

- 32) Jeffries, Chem. metallurg. Engin. **106**, 239, 269 u. 300 [1918].
 32a) Engl. Pat. 237 898, 237 901 u. a.
 33) D. R. P. 259 996, 254 934; Engl. Pat. 1161, 1912.
 34) Sabatier, Chem.-Ztg. **50**, 802 [1926].
 35) Guertler, Ztschr. techn. Physik **1**, 176 [1920].
 36) Metallbörse **16**, 1256 [1926].
 37) Inouye, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. **4**, 43 [1919].
 38) Engl. Pat. 193 329.
 39) D. R. P. 299 052.
 40) D. R. P. 436 876.
 41) Polster, Techn. Rundschau **38**, 287 [1915].
 42) Irmann, Metall u. Erz **12**, 358 [1915].
 43) Vogel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **116**, 231 [1921].
 44) Becker u. Ebert, Ztschr. Physik **16**, 165 [1923].
 45) Irmann, Metall u. Erz **14**, 21 [1917].
 46) Rumschöttel, Metall u. Erz **12**, 45 [1915].
 47) Escard, Ind. chimique **6**, 323 [1919].
 48) Parr, Chem.-Ztg. **36**, 1214 [1912].
 49) Rohn, Ztschr. Metallkunde **18**, 387 [1926].
 50) Rev. Métallurgie **20**, 28 [1923]; Metallbörse **13**, 2096 [1923].
 51) Engl. Pat. 155 739.
 52) D. R. P. 248 698.
 53) Honda u. Matsushita sowie Honda u. Murakami, Science Reports Tōhoku Imp. Univ. **6**, 53 [1917]; **7**, 235 [1918]; **8**, 89 [1919].
 54) Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **23**, 1043 [1919].
 55) Schneider, Stahl u. Eisen **40**, 501 [1920].
 56) Evershed, Journ. Inst. Electr. Eng. **63**, 822 [1925].
 57) Saito, Science Reports Tōhoku Imp. Univ. **6**, 285 [1918].
 58) Honda u. Saito, Physical Rev. **16**, 495 [1920].
 59) Maurer u. Schilling, Stahl u. Eisen **45**, 1152 [1925].
 60) Bain u. Jeffries, Iron Age **1923**, 805.
 61) French, Chem. metallurg. Engin. **33**, 591 [1926].
 62) Amer. Pat. 1 057 473 u. 1 057 828.
 63) Schulz, Ztschr. Metallkunde **16**, 337 [1924].
 64) Losee, Ref. Metallbörse **15**, 2863 [1925].
 65) D. R. P. 286 184 u. 295 726.
 66) Drescher, Ztschr. Metallkunde **16**, 382 [1924].
 66a) Machinery **32**, 687 [1926]; Ref. Ztschr. Metallkunde **19**, 76 [1927].
 67) Pirani u. Schröter, Ztschr. Metallkunde **16**, 132 [1924].
 68) Schulz, Jenge u. Bauerfeld, ebenda **18**, 155 [1926].
 69) Merz u. Schulz, Glückauf **62**, 1684 [1926].
 70) D. R. P. 427 074.
 71) Amer. Pat. 1 569 996.
 72) Franz. Pat. 609 734.
 73) D. R. P. 310 041 u. 401 600.
 74) Drescher, Siemensjahrbuch 1927, S. 433.
 75) D. R. P. 289 066, 292 583 u. 295 656.
 76) D. R. P. 420 689 u. 434 527.
 77) Skaupy, Ztschr. Elektrochem. **33**, 487 [1927].
 78) Vgl. Weißenberg, Metallwirtschaft **7**, 1031 [1928].
 79) Gordon u. Spring, Ind. Engin. Chem. **16**, 544 [1924].
 80) Amer. Pat. 1 602 593/4. 81) Amer. Pat. 1 648 150.
 82) Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 29 [1929].
 83) Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **1915**, 1139.
 84) Ruff u. Riebeth, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 373 [1928]. 85) Engl. Pat. 295 317.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beitrag zur quantitativen Sulfatbestimmung in Fluoriden, insbesondere in Kryolithen.

Von Dr. H. GINSBERG, Lautawerk, z. T. in Gemeinschaft mit stud. chem. G. HOLDER.

(Eingeg. 11. Januar 1929.)

Die Fluoridsalze verbrauchenden Industrien haben ein besonderes Interesse an einer schnellen und genauen Bestimmung des Schwefelgehaltes dieser Verbindungen. Für die Emailindustrie spielt im Hinblick auf die Herstellung von Glasuren schon ein geringer Sulfatgehalt im Kryolith eine ausschlaggebende Rolle. Auch für die Aluminiumindustrie ist die Schwefelbestimmung in künstlichen, als Schmelzmittel wichtigen Kryolithen von Bedeutung. Nun aber ist die quantitative Sulfatbestimmung nach den üblichen Methoden ohne weiteres nicht durchführbar. In der Literatur befinden sich einige Angaben zur Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden. Sie berücksichtigen aber zu wenig die hier speziell interessierenden Verhältnisse. So fehlt vielfach der rechte Vergleichsmaßstab für die anzuwendende Methode. Daher erschien es uns zweckmäßig, die am aussichtsreichsten erscheinenden Vorschläge zur quantitativen Trennung von Sulfaten und Fluoriden kritisch zu prüfen.

Wenn man versucht, Flußsäure und Schwefelsäure nach den bekannten Methoden als Calciumfluorid bzw. Bariumsulfat zu fällen, so bestehen die Schwierigkeiten einer quantitativen Trennung der beiden Säuren einerseits in der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfats, andererseits in der des Bariumfluorids. Bei Gegenwart von Aluminiumfluoriden kommt als weitere Komplikation hinzu, daß sich Aluminium unter diesen Verhältnissen nur schwer abscheiden läßt. Man muß in der Kälte teils als Fluorid fällen, das immer leicht durchs Filter geht, und außerdem bleiben auch stets geringe Mengen Aluminiumfluorid in Lösung. Der Bariumsulfatniederschlag wird so mehr oder weniger tonerdehaltig und die Bestimmung unsicher.

So interessiert uns hier zweierlei:

1. allgemein: Wie lassen sich die Sulfate neben viel Fluoriden bestimmen?

2. insonderheit: Wie bestimmt man am schnellsten und genauesten den Sulfatgehalt von in Aluminiumfluorid enthaltenden Salzen bzw. Salzschnmelzen.

1. Es liegt nahe, zunächst zu versuchen, den Sulfatgehalt des Kryoliths im Sodauszug zu bestimmen. Diese Methode findet auch tatsächlich in verschiedenen Laboratorien Anwendung. Wir haben daher sie zuerst nachgeprüft. Dabei stießen wir schon auf die Schwierigkeit, Tonerdehydrat in Gegenwart von Flußsäure quantitativ abzuscheiden, und mußten infolgedessen den Arbeitsgang entsprechend erweitern.

3 g Kryolith werden mit 200 ccm 10%iger Sodalösung eine halbe Stunde gekocht, filtriert, angesäuert, dazu wird 1 g staubförmige, schwefelfreie Kieselsäure (Merck) gefügt, dreimal mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure eingedampft, Gesamtkieselsäure abfiltriert, mit Ammoniak gefällt, der NH_3 -Niederschlag noch einmal umgefällt, das Filtrat schließlich vorschriftsmäßig verdünnt und das Sulfat mit Bariumchlorid wie üblich gefällt.

Man sieht, daß die an sich einfache Methode schon recht langwierig geworden ist.

Wir fanden nach dieser Vorschrift folgende Werte:

Tabelle 1.

Künstliche Kryolithe verschiedener Herkunft.

a)			b)		
g BaSO_4	g SO_3	% SO_3	g BaSO_4	g SO_3	% SO_3
0,1402	0,0480	1,60	0,1843	0,0633	2,11
0,1468	0,0504	1,68	0,1845	0,0633	2,11
0,1399	0,0480	1,60			

Von der Reinheit des Sulfates haben wir uns jedesmal sorgfältig überzeugt. Dieselben Proben wurden dann noch einmal wie oben, aber nur mit 100 ccm Sodalösung behandelt:

a)	b)
0,0501 g SO ₃ 1,67% SO ₃	0,0618 g SO ₃ 2,06% SO ₃
Tatsächlich hatten die Kryolithe	
a) 2,05% SO ₃	b) 2,45% SO ₃

Diese Vergleichswerte wurden mit der unter V beschriebenen, ganz sicheren Methode erhalten. Sie zeigen, daß der Sodauszug viel zu niedrige Werte finden läßt und für eine genauere Bestimmung nicht in Frage kommt.

II. R. Ehrenfeld¹⁾ schlägt vor, Fluß- und Schwefelsäure in Form ihrer Barytsalze abzuscheiden und das Fluorid durch Behandeln mit einer bestimmten Menge saurer Calciumbichromatlösung in lösliches Chromat zu überführen. Das Bariumsulfat bleibt hierbei unverändert zurück und kann als solches ausgewogen werden. In dem Filtrat fällt man Bariumchromat und titriert die restliche Chromatlösung zurück. Bedingung für diese Arbeitsweise ist, daß das dabei entstehende Calciumfluorid in Lösung gehalten wird. Das setzt wiederum die Kenntnis der ungefähren Fluoridmenge voraus. Da uns hier in erster Linie die Sulfatbestimmung neben sehr viel Fluorid interessiert, kommt diese Variation der Methode für uns nicht in Frage. Eine andere Möglichkeit sieht Ehrenfeld nun darin, daß man Flußsäure und Schwefelsäure in Form ihrer Bariumsalze gemeinsam abscheidet, diese zur Wägung bringt und dann erst wie oben das Fluorid titrimetrisch ermittelt.

Bei der Anwendung dieser Methode beachteten wir alle Einzelheiten, die Ehrenfeld in seiner Arbeit angibt. Wir verwandten auch eine $\frac{1}{3}$ -Calciumbichromatlösung, deren Titer vor jeder Versuchsreihe neu ermittelt wurde. Mit reinem Bariumfluorid erhielten wir folgende Resultate:

Tabelle 2.

Einwaage:	Gefunden:
0,2500 g reinstes BaF ₂	0,2680 g BaF ₂
0,2500 g reinstes BaF ₂	0,2688 g BaF ₂
0,2500 g reinstes BaF ₂	0,2680 g BaF ₂

Übereinstimmend mit Ehrenfeld fielen unsere Werte zu hoch aus²⁾. Es wird Chromat eingeschlossen. Das geht auch aus den nachfolgenden Daten hervor, die besonders deutlich zeigen — nicht zum Vorteil der Methode! —, wie sehr ein Gelingen der Bestimmung von der angewandten Bichromatmenge abhängt.

Tabelle 3.
CaCr₂O₇-Lösung.

Einwaage:	Vorgelegt:	Gefunden:
0,2500 g BaF ₂	25 ccm	0,2650 g BaF ₂
0,2552 g BaF ₂	35 ccm	0,2826 g BaF ₂
0,2718 g BaF ₂	40 ccm	0,3888 g BaF ₂
0,2815 g BaF ₂	40 ccm	0,3756 g BaF ₂

Anschließend untersuchten wir eine Lösung, die 3,360 g reines Natriumfluorid und 5,712 g reines Natriumsulfat im Liter enthielt, 25 ccm davon entsprachen 0,084 g NaF und 0,1428 g Natriumsulfat.

Tabelle 4.

Angewandt 25 ccm obiger Lösung.	
Ausgewogen 0,2318 g BaSO ₄ entspricht	0,1410 g Na ₂ SO ₄
„ 0,2335 g BaSO ₄ „	0,1421 g Na ₂ SO ₄
„ 0,2320 g BaSO ₄ „	0,1412 g Na ₂ SO ₄

¹⁾ Chem.-Ztg. 29, 440 [1905].

²⁾ Ehrenfeld findet zwar bessere Werte als wir oben angeben. Wir verzichteten aber auf weitere Bestimmungen, da uns eine quantitative BaF₂-Abscheidung, wie weiter unten ausgeführt, auf diesem Wege nicht gelang.

Es gelang uns in keinem Fall, das Bariumfluorid quantitativ zu fällen. Deshalb legten wir nur Wert auf die Sulfatbestimmung nach dieser Methode. Ehrenfeld hat bei seinen Versuchen ein festes Salzgemenge zur Einwaage gebracht. Er erwähnt am Anfang seiner Arbeit, daß sich nach Rose³⁾ das Fluorid unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln in Form des Bariumsalzes quantitativ abscheiden lasse. Selbst hat er dies scheinbar nicht nachgeprüft. Immerhin zeigen die obigen Resultate, daß man auf diesem Wege wenigstens zu einer befriedigenden Sulfatbestimmung in Gegenwart von Flußsäure gelangen kann.

Die Anwendung dieser Methode auf Aluminiumfluoride enthaltende Salze wird besonders dadurch erschwert, daß das Tonerdehydrat, wie schon erwähnt, in Gegenwart von Fluor nicht quantitativ fällt. Infolgedessen ließ sich im Barium-Fluorid-Sulfat-Niederschlag stets noch Tonerde nachweisen. Daß trotz vorhergehender mehrfacher Tonerdefällung immer noch etwas Aluminiumfluorid in Lösung war, wurde auch leicht daran erkannt, daß sich im Filtrat nach längerem Stehen ein feiner, weißer Schleier bildete, der sich als Aluminiumfluorid identifizieren ließ.

Tabelle 5.

Einwaage je 2 g künstl. Kryolithe (Aufschluß mit schwefelfreiem Natriumcarbonat):

Gefunden:

a)	
0,0394 g SO ₃	1,97% statt 2,05%
0,0424 g SO ₃	2,12% statt 2,05%
b)	
0,0466 g SO ₃	2,33% statt 2,45%
0,0502 g SO ₃	2,57% statt 2,45%

Diese Werte erscheinen noch verhältnismäßig günstig. Die Arbeitsweise ist aber schon recht umständlich, und die Methode erleidet hier durch das oben geschilderte Verhalten des Aluminiumfluorids an ihrem praktischen Wert starke Einbuße.

III. Wir untersuchten ferner, wie weit sich die Benzidinsulfatmethode nach Raschig^{4,5)} unter diesen Verhältnissen verwenden läßt. Die allgemeine Prüfung der Methode an reinen Natriumsulfatlösungen bestätigte die Angaben, die Raschig in seiner Arbeit niedergelegt hat. Die Sulfatbestimmung in der oben schon angeführten Natriumfluorid-Natriumsulfat-Lösung ergab recht brauchbare Resultate. Wie unsere nachfolgenden Daten zeigen, werden zwar die Werte leicht etwas zu hoch gefunden. Beim Auswaschen des Niederschlages sind wir sehr vorsichtig vorgegangen und haben alle Erfahrungen, die Raschig gesammelt und sehr ausführlich im zweiten Teil der oben erwähnten Arbeit niedergelegt hat, sorgfältigst beobachtet. Die Methode setzt eine ziemliche Übung voraus. Diese sich anzueignen, wird aber immerhin in vielen Fällen lohnend sein.

Tabelle 6.

a) Natriumfluorid-Natriumsulfat-Lösung zu erwarten in 25 ccm: 0,1428 g Na₂SO₄.

nach 5:		Gefunden:		Mit Benzidin:	
0,2333 g BaSO ₄ :	0,1420 g Na ₂ SO ₄	20,71 ccm	n/10-NaOH: 3	0,1469 g Na ₂ SO ₄	
0,2349 „	0,1429 „	21,00 „	„	0,1491 „	„
0,2343 „	0,1426 „	20,68 „	„	0,1466 „	„
		20,46 „	„	0,1452 „	„

³⁾ Handbuch analyt. Chemie, II. Bd., 6. Aufl., S. 569. Diese Literaturstelle war uns nicht zugänglich.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 16, 617 [1903]; 16, 818 [1903]. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. II. Bd., S. 619 [1907].

⁵⁾ Vgl. auch die Arbeit von L. W. Haase, Ztschr. angew. Chem. 40, 595 [1927], nebst Literaturangaben und Entgegnung von F. Raschig, daselbst S. 864.

b) Reine Natriumsulfat-Lösung mit 0,5645 g Na_2SO_4 in 100 ccm.

mit Bariumchlorid	mit Benzidin
0,5652 g Na_2SO_4	0,5645 g Na_2SO_4
0,5648 g Na_2SO_4	0,5660 g Na_2SO_4
	0,5650 g Na_2SO_4

Die Anwendung auf Kryolith scheitert in der Hauptsache wieder am Aluminiumfluorid, das in geringen Mengen stets mit dem Benzidinsulfat ausfällt und mit-titriert wird. Auch lassen sich die Konzentrationsverhältnisse schwerlich so einhalten, wie es eine exakte Abscheidung des Benzidinsulfates erfordert. Im letzten Fall bleibt Benzidinsulfat zum Teil gelöst. Die Methode kommt hiernach für die Sulfatbestimmung in Gegenwart von viel Aluminiumfluorid nicht in Frage.

IV. In der Chemiker-Zeitung^{*)}, Jahrgang 1909, beschäftigt sich R. Ehrenfeld nochmals mit der Scheidung von Sulfaten und Fluoriden und schlägt jetzt vor, das Sulfat durch Zinkstaub in Sulfid zu überführen, den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff auszutreiben und jodometrisch zu bestimmen. Auch diese Methode haben wir eingehend auf ihre Verwendbarkeit bei der Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden geprüft. Sie hat sich im großen und ganzen sehr gut bewährt und kann außerdem noch als Schnellmethode bezeichnet werden. Da wir einige kleine Abänderungen im Arbeitsgang als notwendig gefunden haben, lassen wir hierunter kurz die Beschreibung folgen:

1 g Fluorid wird mit 10 g Zinkstaub in einem glasierten Porzellantiegel gut gemischt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserstoffstrom erhitzt, so daß der Boden des Tiegels in schwaches Glühen gerät. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, bringt Tiegel samt Inhalt in einen Corleiskolben, fügt eine Messerspitze Aluminiumhydrat und kolloidale Kieselsäure hinzu, zersetzt mit Salzsäure 1:1 und fängt den entweichenden Schwefelwasserstoff in 25%iger essigsaurer Cadmiumacetatlösung auf. Titration mit Jodlösung. (Es ist ein Blindversuch mit der gleichen Menge Zinkstaub und 1 g natürlichem SO_3 -freien Kryolith anzusetzen.)

Hierzu ist zu bemerken, daß wir keinen Rosetiegel nehmen, wie Ehrenfeld vorschreibt, sondern einen glasierten Porzellantiegel. Unser Gas enthält ziemlich viel Schwefel, so daß der poröse Rosetiegel vor Schwefelaufnahme nicht genügend schützt. Die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe genügt nicht zur vollständigen Reduktion, und wir mußten daher mit Gas heizen. Durch Blindversuche haben wir festgestellt, daß selbst nach zweistündigem Erhitzen auf dem Gasbrenner keine Schwefelaufnahme stattfindet. Eine Sublimation von Zinkoxyd oder Zinksulfid verhinderten wir durch eine 1 cm starke, auf Schwefelfreiheit geprüfte Sodaschicht, die auf das Reaktionsgemenge aufgestampft wurde.

Tabelle 7.

1. Blindproben mit 10 g Zinkstaub verschiedener Lieferungen (Schuchardt):

a)	b)
10,6 mg SO_3	0,6 mg SO_3
10,7 mg SO_3	0,6 mg SO_3
10,5 mg SO_3	0,5 mg SO_3

2. Künstl. Kryolith (Einwaage 1 g) (20 ccm Jodlösung vorgelegt).

zurücktitriert:		
ccm Thiosulfatlösung		
a)	* 7,65	19,5 mg SO_3
	* 7,70	19,4 mg SO_3
	* 7,45	20,0 mg SO_3
	* 7,42	20,1 mg SO_3
	* 7,42	20,1 mg SO_3
	* 7,43	20,3 mg SO_3
		1,95% SO_3
		1,94% SO_3
		2,00% SO_3
		2,01% SO_3
		2,01% SO_3
		2,03% SO_3

*) Chem.-Ztg. 41, 375 [1909].

zurückfiltriert		
ccm Thiosulfatlösung		
b)	* 10,20	12,7 mg SO_3
	* 10,35	12,6 mg SO_3
	10,10	13,0 mg SO_3
c)	5,55	24,7 mg SO_3
	5,60	24,5 mg SO_3
	5,65	24,4 mg SO_3
	5,60	24,5 mg SO_3
	5,70	24,3 mg SO_3
		1,27% SO_3
		1,26% SO_3
		1,30% SO_3
		2,47% SO_3
		2,45% SO_3
		2,44% SO_3
		2,45% SO_3
		2,43% SO_3

Tatsächlich betrug der SO_3 -Gehalt:

a) 2,04% b) 1,55% c) 2,55%

3. Aluminiumfluoride (Einwaage 1 g).

verbraucht		
	ccm Jod	mg SO_3
a)	12,57	31,15
		%
		3,11
(Einwaage 3 g)		
b)	0,12	0,30
	0,12	0,30
		praktisch schwefelfrei
c)	1,09	2,70
		0,90

Der Zusatz von gefällter Kieselsäure und feingesiebter Tonerde schützt sehr wirksam die Glasapparatur vor Angriffen durch Flußsäure. 10 ccm unserer Jodlösung entsprachen 24,91 (Werte mit *) und 24,78 mg SO_3 . Der entsprechende Titer der Thiosulfatlösung war unverändert 25,67 mg SO_3 . Leider konnten wir keinen ganz schwefelfreien Zinkstaub bekommen. Eine Probe von Merck enthielt sogar 0,206% SO_3 . Infolgedessen wird bei sehr kleinem Sulfatgehalt der gesuchte Wert als kleine Differenz von zwei verhältnismäßig großen Werten erhalten und die Genauigkeit dadurch leicht überschätzt. Zweifellos geht aber aus der vorstehenden Tabelle hervor, daß die Methode bei einem Sulfatgehalt, der nicht weit unter 1% liegt, recht brauchbare Werte ergibt. Hinzu kommt, daß sich die Bestimmung in etwa eineinhalb Stunden bequem durchführen läßt.

V. Als Standardmethode wandten wir die übliche Fällung als Bariumsulfat an. Wir waren infolgedessen gezwungen, das Fluor vorher restlos zu entfernen, eine Aufgabe, die bei der überwiegenden Menge an Fluorid etwas umfangreichere Versuche erforderlich machte. Es zeigte sich, daß für die vollständige Entfernung des Fluors ein drei- bis fünfmaliges Eindampfen mit Salzsäure unter Zusatz von staubförmiger Kieselsäure am wirksamsten ist. Das Bariumsulfat wurde jedesmal auf Fluor und Tonerdefreiheit geprüft. Auch ohne Kieselsäurezusatz ließ sich die Flußsäure weitgehend vertreiben. Spuren von Flußsäure behaupteten sich dann aber immer noch hartnäckig im Sulfat, so daß schließlich doch noch Kieselsäure zugesetzt werden mußte. Außerdem wurden die Gefäße stark angegriffen. Durch Kieselsäurezusatz erreichte man demnach drei Vorteile:

1. Beschleunigung des Austreibens der Flußsäure,
2. Entfernung auch der letzten Spuren an Flußsäure,
3. Schonung der Gefäße.

Wir geben hierunter wieder eine kurze Beschreibung unserer Arbeitsweise:

2 g Kryolith und 12 g Soda mischt man in einem Platintiegel und schmilzt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im elektrischen Tiegelofen bei 1000°. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Kohlensäure verkocht. Mit Ammoniak wird das Aluminium gefällt, kalt filtriert (mit Rücksicht auf AlF_3 !), mit Salzsäure wieder gelöst, nochmals gefällt und vorsichtig kalt gewaschen, ohne ins Filter zu spritzen. Die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale mit etwa 1 g Kieselsäure (staubförmig) versetzt und fünfmal mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft.

Nach jedem Eindampfen wird der Rückstand vollständig gelöst, schließlich das restliche Aluminium gefällt (welches vorher noch als AlF_3 in Lösung war), das Filtrat wird auf 700 ccm gebracht und nach Vorschrift BaSO_4 gefällt. Von der angewendeten Menge Soda und Salzsäure macht man gleichlaufend einen Blindversuch.

Tabelle 8.

1. Natriumsulfat-Natriumfluorid-Lösung
in 25 ccm zu erwarten 0,1428 g Na_2SO_4 .

Gefunden:

0,2342 g BaSO_4	0,1425 g Na_2SO_4
0,2344 g BaSO_4	0,1426 g Na_2SO_4
0,2325 g BaSO_4	0,1415 (ohne SiO_2 -Zusatz)*)
0,2347 g BaSO_4	0,1428 g Na_2SO_4
0,2333 g BaSO_4	0,1420 (ohne SiO_2 -Zusatz)*)
0,2349 g BaSO_4	0,1429 g Na_2SO_4
0,2343 g BaSO_4	0,1426 g Na_2SO_4

*) Der BaSO_4 -Niederschlag enthielt ohne Zusatz von SiO_2 jedesmal Tonerde, die aus dem Gefäß stammte und als solche bestimmt und in Abzug gebracht wurde.

2. Einwaage 2 g künstlicher Kryolith.

a)	0,1198 g BaSO_4	0,0411 g SO_3	2,05% SO_3
	0,1186 g BaSO_4	0,0406 g SO_3	2,03% SO_3
	0,1188 g BaSO_4	0,0408 g SO_3	2,04% SO_3
	0,1188 g BaSO_4	0,0408 g SO_3	2,04% SO_3
b)	0,0910 g BaSO_4	0,0312 g SO_3	1,56% SO_3
	0,0893 g BaSO_4	0,0306 g SO_3	1,53% SO_3
c)	0,1489 g BaSO_4	0,0510 g SO_3	2,55% SO_3
	0,1487 g BaSO_4	0,0510 g SO_3	2,55% SO_3

Man könnte daran denken, das Fluor schneller und einfacher durch einen Aufschluß mit Borsäure nach Jannasch auszutreiben. Wir fanden aber, daß hierbei die Schwefelsäure zum größten Teil mit entfernt wird.

1. 2 g Kryolith mit Borsäure aufgeschlossen, gefunden 0,0060 g BaSO_4 , 0,10% SO_3 statt 2,05% SO_3 .

2. 0,15 g Natriumsulfat + 0,10 g Natriumfluorid mit Borsäure aufgeschlossen, gefunden nur 0,0070 g BaSO_4 , 0,0042 Na_2SO_4 .

Dies Verfahren kommt damit für uns nicht in Frage.

Ein Vertreiben des Fluors mittels Ammoniumfluorid haben wir ebenfalls versucht. Dies Verfahren ist unter bestimmten Bedingungen möglich, dem Eindampfen mit Kieselsäure aber sowohl in seiner Handhabung wie auch in bezug des Zeitaufwandes unterlegen.

Zum Schluß geben wir noch einige vergleichende Daten, die wir bei der Untersuchung künstlicher Fluoride mit einem verhältnismäßig niederen SO_3 -Gehalt erhielten.

Tabelle 9.

Methoden	Kryolith I	Kryolith II	Kryolith III	Aluminium- fluorid
IV	0,30% SO_3	0,40% SO_3	0,50% SO_3	0,40% SO_3
V	0,70% SO_3	0,90% SO_3	0,95% SO_3	0,85% SO_3

Wie die Werte zeigen, wird also bei niederm SO_3 -Gehalt die Methode IV verhältnismäßig ungenau. Die Differenz zwischen Methode IV und V ist in dieser Reihe ziemlich konstant, wir wagen aber nicht, eine entsprechende Korrektur vorzuschlagen, bevor weitere Untersuchungsergebnisse vorliegen.

Zusammenfassung:

Es wurden fünf verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden auf ihre Anwendbarkeit auf Aluminiumfluoride, insonderheit auf Kryolithe, geprüft.

1. Der Sodauszug läßt viel zu niedrige Werte finden. Die erforderliche vorausgehende quantitative Fällung des Aluminiumhydrats bereitet durch das Verhalten des Aluminiumfluorids Schwierigkeiten, die in keinem Verhältnis zum Genauigkeitsgrad dieser Methode stehen.

2. Die Calciumbichromatmethode zur quantitativen Scheidung der Flußsäure und Schwefelsäure nach R. Ehrenfeld wurde auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Es gelingt nicht, Bariumfluorid quantitativ zu fällen. Im übrigen bestätigen die Ergebnisse die Angaben von Ehrenfeld. Die Sulfatbestimmung neben Fluoriden läßt sich mit Hilfe dieser Methode befriedigend durchführen. Die gleichzeitige Gegenwart von Aluminiumfluorid stört sehr, da geringe Mengen dieses Salzes trotz mehrmaliger Abscheidung von Aluminiumhydrat immer noch in Lösung bleiben und leicht in den Sulfatniederschlag gelangen. Trotzdem werden bei der Untersuchung von künstlichen Kryolithen brauchbare Werte erhalten.

3. Die Benzidinsulfatmethode nach Raschig läßt bei Alkalisalzlösungen im allgemeinen etwas zu hohe Werte finden. Die Anwendung auf Kryolithe scheitert wieder an dem Verhalten des Aluminiumfluorids und der Schwierigkeit, die erforderlichen Konzentrationsverhältnisse einzuhalten.

4. Die Reduktion des Sulfates durch Zinkstaub in Sulfid, Austreiben des Schwefels als Schwefelwasserstoff und Titrieren desselben führt zu guten Werten. Hiermit ist eine Methode gefunden, die im Gegensatz zu obigen schnell durchführbar ist und hinreichend genaue Werte gibt.

5. Ganz einwandfreie Werte werden nach völligem Austreiben der Flußsäure und Fällung als Bariumsulfat erhalten. Hierfür bewährt sich am besten der Zusatz von staubförmiger, sulfatfreier Kieselsäure. Diese Methode ist zwar reichlich umständlich und langwierig. Man wird sie aber hier und da zur Kontrolle einfacherer, dafür aber nicht so genauer Methoden anwenden, zumal, wenn der Sulfatgehalt weit unter einem Prozent liegt. [A. 8.]

Das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens.

Von Prof. Rosenthaler, Bern.

In seiner Prioritätsreklamation¹⁾ über den im Titel genannten Gegenstand schreibt Herr Prof. Vorländer das Folgende:

„Und das Reagens von Erdmann lebt weiter in dem Buch von L. Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen“, 2. Aufl. 1923, S. 118, worauf ein wohlwollender Kollege mich kürzlich hinwies, als ob von Anfang an die Sache vielleicht gar nicht von mir herkäme“.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 46 [1929.]

Hätte Vorländer sich nicht auf die Angabe seines Kollegen verlassen, sondern S. 118 meines Buches selbst angesehen, so hätte er folgendes gefunden:

„Dimethylhydroresorcin. 2 Mol. eines Hydroresorcins kondensieren sich nach Vorländer leicht mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung. Dimethylhydroresorcin (von E. Erdmann empfohlen) eignet sich besonders, weil es nicht mit Ketonen reagiert“. Das Dimethylhydroresorcin ist also entgegen der Angabe des wohlwollenden Kollegen nicht als Reagens von Erdmann bezeichnet, und Vorländer ist an erster Stelle genannt. Ich werde aber in der nächsten Auflage meines Buches die Worte „von E. Erdmann empfohlen“ weglassen, da die aus dem Erdmannschen Aufsatz gewonnene Auffassung, daß er eigene Erfahrung über diese