

Analytische Untersuchungen

Bestimmung des Fluors in organischen Fluorverbindungen nach einer Lampenmethode.

Von Dr. G. CADENBACH,

Chemisches Institut der Universität Greifswald, Abtlg. für physik. Chemie.

(Eingeg. 13. Januar 1933.)

Bei der Fluorierung organischer Verbindungen mit freiem Fluor¹⁾ wurde ein schnelles und allgemein anwendbares Verfahren für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Fluors in den erhaltenen Produkten erforderlich. Versuche in dieser Richtung führten zu einer Bestimmungsmethode, die auf folgendem Grundgedanken beruht:

Die fluorhaltige Substanz wird in einem Wasserstoffstrom verdampft bzw. unter Zersetzung vergast. Das Gemisch von Wasserstoff mit den Dämpfen der organischen Substanz verbrennt unter einem Trichter. Mittels einer Wasserstrahlpumpe werden die Flammengase durch eine absorbierende Flüssigkeit gesaugt.

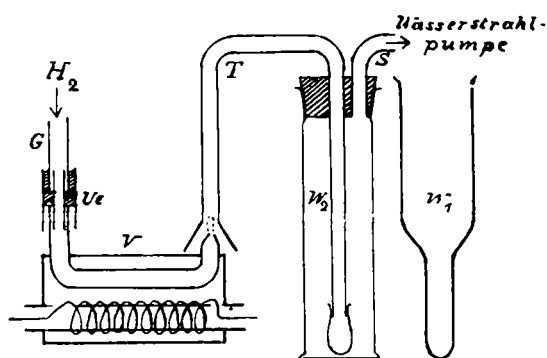


Abb. 1.

Die benutzte Anordnung ist in der Abb. 1 dargestellt.

In das Vergasungsröhrchen V aus Silberrohr von 9 mm lichter Weite und einer Länge von 16 cm zwischen den Schenkeln werden 0,3 bis 0,6 g der zu untersuchenden Substanz eingewogen. Die Verbindung mit dem Schlauch der Wasserstoffzuleitung wird durch ein Übergangsstück Ue aus Kupfer hergestellt. In das Übergangsstück ist mit Asbestwolle ein kurzes Glasrohr G eingedichtet, über welches der Gummischlauch geschoben wird. Der Schlauch kann nicht direkt über das silberne Vergasungsröhrchen geschoben werden, da dieses zuweilen stark erhitzt werden muß, um die vollständige Verdampfung bzw. Zersetzung der Substanz zu erreichen. Das Vergasungsröhrchen wird in einen Asbestkasten eingesetzt, über dessen Boden auf einem Porzellanrohr eine Heizdrahtspirale angebracht ist.

Qualitativer Nachweis des Fluors. Eine Waschflasche von der Form W₁ wird mit 5 cm³ des Reagens beschickt. Als solches dient für den Nachweis kleinster Mengen Fluor eine 5%ige Lanthanacetatlösung, für den Nachweis größerer Mengen eine stark essigsaure Lösung von Calciumacetat. Da beide Lösungen, besonders die des Calciumacetates, stark schäumen, wenn die durchgesaugten Flammengase HF enthalten, und zwar schon lange bevor ein Niederschlag erscheint, ist die Waschflasche W₁ in ihrem oberen Teil stark erweitert, um ein Übergehen von Waschflüssigkeit zu vermeiden.

Quantitative Bestimmung des Fluors. In einer Waschflasche der gewöhnlichen Form W₂ werden, je nach dem voraussichtlichen Fluorgehalt der Substanz und der angewandten Substanzmenge, 20 bis 30 cm³

einer $\frac{n}{s}$ Kalilauge vorgelegt. Durch Auffüllen mit Wasser wird die Standhöhe der Waschflüssigkeit auf etwa 16 cm gebracht. Über das silberne Einleitungsrohr T wird eine vielfach durchlochte Gummikappe geschoben. Hierdurch wird erreicht, daß die Verbrennungsgase in zahlreichen kleinen Blasen in der Waschflüssigkeit aufsteigen und ihren Fluorwasserstoff vollständig an die Waschflüssigkeit abgeben.

Hierauf werden das Einleitungsrohr T (lichte Weite 7 mm, Dm. des Trichters 60 mm) und das Saugrohr S, die beide durch einen Gummistopfen geführt sind, in die Waschflasche eingesetzt, nachdem das Saugrohr schon vorher mit einer laufenden Wasserstrahlpumpe verbunden wurde. Durch das Vergasungsröhrchen wird Wasserstoff in mäßigem Strome geleitet und der aus der Spitze des Röhrchens austretende, mit den Dämpfen der Substanz beladene Wasserstoff unter dem silbernen Trichter entzündet. Der Wasserstoffstrom, die Temperatur des Vergasungsröhrchens und die Sauggeschwindigkeit werden so geregelt, daß die Flamme rußfrei brennt. Ein Spiegel unterhalb des Trichters ermöglicht die Beobachtung der Flamme. Bei schwer flüchtigen Substanzen wird durch allmähliche Steigerung der Temperatur des Vergasungsröhrchens mittels der Heizdrahtspirale die Vergasung der Substanz bewirkt. Die Verbrennung ist beendet, wenn die Flamme ihre Leuchtkraft verloren hat.

Nach beendeter Verbrennung wird die Waschflasche in eine große Silberschale entleert. Über dieser werden auch der Einsatz sowie die Gummikappe von außen und innen quantitativ abgespritzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein wird bis zum Sieden erhitzt und alsdann mit $\frac{n}{s}$ Schwefelsäure schwach angesäuert. Unter dauerndem Sieden wird jetzt mit $\frac{n}{s}$ Kalilauge bis zu zarter Rosafärbung rasch zurücktitriert.

Im folgenden sind die analytischen Daten einiger Verbrennungen von Fluorbenzol mitgeteilt. Das Fluorbenzol wurde nach dem von G. Balz und G. Schiemann²⁾ beschriebenen Verfahren der trockenen Zersetzung der Diazoniumborfluoride hergestellt.

Verbrennung von Fluorbenzol. Fluorgehalt: 19,78%.

Fluorbenzol g	Verbrauch von $\frac{n}{s}$ KOH in ccm	gef. Fluor in g	gef. Fluor in %
0,4087	21,2	0,0806	19,72
0,2928	15,3	0,0581	19,84
0,3710	19,2	0,0730	19,68

Die Bestimmung des Fluorgehaltes einer schwerflüchtigen Substanz, die u. a. bei der Fluorierung von Benzol erhalten wurde, ergab nach der vorliegenden Methode 38,6%, nach der Kalkmethode in der Ausführungsweise von H. Meyer und A. Hub³⁾ 37,9%. Diese Substanz vergaste unter Zersetzung und Hinterlassung eines kohligten Rückstandes.

Die Reinigung des Röhrchens von Rückständen erfolgt durch mildes Ausglühen unter Durchsaugen von Luft.
[A. 3.]

¹⁾ Bisher nicht veröffentlichte Arbeiten, die gemeinsam mit K. Fredenhagen ausgeführt wurden.

²⁾ G. Balz u. G. Schiemann, Mitteilung I, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1186 [1927].

³⁾ Chem.-Ztg. 34, 816 [1910].