkörnige Form über. Ist die Lösung frei von ausflockenden Elektrolyten, so löst er sich in der dreifach-äquivalenten Menge Lanthannitrat oder -chlorid wieder auf, nicht aber in Lanthanacetat. Gibt man zu dem Sol Acetationen, Essigsäure oder Ammoniumacetat, so wird das Fluorid als Gel wieder abgeschieden. Andere Elektrolyte, wie Alkalichloride, bewirken nur unvollkommene Ausflockung. Setzt man wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zur Lösung, so fällt das Fluorid nach Aufkochen aus; ein weiterer

⁵⁾ Die Methode von Pisany erfuhr eine weitere Ausarbeitung durch Gooch und Kobayashi (Am. J. Sci. [4] 45, 370 [1918]; sie ist aber auch in dieser verbesserten Form wegen ihrer rein empirischen Arbeitsweise unsicher und überhaupt unbrauchbar, wenn es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen Fluor handelt.

⁶⁾ Thoriumacetatlösung stellt man am besten durch Eintragen von Thoriumhydroxyd oder Carbonat bei 30–40° in Eisessig dar. Um eine Abscheidung von basischem Acetat beim Verdünnen und Kochen zu vermeiden, setzt man wenig Ammoniumsäure zu. D. R. P. 269 643 der Cerofirm-Gesellschaft v. 8./6. 1910 [28./1. 1914].

³⁾ C. r. 162, 791 [1916].

⁴⁾ B. 35, 430 [1903].

Zusatz löst es wieder auf. Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen steht die Tatsache, daß das Lanthanfluorid zwar nicht Chlorid oder Nitrat aus der Fällungslösung adsorbiert, wohl aber Lanthanacetat. Die Adsorptionsverbindung Lanthanfluorid-acetat ist recht beständig und wird durch Auswaschen nicht gespalten. Sie erinnert an das bekannte „Lanthanblau“, eine Adsorptionsverbindung von Lanthanacetat und Jod⁷⁾. Beim Glühen auf dem Einbrenner bleibt das Fluorid unzersetzt, während das adsorbierte Acetat in La_2O_3 übergeht; wahrscheinlich entsteht hierbei Oxyfluorid, da das gebildete Oxyd sich mit Essigsäure nicht mehr herauslösen läßt.

Zur Orientierung über den Gang der Adsorption bei wechselnder Menge von Lanthanacetat wurden folgende Versuche ausgeführt:

Je 5 ccm Natriumfluoridlösung, äquivalent 140 mg Lanthanfluorid, wurden in Schüttelgefäßen mit stets gleichen Mengen Essigsäure und Ammoniumacetat, aber wachsenden Mengen Lanthanacetat versetzt und dann bei 30° im Thermo- staten 12 Stunden lang geschüttelt. Der abfiltrierte, ausgewaschene Niederschlag wurde geäugt. Da das gesamte Fluor als Lanthanfluorid (= 140 mg) quantitativ gefällt war, so mußte der 140 mg übersteigende Betrag des Niederschlags dem adsorbierten Lanthanacetat entsprechen.

| Nr. | 5 ccm NaF-Lösung | Zugegebene Lanthanacetatmenge | Vom Lanthanfluorid adsorb. Lanthanacetat |
|-----|------------------|-------------------------------|--|
| 1 | „ | 0,180 g | 0,047 g |
| 2 | „ | 0,360 g | 0,0873 g |
| 3 | „ | 0,480 g | 0,0939 g |
| 4 | „ | 0,600 g | 0,2582 g |
| 5 | „ | 0,960 g | 0,3825 g |

Die Versuchspunkte reichen nicht ganz aus, um danach den Verlauf der Adsorptions-Isotherme einwandfrei zu zeichnen, doch ergibt sich deutlich ein S-förmig aufsteigender Gang, der jedenfalls darauf hinweist, daß die Adsorption nicht stetig verläuft.

Eine andere Versuchsreihe, bei der ein größerer Überschuß des Fällungsmittels vermieden wurde, ergab folgendes:

Je 10 ccm NH_4F -Lösung, äquivalent 0,1720 g LaF_3 , wurden mit je 10 ccm Lanthanacetatlösung (geringer Überschuß) gefällt⁸⁾.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gew. $LaF_3 + La_2O_3$ | 0,1900 | 0,1845 | 0,1760 | 0,1768 | 0,1890 |
| Adsorb. La_2O_3 | 0,018 | 0,0125 | 0,004 | 0,0048 | 0,0170 |

Entsprechend fielen die Resultate aus, wenn man mit einer Lanthanchloridlösung fällt und der Lösung vorher Essigsäure und Ammoniumacetat zusetzte. In jedem Falle aber erwies sich das Filtrat als völlig frei von Fluor, so daß im Lanthan, im Gegensatz zum Calcium und Thorium, ein außerordentlich empfindliches Reagens für den Nachweis des Fluors vorliegt.

4. Qualitativer Nachweis des Fluors mit Lanthanacetat.

Die Empfindlichkeit dieses Nachweises wird gerade durch die Bildung der Adsorptionsverbindung wesentlich verfeinert, weil der ausfallende Niederschlag sehr voluminos ist und selbst bei Gegenwart minimaler Mengen Fluor noch gut sichtbar ist. Die Probe ist folgendermaßen auszuführen:

⁷⁾ W. Biltz, B. 37, 719 [1904].

⁸⁾ Bei dieser Versuchsreihe wurde der Niederschlag zur Kontrolle nach der Wägung mit konz. H_2SO_4 in $La_2(SO_4)_3$ übergeführt und das Sulfat im elektrischen Ofen bei 450° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Man dampft die zu untersuchende schwach alkalische Lösung auf etwa 10 ccm ein, säuert sie mit Essigsäure stark an und versetzt sie dann in der Kälte mit einem Überschuß einer 1%igen Lösung von Lanthanacetat, fügt reichlich festes Ammoniumacetat zu und kocht auf. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet dann einen flockigen Niederschlag ab, der nach einigem Stehen oder Erwärmen feinkörnig wird. Bei sehr geringen Mengen läßt man die Probe einige Stunden stehen. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt etwa bei 0,01 mg Fluor. Die Methode eignet sich demnach besonders für den Nachweis kleinsten Fluormengen, wie sie in natürlichen Wässern, Nahrungsmitteln, Mineralien, Knochen und Zähnen vorkommen.

5. Quantitative Fluorbestimmung mit Lanthanacetat.

Die Hauptschwierigkeit der Verwertung der Lanthanreaktion zur quantitativen Bestimmung des Fluors besteht natürlich in der undefinierten Zusammensetzung des Niederschlages. Es wurde vergeblich versucht, die Adsorptionsverbindung durch Eindampfen mit Mineralsäuren zu zersetzen oder das Lanthanoxyd aus dem geäugten Produkt herauszulösen. Dagegen führte folgender Weg zum Ziele: Erhitzt man das gefällte Lanthanfluoridacetat, so erweist es sich bis gegen 180° als völlig beständig, d. h. es erleidet keinen Verlust an Essigsäure und kann nach erreichter Gewichtskonstanz gewogen werden. Beim nachfolgenden Glühen auf dem Bunsenbrenner verflüchtigt sich die Essigsäure, wahrscheinlich unter Bildung der äquivalenten Menge Oxyfluorid, und die Gewichtsdifferenz ergibt den Betrag an La_2O_3 im Glühprodukt und somit auch seinen Gehalt an LaF_3 oder an Fluor. Am zweckmäßigsten erwies sich folgende Arbeitsweise:

Man setzt zur Fluoridlösung in einer Porzellanschale⁹⁾ in der Kälte einen Überschuß an Lanthanacetatlösung, säuert mit Essigsäure stark an, fügt festes Ammoniumacetat zu und kocht auf. Um die Fällung in eine gut filtrierbare Form überzuführen, läßt man sie nach dem Aufkochen absetzen, filtriert die überschüssige klare Flüssigkeit durch einen Goochtriegel, dampft dann den im Fällungsgefäß verbliebenen Rückstand auf dem Wasserbade ein und trocknet ihn bei etwa 150°. Das Abdekantieren unmittelbar vor dem Eindampfen hat nicht nur den Zweck, diesen Vorgang zu beschleunigen, sondern vor allem den, die adsorbierte Menge Lanthanacetat beim Eindampfen nicht nachträglich zu vergrößern. Eine Probe des Filtrats wird mit Lanthan- und Ammoniumacetat versetzt und aufgekocht, um auf etwa nicht aufgefälltes Fluor zu prüfen. Nun wird der Rückstand mit essigsaurer, ammonacetathaltiger, heißem Wasser aufgenommen und aufgekocht, damit sich etwa zersetzes Lanthanacetat wieder in das neutrale Salz zurückverwandelt. Der Niederschlag ist jetzt nicht mehr schleimig, sondern hat eine sandige, gut filtrierbare Form angenommen. Er wird dann in der Porzellanschale mehrere Male mit heißem, essigsaurer Wasser abdekantiert, schließlich selbst auf den Goochtriegel gebracht und mit heißem, schwach essigsaurer Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion ausgewaschen. Um das Filtrieren nicht unnötig zu erschweren, darf beim Auswaschen des Niederschlags auf dem Goochtriegel nicht zu stark gesaugt werden. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird nun ungefähr während einer Stunde im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Man erhält so das Gewicht der Adsorptionsverbindung Lanthanfluorid-acetat. Dann wird der Triegel schwach geäugt, bis der Inhalt nach vorübergehender Dunkelfärbung infolge Zersetzung des Lanthanacetats wieder rein weiß geworden ist. Die Temperatur darf nicht zu hoch steigen, da sich sonst Lanthanfluorid zersetzt; für den Porzellan-Goochtriegel genügt die Einbrennerflamme, benutzt man einen Platintiegel, so glüht man am besten mit der ständig bewegten Flamme eines Teclubrenners. Bei diesen Tempera-

⁹⁾ Am besten eignen sich die innen grünen, glasierten Schalen, wie man sie für die Perchloratanalyse des Kaliums benutzt.

turen kann man das Gewicht des Lanthanfluorids konstant erhalten und das Lanthanacetat nach wiederholtem Glühen quantitativ in das Oxyd überführen. Man wiederholt das Glühen des Rückstandes während je vier bis fünf Minuten bis zur Gewichtskonstanz.

Der Tiegel wird nach etwa halbstündigem Stehen im Exsikkator bedeckt gewogen, da die Lanthanverbindung etwas hygroskopisch ist.

Aus dem Gewichtsverlust berechnet man nun den Gehalt des Niederschlages an adsorbierem Lanthanoxyd und damit an Lanthanfluorid und Fluor nach der Gleichung:

$$\frac{1}{10} F = \frac{57(b - 1,0647c) \cdot 100}{195,9a},$$

wenn a die angewandte Substanz, b die gewogene Menge $\text{LaF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ (nach dem Erhitzen), c der Gewichtsverlust beim Glühen, 138,9 das Atomgewicht des Lanthans und 19,00 das des Fluors ist. Die folgenden Bestimmungen wurden mit einer Lösung von sorgfältig gereinigtem Ammoniumfluorid ausgeführt:

| Nr. | Angew. g F | Gewogen g $\text{LaF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ | Daraus ber. g LaF_3 | Gefund. g F |
|-----|---------------|---|---------------------------------|-----------------------|
| | | | | Mittel: 0,1407 |
| 1 | 0,1404 | 0,6357 | 0,4808 | 0,1399 |
| 2 | 0,1404 | 0,6232 | 0,4866 | 0,1415 Mittel: 0,1407 |
| 3 | 0,0702 | 0,3134 | 0,2395 | 0,0696 |
| 4 | 0,0702 | 0,3103 | 0,2407 | 0,0700 |
| 5 | 0,0702 | 0,2985 | 0,2412 | 0,0701 Mittel: 0,0699 |

In einer zweiten Reihe ging man von reiner Fluorwasserstoffsäure aus, deren Gehalt mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bestimmt wurde:

| Nr. | Angew. g F | Gewogen g | | Gefund. g F |
|-----|---------------|------------------------------|--|----------------|
| | | $\text{LaF}_3 + \text{LaAc}$ | $\text{LaF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ | |
| 1 | 0,1064 | 0,6247 | 0,4991 | 0,1062 |
| 2 | 0,0341 | 0,2464 | 0,1905 | 0,0381 |
| 3 | 0,0169 | 0,1172 | 0,0906 | 0,0181 |
| 4 | 0,0136 | 0,0853 | 0,0670 | 0,0138 |
| 5 | 0,0078 | 0,0462 | 0,0376 | 0,0082 |
| 6 | 0,0045 | 0,0258 | 0,0201 | 0,0041 |
| 7 | 0,0020 | 0,0090 | 0,0071 | 0,0015 |
| 8 | 0,0010 | 0,0045 | 0,0034 | 0,00096 |

Diese Zahlen entsprechen, besonders bei den kleinsten Werten, sicherlich noch keineswegs dem Ideal einer genauen Bestimmungsmethode; jedoch dürfte die erreichte Annäherung für praktische Zwecke ausreichen.

Die wesentlichste Fehlerquelle dürfte in der Möglichkeit liegen, daß beim Glühen des Acetatfluoridge-menges eine, wenn auch geringe Zersetzung des Fluorids stattfindet. Ein exakterer Ausbau der Methode müßte sich vor allem mit der genauen Ermittlung der Zersetzungstemperatur des Lanthanfluorids beschäftigen. Vorläufig erschien aber die Anwendung des Bunsenbrenners als der bequemsten und am leichtesten zugänglichen Heizquelle, da sie immerhin brauchbare Resultate liefert, ausreichend. Abgesehen hiervon würde der größte Erfolg darin bestehen, wenn es gelingen könnte, das Fluorid in reiner Form, also frei von adsorbiertem Acetat zu fällen und so das Verfahren, dem in der vorliegenden Form die Unsicherheit einer indirekten Bestimmung anhaftet, zu einem direkten und vollkommen zuverlässigen zu machen. Immerhin bietet es in seiner gegenwärtigen Form die Möglichkeit, sehr geringe Mengen und Spuren Fluor in Mineralien, Nahrungsmitteln, pflanzlichen und tierischen Organen mit hinreichender Schärfe zu ermitteln, eine analytische Aufgabe, bei der die Calciumfluoridmethode versagt, wenn der zu bestimmende Betrag an Fluor in solchen Substanzen etwa unter 3 mg sinkt. Obwohl wir bereits einige Fluorbestimmungen in fluorarmen Mineralien und in menschlichen Zähnen an-

geführt haben, so wollen wir mit der Veröffentlichung dieser Analysen noch warten, bis wir über ein ausgedehnteres Material verfügen. Bei dieser Gelegenheit sollen auch die hier noch fehlenden Angaben über die Entfernung solcher Bestandteile gemacht werden, die den Nachweis und die Bestimmung des Fluors mittels der Lanthanmethode stören, wie Kieselsäure, Oxalsäure, Chromsäure und Phosphorsäure.

Lanthanacetat liefert die Chemische Fabrik Germania in Berlin-Oranienburg. [A. 220.]

Fünfter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission¹⁾.

(Eingeg. 12./2. 1925.)

1925. Praktische Atomgewichte.

| | | | | | |
|----|-------------------|--------|----|------------------|--------|
| Ag | Silber . . . | 107,88 | Mn | Mangan . . . | 54,93 |
| Al | Aluminium . . . | 26,97 | Mo | Molybdän . . . | 96,0 |
| Ar | Argon . . . | 39,88 | N | Stickstoff . . . | 14,008 |
| As | Arsen . . . | 74,96 | Na | Natrium . . . | 23,00 |
| Au | Gold . . . | 197,2 | Nb | Niobium . . . | 93,5 |
| B | Bor . . . | 10,82 | Nd | Neodym . . . | 144,3 |
| Ba | Barium . . . | 137,4 | Ne | Neon . . . | 20,2 |
| Be | Beryllium . . . | 9,02 | Ni | Nickel . . . | 58,68 |
| Bi | Wismut . . . | 209,0 | O | Sauerstoff . . . | 16,000 |
| Br | Brom . . . | 79,92 | Os | Osmium . . . | 190,9 |
| C | Kohlenstoff . . . | 12,00 | P | Phosphor . . . | 31,04 |
| Ca | Calcium . . . | 40,07 | Pb | Blei . . . | 207,2 |
| Cd | Cadmium . . . | 112,4 | Pd | Palladium . . . | 106,7 |
| Ce | Cerium . . . | 140,2 | Pr | Praseodym . . . | 140,9 |
| Cl | Chlor . . . | 35,46 | Pt | Platin . . . | 195,2 |
| Co | Kobalt . . . | 58,97 | Ra | Radium . . . | 226,0 |
| Cp | Cassiopeium . . . | 175,0 | Rb | Rubidium . . . | 85,5 |
| Cr | Chrom . . . | 52,01 | Rh | Rhodium . . . | 102,9 |
| Cs | Cäsium . . . | 132,8 | Ru | Ruthenium . . . | 101,7 |
| Cu | Kupfer . . . | 63,57 | S | Schwefel . . . | 32,07 |
| Dy | Dysprosium . . . | 162,5 | Sb | Antimon . . . | 121,8 |
| Em | Emanation . . . | 222 | Sc | Scandium . . . | 45,10 |
| Er | Erbium . . . | 167,7 | Se | Selen . . . | 79,2 |
| Eu | Europium . . . | 152,0 | Si | Silicium . . . | 28,06 |
| F | Fluor . . . | 19,00 | Sm | Samarium . . . | 150,4 |
| Fe | Eisen . . . | 55,84 | Sn | Zinn . . . | 118,7 |
| Ga | Gallium . . . | 69,72 | Sr | Strontium . . . | 87,6 |
| Gd | Gadolinium . . . | 157,3 | Ta | Tantal . . . | 181,5 |
| Ge | Germanium . . . | 72,60 | Tb | Terbium . . . | 159,2 |
| H | Wasserstoff . . . | 1,008 | Te | Tellur . . . | 127,5 |
| He | Helium . . . | 4,00 | Th | Thorium . . . | 232,1 |
| Hf | Hafnium . . . | 178,3 | Ti | Titan . . . | 48,1 |
| Hg | Quecksilber . . . | 200,6 | Tl | Thallium . . . | 204,4 |
| Ho | Holmium . . . | 163,5 | Tu | Thulium . . . | 169,4 |
| In | Indium . . . | 114,8 | U | Uran . . . | 238,2 |
| Ir | Iridium . . . | 193,1 | V | Vanadium . . . | 51,0 |
| J | Jod . . . | 126,92 | W | Wolfram . . . | 184,0 |
| K | Kalium . . . | 39,10 | X | Xenon . . . | 130,2 |
| Kr | Krypton . . . | 82,9 | Y | Yttrium . . . | 89,0 |
| La | Lanthan . . . | 138,9 | Yb | Ytterbium . . . | 173,5 |
| Li | Lithium . . . | 6,94 | Zn | Zink . . . | 65,37 |
| Mg | Magnesium . . . | 24,32 | Zr | Zirkonium . . . | 91,2 |

Auf Grund der in der Berichtsperiode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen werden folgende Änderungen der bisher geltenden Atomgewichte notwendig: Aluminium 26,97 statt 27,1; Germanium 72,60 statt 72,5; Yttrium 89,0 statt 88,7; Zirkonium 91,2 statt 90,6. Außerdem wurde Hafnium mit 178,3 in die Tabelle eingesetzt.

Der Bericht der Kommission (M. Bodenstein, O. Hahn, O. Höngschmid, Vors., R. J. Meyer) zerfällt wieder in drei Teile, von denen der erste die nach physiko-chemischen, der zweite die nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmten Atomgewichte behandelt, während der dritte über die Fortschritte in der Isotopen-Frage bei den gewöhnlichen, nicht radioaktiven Elementen berichtet.

¹⁾ Auszug aus dem ausführlichen Bericht in B. 58, I—XXV [1925].