

gesuchten Verbindung bei diesem Vorgehen häufig so stark, daß die spezifische Aktivität des Bariumcarbonats jenseits exakter Meßbarkeit liegt. Selbst wenn man die gesuchte Verbindung in inaktiver Form dem Organ in erheblicher Menge zusetzt und diese Verbindung dann zusammen mit der aktiven isoliert, ist die resultierende Verdünnung des Kohlenstoffs weit geringer als diejenige bei der Veraschung des gesamten Organs.

Eine Besonderheit für biologische Versuche bildet die Möglichkeit der Messung des $^{14}\text{CO}_2$ in der Atemluft von Versuchstieren. Auch dabei ist bei der Versuchsplanung zu berücksichtigen, daß das ausgeatmete $^{14}\text{CO}_2$ durch das inaktive CO_2 der Atemluft so stark verdünnt werden kann, daß bei ungenügender spezifischer Aktivität des verabfolgten ^{14}C markierten Pharmakons die spezifische Aktivität der ausgeatmeten Gesamtkohlensäure jenseits der Meßbarkeit mit den üblichen Verstärkern liegen kann.

Die Versuchsanordnung richtet sich nach der Art der verwendeten Tiere. Kleine Versuchstiere wie Ratten und Mäuse bringt man in geschlossene Kammern, die mit CO_2 -freier Luft durchspült werden. Das austretende Gasgemisch wird durch ein Absorptionssystem mit NaOH geleitet, das in gewissen Zeitabständen gegen ein neues ausgewechselt wird. Größere Versuchstiere kann man in Narkose mit Hilfe einer Atempumpe künstlich beatmen, wobei die der Pumpe zugeleitete Einatemluft von CO_2 gereinigt werden muß, während die ausgeatmete Luft durch ein Absorptionssystem gesaugt wird.

Arbeiten mit radioaktivem Kohlenstoff sind durchschnittlich mit bedeutend größeren technischen Schwierigkeiten verbunden als solche mit anderen Isotopen. Die Schwierigkeiten beginnen bereits bei der Synthese der zu markierenden Verbindungen, die gegenüber den gebräuchlichen organischen Syntheseverfahren meist erhebliche Abweichungen notwendig macht, insbes. wenn die durch den möglichen Einbau von ^{14}C an verschiedenen Stellen einer organischen Molekel bedingte Isomerie ausgenutzt werden soll. Bezüglich näherer Einzelheiten der

Synthese und Meßverfahren für ^{14}C sei auf die einschlägige Literatur verwiesen^{9, 10)}.

Dosierung radioaktiver Isotopen im Tierversuch und Strahlenschäden

Die beim Zerfall radioaktiver Atomarten auftretende ionisierende Strahlung führt bei hinreichender Intensität im lebenden Gewebe zu schweren Zerstörungen. Man ist bei Tracer-Untersuchungen am Menschen sehr vorsichtig geworden und hat die früher üblichen Zahlen der Toleranzdosis erheblich reduziert. Die neue international festgesetzte Toleranzdosis beträgt 0,05 r/Tag. Unter der Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung über den ganzen Körper darf eine verabfolgte Isotopendosis beim Menschen nur eben so groß sein, daß die Strahlendosis an keiner Stelle des Körpers höher als 0,05 r/Tag liegt. Nach Angaben von Höhne und Künkel (Hamburg-Eppendorf) ergibt die Toleranzkonzentration der wichtigsten Isotope ausgedrückt in Mikrocurie pro kg Körpergewicht folgende Werte: ^{14}C 12,35; ^{24}Na 0,65; ^{32}P 1,15; ^{35}S 15; ^{42}K 0,94; ^{45}Ca 10,5; ^{55}Fe 132; ^{59}Fe 1,35; ^{60}Co 0,74; ^{64}Cu 7,6; ^{76}As 0,76; ^{77}As 4,2; ^{111}Ag 3,3; ^{131}I 2,25; ^{203}Hg 4,45. Diese Zahlen sollen beim Menschen möglichst unterschritten werden. Bei radioaktiven Tierversuchen können die für den Menschen festgesetzten Toleranzdosen je nach Versuchsdauer erheblich überschritten werden, ohne daß man zu befürchten braucht, daß die Versuchsergebnisse durch akute Strahlenschäden beeinflusst werden. Mit akuten Strahlenschäden ist im kurzfristigen Isotopenexperiment bei den für Tracer-Untersuchungen gebräuchlichen Dosierungen wohl kaum zu rechnen. Dagegen können Spätschäden bei den manchmal nötigen Dosierungen durchaus erwartet werden. Man sollte deshalb Tiere, die größere Isotopenmengen erhalten haben, nicht für weitere Untersuchungen verwenden. Eingeg. am 23. Juli 1952 [A 468]

⁹⁾ M. Calvin, Ch. Heidelberger, J. Reid, M. Tolbert u. P. F. Yenikowich: *Isotopic Carbon*, Verlag John Wiley and Sons Inc., New York [1949].

¹⁰⁾ H. Götte, diese Ztschr. 63, 89 [1951].

Analytisch-technische Untersuchungen

Fluor-Bestimmung mit Destillation als H_2SiF_6 unter Kreislaufführung des Wassers

Von Dipl.-Chem. G. PIETZKA und Priv.-Doz. Dr. P. EHRLICH

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der T. H. Hannover und Hauptlaboratorium der Riedel-de Haën A.-G., Seelze

Für die Analyse des Fluors wurde eine Apparatur entwickelt, in der das zur Abdestillation des H_2SiF_6 erforderliche Wasser im Kreislauf geführt wird; damit ist mit einfachen Mitteln das Problem der unbeaufsichtigten Destillation gelöst. Die anschließende maßanalytische Bestimmung des Fluors nach Fällung als Bleibromofluorid ist unter Benutzung einer neu ausgearbeiteten Schnellmethode in 10–15 min möglich.

Für die analytische Bestimmung des Fluors ist eine große Anzahl von Verfahren beschrieben, bei denen die Schwierigkeiten noch nicht überwunden sind.

Im Kapitel I beschreiben wir eine Verbesserung des Destillationsverfahrens. Dessen Anwendungsbereich und maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Fluors im Destillat werden im Kapitel II besprochen. Im Kapitel III wird schließlich gezeigt, wie die „Bleibromofluorid“-Methode¹⁾, die viel Zeit erfordert, mit nicht ganz so großer Genauigkeit schnell ausgeführt werden kann.

¹⁾ P. Ehrlich u. G. Pietzka, Z. analyt. Chem. 133, 84 [1951].

I. Kreislaufdestillation

In schwierigeren Fällen gilt heute als genauestes und am vielseitigsten anwendbares Verfahren zur Fluor-Bestimmung die Methode nach Willard und Winter²⁾. Danach wird das Fluor bei Gegenwart von Kieselsäure aus stark saurer Lösung als H_2SiF_6 abdestilliert und kann dann in der Vorlage auf verschiedene Weise maßanalytisch bestimmt werden. Ein Nachteil dieses sonst sehr eleganten Verfahrens ist darin zu sehen, daß die Destillation, die bis

²⁾ H. H. Willard u. O. B. Winter, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 7 [1933].

zu 2 h dauern kann, einer ständigen Überwachung bedarf, da durch Regelung der Wasserzugabe eine bestimmte Säurekonzentration eingehalten werden muß. Es ist erklärlich, daß deshalb im Laufe der Jahre von den verschiedensten Seiten³⁾ apparative Verbesserungen dieser Methode vorgeschlagen werden. Wesentlich waren die folgenden:

1) Die Wasserzugabe erfolgt in Dampfform. Man benötigt dann zwar zusätzlich einen besonderen Dampferwickler; das lästige Stoßen im Destillationskolben wird jedoch verhindert. Auch ist die Regulierung der Wasserzugabe in Form von Dampf wesentlich einfacher. Mit großem apparativem Aufwand kann diese durch ein Kontaktthermometer in der Siedeflüssigkeit automatisch gesteuert werden, so daß die Destillation keiner Beobachtung bedarf.

2) Die Temperaturkonstanz bei der Destillation wird durch Heizkästen oder Flüssigkeitsbäder erzielt, die unter Verwendung eines Spannungsreglers elektrisch beheizt werden. Besser ist der Vorschlag, in einem Mantelgefäß eine Flüssigkeit wie z. B. $C_2H_2Cl_4$ ($K_p = 146^\circ C$) am Rückfluß sieden zu lassen.

Durch das Prinzip, das Wasser im Kreislauf zu führen, glauben wir, das Problem der unbeaufsichtigten Destillation mit wesentlich einfacheren Mitteln gelöst zu haben.

Beschreibung des Verfahrens

In Bild 1 ist die Apparatur gegeben. Sie besteht aus zwei durch Schliff verbundenen Teilen, dem von einem Heizmantelgefäß A umgebenen Destillationskolben B mit angeschmolzenem Schlangenkühler G und der am Dampfeinleitungsrohr N mit Federn befestigten Vorlage K mit Überlaufbecher H. Das in der Probe enthaltene Fluor wird in stark saurer Lösung zu H_2SiF_6 umgesetzt und mit über-

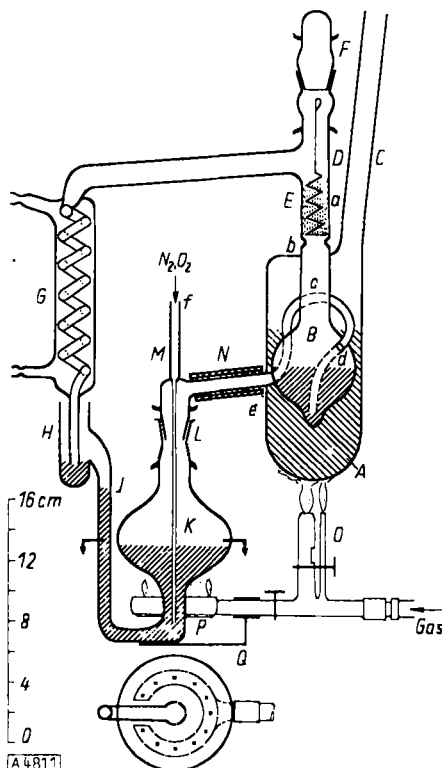


Bild 1
Apparatur zur H_2SiF_6 -Destillation unter Kreislaufführung des Wassers

³⁾ Vgl. R. Klement, „Fluor“ in dem von W. Fresenius u. G. Jander herausgeg. Handb. d. Analyt. Chem., Teil III, Bd. 7a a, Springer-Verlag, Berlin 1950, S. 179ff.

schüssigem Wasserdampf abdestilliert. Das Kondensat gelangt in den Überlaufbecher, von dort in die Vorlage, die zur Neutralisation mit einer Na_2SiO_3 -Lösung beschickt ist. Durch Erhitzen mit einem Ringbrenner P wird der Wasserdampf in den Destillationskolben zurückgeführt; ein bei f eingeleiteter schwacher Gasstrom verhindert das Stoßen.

Einzelheiten der Apparatur

Wegen der schwierigen Durchführungen des Dampfeinleitungsrohres N bei d und e ist das Destillationsgefäß B von etwa 70 ml Inhalt gefertigt; die Vorlage besteht aus Jenaer Glas. Um Verspannungen zu vermeiden, wird das Gerät nur bei a durch eine Klammer gehalten und die Vorlage durch eine am Ringbrenner P befestigte Vorrichtung Q von unten locker unterstützt.

Das herzförmige Destillationsgefäß B von etwa 70 ml Inhalt ist halb hoch mit der zu destillierenden Flüssigkeit gefüllt. Das Dampfeinleitungsrohr N ragt fast bis auf den Boden.

Der Destillationskolben wird umgeben vom Heizmantelgefäß A, das etwa zu zwei Drittel mit Siedeflüssigkeit beschickt wird. Für Destillationen aus schwefelsaurer Lösung wird Anisol ($K_p = 154^\circ C$), aus phosphorsaurer Lösung Isoamyläther ($K_p = 172^\circ C$) benutzt; auch können geeignete Petroleumfraktionen verwendet werden. Für das Rückflußrohr C genügt Luftkühlung, da die Flüssigkeiten nur mit einer Sparflamme schwach im Sieden gehalten werden. Soll aus überchlorsaurer Lösung destilliert werden, so wären als gefahrlose Siedeflüssigkeit perfluorierte oder Fluor-reiche Kohlenstoff-Verbindungen wie z. B. $C_{10}F_{18}$ oder $C_3Cl_5F_3$ zu erwägen.

Das Einfüllrohr D ist mit einem Schliffstopfen F versehen. Gummistopfen sind zu vermeiden, da sie porös werden und dann Fluor absorbieren. Der Schliff wird mit konz. Schwefelsäure oder sirupöser Phosphorsäure geschmiert. Um den toten Raum klein zu halten, zweigt das Ableitungsrohr zum Kühler möglichst dicht unterhalb des Stopfens ab. Eine Einschnürung bei b hält eine Silberdrahtspirale E, die ganz nach den Erfordernissen der Destillation locker mit Silberwolle gestopft wird. Sie dient als Spritzenfänger und hat darüber hinaus vor Glaswolle den Vorzug, daß bei der guten Leitfähigkeit des Metalles die in Dampfform übergehenden Spuren von Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure in der längeren Kondensationszone weitgehend ausgewaschen werden. Dadurch erübrigt sich in den meisten Fällen eine Wiederholung der Destillation, die sonst immer für die sich anschließende maßanalytische Bestimmung mit Thoriumnitrat notwendig war.

Eine völlige Kondensation des Dampfes wird schon in den ersten von den sechs Windungen des Schlangenkühlers G erreicht. Das 40 cm lange Kühlerrohr muß mindestens 5 mm lichte Weite haben. Ferner ist darauf zu achten, daß das Rohr beim Eintritt in den Kühler kugelförmig erweitert ist.

Das Kondensat wird in dem Überlaufbecher H aufgefangen; er faßt nur 2 ml. Der Ablauf des Kühlers soll 1 mm unter dem durch den Überlauf gegebenen Flüssigkeitspiegel im Becher reichen.

Das Steigrohr I muß mindestens 12 cm lang sein, da schon bei der normalen Destillation die Stauung in den Leitungen einer Flüssigkeitssäule von 10 cm entspricht. Der in die Vorlage führende Teil des Rohres ist schwach geneigt bzw. wird zylindrisch erweitert, damit sich vorirrende Gasbläschen in die Vorlage zurückkehren.

Die hohen Destillationsgeschwindigkeiten bis zu 5,5 ml Flüssigkeit/min sind nur dann zu erreichen, wenn die Vorlage K die angegebenen Pilzform hat. Ein durch Rohr M (1 mm lichte Weite) eingeleiteter schwacher Gasstrom (N_2 , O_2) gewährleistet gleichmäßiges Sieden.

Bei dem Dampfeinleitungsrohr N ist darauf zu achten, daß es vom höchsten Punkt c bis zum Schliff L gleichsinnig abfällt. Denn es darf sich bei e kein kondensiertes Wasser ansammeln, das innerhalb des Heizmantels dann plötzlich verdampft und den ruhigen Verlauf der Destillation empfindlich stört. Bei einer lichten Weite vom mindestens 4 mm wird das Rohr im weiten Bogen durch den Heizmantel geführt. Der Teil des Rohres zwischen Schliff und Heizmantel ist durch einen übergeschobenen Gummischlauch wärmeisoliert. Dieser schützt ferner die thermisch empfindlichste Stelle der Apparatur, nämlich die Durchföhrung bei e. Mechanisch ist diese so stabil, daß das Dampfeinleitungsrohr die am Schliff L (DIN 14,5) mit Federn befestigte Vorlage ohne weiteres halten kann.

Heizmantelgefäß und Vorlage werden mit den Gasbrennern O und P direkt beheizt. Die Vorlage mit einem Aluminiumblock zu erwärmen, ist für das Erreichen hoher Destillationsgeschwindigkeiten nicht günstig. Sehr gute Erfahrungen haben wir dagegen

mit einem geschlitzten Ringbrenner P gemacht, der die Vorlage schnell anheizt und eine hohe, gleichmäßige Umlaufgeschwindigkeit des Wassers zu erhalten gestattet. Diese ist allein von dem Erhitzen der Vorlage abhängig, da die Temperatur im Destillationskolben durch die Wahl der Siedeflüssigkeit als konstant gegeben ist.

Die Vorlage wird überdies durch eine Unterstützungsvorrichtung Q gehalten; sie besteht aus einem mit Asbestpapier ausgelegten, wannenförmigen Blech, das mit einer Stange an den Brenner angelötet ist.

Verlauf einer Destillation

Nach Zugabe von wenig Glasgriß wird der Destillationskolben mit der zu untersuchenden Probe beschickt. Bei Fluor-Mengen bis zu 5 mg werden 20–25 ml 85–90proz. H_2PO_4 ($d = 1,69$) oder 20–25 ml halbkonzentrierte H_2SO_4 ($d = 1,56$) hinzugegeben. Ist die Fluor-Menge größer, so muß vermieden werden, daß zu Beginn der Destillation die H_2SiF_6 -Konzentration im übergehenden Dampf zu hoch wird. In diesem Falle werden (je nach Fluor-Menge) bis zu 25 ml Wasser hinzugefügt. Zu Beginn enthält der Kolben dann ein im Vergleich zu dem späteren Gleichgewichtszustand größeres Volumen an Flüssigkeit, d. h. die Säurekonzentration in der Lösung ist anfangs niedriger, als sie sein soll. Bevor die Heizbadflüssigkeit zum Sieden kommt, werden daher beim allmählichen Einengen der Säure die ersten H_2SiF_6 -reichen Anteile langsam übergehen.

In dem Überlaufbecher und in der Vorlage befinden sich etwa 35–40 ml Wasser abzüglich der Menge, die evtl. in den Destillationskolben hinzugegeben werden mußte. In beide Gefäße werden für eine zu erwartende Menge von 10 mg Fluor etwa je 3 Tropfen einer 5 n Na_2SiO_3 -Lösung zugefügt. Das ist etwa das Dreifache der zur Neutralisation erforderlichen Menge an Alkali. Es ist wichtig, die Vorlage nicht mit NaOH-Lösung zu beschicken, da die siedende Flüssigkeit sonst mit der Zeit das Glas angreift. Dabei könnte sich in geringer Menge an der Wandung haftendes CaF_2 bilden, was Minusfehler zur Folge hat.

Beim Ansetzen (sowie beim Abnehmen) der Vorlage befeuchtet man den Schliff mit Wasser. Während ein ganz schwacher Gasstrom (N_2 , O_2) durch die Vorlage perlt, wird die Heizbadflüssigkeit in 2–3 min mit großer Flamme zum Sieden erhitzt und von da ab mit der Sparflamme im Sieden gehalten. Man zündet dann den Ringbrenner an; dieser ist auf Grund von Probelaufen auf eine ganz bestimmte Flammenhöhe so eingestellt, daß mit einer Umlaufgeschwindigkeit des Wassers von z. B. 4 ml/min gearbeitet wird. Ist die Säure im Destillationskolben stärker verdünnt worden, so muß mit dem Erhitzen etwa 2–3 min gewartet werden, bis der in der Vorlage ansteigende Flüssigkeitsspiegel ein Anheizen zuläßt. Nunmehr kann die Destillation aus der ~ 85 proz. H_2PO_4 bei 172 °C oder aus der ~ 65 proz. H_2SO_4 bei 154 °C unbeaufsichtigt weiterlaufen. Die Flüssigkeit im Überlaufbecher verarmt dabei allmählich immer mehr an Alkali, bis schließlich die Gelbfärbung (helle Rotfärbung) von wiederholt tropfenweise zugesetztem Bromphenolblau (Dimethylgelb) das Vorhandensein geringer Mengen von freier H_2SiF_6 anzeigt. Ändert sich die Farbe dann wieder nach Grün (Gelbrot), so kann die Destillation nach 5 min abgebrochen werden, da alles H_2SiF_6 übergegangen ist. Vor dem Abnehmen der Vorlage wird zum Ausspülen des Kühlers (als Sicherheitsmaßnahme) das Kühlwasser für kurze Zeit abgestellt, bis die Kondensationszone des Dampfes die letzte Windung erreicht hat.

Infolge der hohen Umlaufgeschwindigkeit des Wassers ist die Destillation in 20–40 min, in Gegenwart von Al, Ti, Zr und anderen Fluorokomplexbildnern entsprechend später beendet. Zur Abkürzung der Destillationsdauer ist es in solchen Fällen ratsam, bei höherer Temperatur mit Dekalin als Siedeflüssigkeit ($K_p = 188$ °C) aus phosphorsauren Lösungen zu destillieren; man muß dabei in Kauf nehmen, daß etwas größere Mengen an Phosphorsäure mit übergehen.

Die maßanalytische Bestimmung des Fluors kann in der Vorlage vorgenommen werden; zweckmäßiger wird die Flüssigkeit in ein anderes Gefäß übergeführt.

Reinigung des Gerätes

Durch Zugabe von Wasser wird der Flüssigkeitsspiegel im Destillationskolben etwas über die höchste Stelle c des Dampfleitungsrohres gebracht. Der Inhalt fließt nun auf Grund der Heberwirkung vollständig in ein bereitgestelltes Becherglas ab, das sich unterhalb des Schliffkernes an Stelle der abgenommenen Vorlage befindet. 3–4-malige Wiederholung der Ausspülung genügt zur Reinigung. Der Glasgriß verbleibt im Kolben.

Analysenergebnisse

Mit den in der folgenden Tabelle gegebenen Analysenzahlen soll nur gezeigt werden, daß die schnell und mit einfachen Mitteln ausführbare Destillation älteren Verfahren ebenbürtig ist. Es wurde aus schwefelsaurer Lösung bei 154 °C destilliert; anschließend wurde Fluor maßanalytisch nach Fällung als Bleibromofluorid¹⁾ bestimmt.

	Dauer in min	ml/min	gegeben mg F	gefunden mg F	Δ in %
I Reine NaF-Lösung	30–35	4	22,05	22,02	– 0,1
				22,09	+ 0,2
	15–20	4	2,21	21,98	– 0,3
				2,19	– 0,9
				2,18	– 1,4
II Bei Anwesenheit von Aluminium-Ionen	35–40	4	22,05	22,0	– 0,2
				22,0	– 0,2
	40–50	4	22,05	22,0	– 0,2
				21,8	– 1,1
III Bei Anwesenheit von Titan-Ionen	35–40	4	22,05	22,0	– 0,2
				21,9	– 0,7
	40–45	4	22,05	22,1	+ 0,2
				21,9	– 0,7
				21,9	– 0,7
	45–55	4	22,05	22,2	+ 0,7
				21,9	– 0,7
				21,8	– 1,1

Tabelle 1
Analysenwerte der Kreislaufdestillation

Wie die Analysenergebnisse zeigen, werden im Durchschnitt etwas zu geringe Werte gefunden; größere Mengen von Aluminium und Titan stören nur wenig. Durch Verwendung eines empirischen Faktors wie bei der Thoriumnitrat-Titration könnte auch dieser kleine Fehler eliminiert werden.

Nicht aufgeführt sind in der Tabelle Analysenwerte von Al–F- und Ti–F-Gemischen aus Versuchsreihen, in denen aus phosphorsaurer Lösung bei höherer Temperatur ($T = 172$ °C) und variabler Umlaufgeschwindigkeit destilliert wurde. Durch die Temperaturerhöhung werden die Destillationszeiten um 10–15 % verkürzt. Die Dauer einer Destillation ist ferner umgekehrt proportional zur Destillationsgeschwindigkeit. Im übrigen können wir die Literaturangaben bestätigen, daß die Wahl der Säure unwichtig ist. Entscheidend ist nur die Destillationstemperatur. So wurden bei einer gegebenen AlF_3 -Lösung mit 18 mg F in 200 ml Destillat unabhängig von der Art der Säure wiedergefunden: Bei 135 °C 92 %, bei 165 °C 97 % und bei 200 °C 100 %⁴⁾.

Vorzüge der neuen Kreislaufdestillation

1) Die Glas-Apparatur besteht aus zwei durch Schliff verbundenen Teilen; sie wird nur an einer Stelle gehalten.

2) Trotz der Kleinheit der Kolben kann durch günstige Form die hohe Umlaufgeschwindigkeit des Wassers von 5,5 ml/min erzielt werden. Dabei wird die Flüssigkeit durch den Dampfstrom so durchgewirbelt, daß H_2SiF_6 schnell übergeht. Nur in Ausnahmefällen, z. B. bei Anwesenheit typischer Fluorokomplexbildner wie Be, Al, Ti und Zr oder gelartiger Kieselsäure wird es nötig sein, mit dem maximalen Wert zu arbeiten. In der Regel wird mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min destilliert. Dies entspricht den Literaturangaben.

Der mögliche Effekt, daß Fluor aus der Vorlage wieder in den Destillationskolben gelangen könnte, liegt, wie sorgfältige Untersuchungen ergaben, selbst bei maximaler Umlaufgeschwindigkeit im Bereich der analytischen Meßfehler. So konnte z. B. bei ganz ungünstigen Versuchsbedingungen (2-stündiges Erhitzen, d. h.

⁴⁾ S. Lacrotte u. M. Labalade, *Analyt. Chim. Acta* 4, 68 [1950].

2–3-fache Destillationsdauer und 100 mg F in 35 ml Lösung, d. h. 3–20-fache Fluor-Konzentration in der Vorlage) im getrennt aufgefangenen Destillat nur 25 γ F nachgewiesen werden. Dabei muß bedacht werden, daß diese Fluor-Menge bei einer normalen Destillation im Kreislauf verbleibt und sich im Destillationskolben nur ein geringfügiger Anteil finden würde.

3) Nachdem die Heizflüssigkeit zum Sieden gekommen ist und nach weiteren 3–4 min die Vorlage erhitzt worden ist, läuft die Destillation unbeaufsichtigt, da sich das Gleichgewicht des Wasserkreislaufes durch die vorgegebenen Temperaturen im Kolben und in der Vorlage von selbst einstellt. Umlaufbestimmend ist die Wärmemenge, die der Vorlage zugeführt wird.

4) Zum Erhitzen werden nur zwei einregulierte Gasbrenner benötigt.

5) Bei der Destillation im Dampf mitgehende Spuren von Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure werden in der 4 cm hohen Schicht Silberwolle weitgehend ausgewaschen.

Über den Wirkungsgrad bei einer normalen Destillation aus H_2SO_4 -saurer Lösung ($T = 154^\circ C$) unterrichtet Tabelle 2.

Höhe der Silber-Wollschicht	Destillationsdauer bei 4 ml/min	maximal im Destillat gefundene Menge an H_2SO_4
4 cm	15–20 min	$\sim 5 \gamma$
	30–35 min	$\sim 10 \gamma$
1 cm	15–20 min	$\sim 10 \gamma$
	30–35 min	$\sim 20 \gamma$
— cm	15–20 min	$\sim 50 \gamma$
	30–35 min	$\sim 100 \gamma$

Tabelle 2
Wirkungsgrad der Silberwolle bei der Destillation

Erfolgt die anschließende maßanalytische Bestimmung nach der gegen Schwefel- bzw. Phosphorsäure unempfindlichen PbBrF-Methode, so kann auf die Silberwolle verzichtet werden. Bei sonst gleichen Bedingungen ist die Umlaufgeschwindigkeit des Wassers dann um 10 % höher, da wegen des geringeren Stauens die Vorlage stärker erhitzt werden kann.

6) Durch Zugabe von Indikator in den Überlaufbecher kann man den Endpunkt der Destillation festlegen.

7) Entsprechend der Menge an Flüssigkeit im Destillationskolben wird immer etwas Fluor zurückbleiben; diese Fehlermöglichkeit, die nur bei sehr kleinen Fluor-Mengen eine Rolle spielt, wird durch das kleine Volumen der zu destillierenden Flüssigkeit niedrig gehalten.

8) Für eine sich anschließende maßanalytische Bestimmung des Fluors braucht das Destillat nicht eingengt zu werden; in ungünstigen Fällen waren bei älteren Verfahren bis zu 400 ml Flüssigkeit auf dem Wasserbad einzudampfen.

II. Allgemeine Erfahrungen bei der Fluor-Analyse

Wir möchten hier einiges über den Anwendungsbereich der Destillation und die anschließende Titration sagen. Nicht besprochen wird dagegen die kolorimetrische Bestimmung⁶⁾, die wohl bei kleineren Fluor-Mengen ($< 200 \gamma$) mehr zu empfehlen ist.

Abtrennung durch Destillation

Die H_2SiF_6 -Destillation ist — von Sonderfällen abgesehen — das Standardverfahren in der Fluoranalyse. Mit der oben beschriebenen Apparatur dürften alle Beanstandungen wegfallen.

⁶⁾ Wegen der kolorimetrischen Bestimmung kleiner Fluor-Mengen vgl. als neuere Arbeit z. B. E. Ebertus u. W. Kowalski, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwes. 5, 131 [1952]; im übrigen vgl. R. Klement, Handb. f. analyt. Chem., Bd. 7a a, S. 190, 212, 217 u. 218.

In besonders ungünstigen Fällen, wie bei der Analyse von ZrF_4 oder geglühtem AlF_3 , muß die Substanz vor der Destillation in einer Sodaschmelze aufgeschlossen werden.

Werden organische Fluor-Verbindungen nicht in der Nickelbombe⁷⁾, sondern, was weniger Aufwand erfordert, einfach in abgeschmolzenen Glasröhrchen (8 mm \varnothing , 2 mm Wandstärke, 100 mm lang) mit metallischem Kalium zur Reaktion gebracht, so muß die Probe wegen Bildung von CaF_2 (aus dem Glas!) destilliert werden.

Auch bei Verwendung der Nickelbombe ist eine Destillation ratsam, da wegen der Adsorption von löslichen und schwer löslichen Fluoriden an der äußerst fein verteilten Kohle bei Filtration Verluste eintreten können.

Nach Zersetzung des überschüssigen Kaliums mit Methanol wird dieses nach Versetzen mit etwas Wasser abgedampft; die wäßrige Lösung wird mit den Kohleteilchen in das Destillationsgefäß gespült.

Je höher die Destillationstemperatur sein kann, um so eher können selbst bei Anwesenheit von Be, Al, Ti, Zr u. a. mit den Verfahren von Willard und Winter⁸⁾ richtige Fluor-Werte erhalten werden. So läßt sich z. B. das Fluor in Aluminiumfluorid aus phosphorsaurer Lösung bei 188° quantitativ abdestillieren. Der Nachteil der Phosphorsäure ist, daß selbst bei Verwendung einer Silberwollschicht von 4 cm 10–30 γ H_3PO_4 im 200 ml Destillat mit übergehen. Bei der Titration mit Thoriumnitrat entspricht das einem Mehrverbrauch und damit einem Pluswert von 6–18 γ Fluor. Entweder muß ein zweites Mal destilliert werden, oder das Fluor wird über das PbBrF bestimmt, wobei mitfallendes Bleiphosphat nicht stört.

In der Verwendung von Überchlorsäure bei der Destillation sehen wir keinen maßgeblichen Vorteil mehr. Bei Verwendung von Silberwolle ist Schwefelsäure genau so gut. Wenn mit Anisol als Siedeflüssigkeit gearbeitet wird, gehen nur etwa 15 γ H_2SO_4 in 200 ml Destillat mit über. Diese geringe Menge stört die Thoriumnitrat-Titration praktisch nicht.

Maßanalytische Bestimmung

1) Titration mit Thoriumnitrat unter Verwendung des Alizarinfarblackes als Indikator⁷⁾. Fluor wird bei Mengen von etwa 200 γ aufwärts wohl immer maßanalytisch bestimmt. Von den direkten Verfahren ist zweifellos die Titration mit Thoriumnitrat die wichtigste. Sehr günstig hat sich nach unseren Erfahrungen ein Zusatz von etwas Stärkelösung vor der Titration erwiesen, da dann das entstehende ThF_4 nicht ausflockt und der Farbumschlag schärfer zu erkennen ist.

Bei Mengen bis zu 2 mg Fluor dürfte es keine Methode geben, die bessere Werte liefert. Voraussetzung ist allerdings, daß in der Titrationsflüssigkeit keine Phosphorsäure oder größere Mengen an Schwefelsäure vorhanden sind. Im letzteren Falle oder bei größeren Fluor-Mengen ist die Thoriumnitrat-Titration nur als Schnellmethode zu verwenden. Es ist ferner störend, daß die ausgearbeiteten Titrationsvorschriften nur für bestimmte Fluor-Mengen gelten. Für den Bereich von 0,2–2 mg arbeiten wir wie folgt:

Arbeitsvorschrift:

35–40 ml Destillat werden mit n/10 HCl oder n/10 HNO_3 auf den Farbumschlag von alizarinsulfonsaurem Natrium (5 Tropfen einer 0,1proz. Lösung) von Rot nach Gelb ($pH = 3,5-4$) neutralisiert. 10 ml 2proz. Stärkelösung und 5 ml Pufferlösung (24 ml 1 n $CH_3COOH + 1$ ml 1 n Na-Acetat) werden hinzugegeben. — Die Essigsäure hat zwar eine nicht so gute Pufferungskapazität wie die meist empfohlene Monochoressigsäure, doch ist die mit Essigsäure angesetzte Pufferlösung dafür haltbar. — Die auf insgesamt

⁷⁾ B. Wurzschnitt u. W. Zimmermann, „Die Metallbombe als Hilfsmittel in der Elementaranalyse“, Fortschr. d. chem. Forsch., Springer-Verlag Berlin, 1, 485 [1950]; vgl. auch R. Belcher u. J. C. Tallow, Analyst 76, 593 [1951].

⁸⁾ Außer der bei R. Klement im Handb. f. analyt. Chem. im Band VIIa a auf S. 201 ff. gegebenen Literatur vgl. z. B. S. Gericke u. B. Kurmies, Z. analyt. Chem. 132, 335 [1951] sowie Anm. ⁴⁾.

50 ml aufgefüllte Lösung wird mit $\sim n/100$ Thoriumnitrat titriert. Sie wird gegen eine Na_2SiF_6 -Lösung eingestellt, die durch Destillation (nach Willard und Winter) von geschmolzenem Natriumfluorid als Urtiter gewonnen wird. Um einen subjektiven Farbton im Umschlagsgebiet des Indikators festzulegen, wird eine Mischlösung aus CoSO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als Vergleichsstandard für den Äquivalenzpunkt verwandt. Autitrierte Lösungen zu benutzen, ist nicht angebracht, da allmählich ausflockendes Thoriumfluorid den Farbvergleich stört.

2) Argentometrische Bestimmung des Broms nach Fällung als Bleibromofluorid¹⁾. Bei Mengen von mehr als 2 mg Fluor und in den Sonderfällen, in denen Phosphorsäure oder größere Mengen an Schwefelsäure mit überdestilliert sind, ist die argentometrische Bestimmung des Broms nach Fällung als Bleibromofluorid mehr zu empfehlen. Es muß dann zwar eine Zwischenfällung in Kauf genommen werden, die so erhaltenen Werte sind aber genauer. Mit ausfallendes Bleiphosphat oder -sulfat stören nicht, weil dadurch das hier interessierende Br:F-Verhältnis in der PbBrF -Fällung nicht geändert wird.

Wir haben um so mehr Grund, diese Methode zu empfehlen, weil es uns inzwischen gelungen ist, eine in 10–15 min ausführbare Schnellmethode mit $\pm 0,5\%$ Fehlerbreite (bei Fluor-Mengen von 20 mg) auszuarbeiten, bei der die Wartezeit von 5 Stunden nach der Fällung wegfällt.

III. „Bleibromofluorid“-Schnellmethode

Bei der oben erwähnten, ursprünglich ausgearbeiteten Methode war eine Wartezeit notwendig, weil in dem dort empfohlenen p_{H} -Bereich von 3,0–3,4 der warm gefällte Niederschlag etwas zur Übersättigung neigt. Bei dem jetzt angewandten p_{H} -Bereich von 3,5–3,7 treten bei Zimmertemperatur diese Übersättigungserscheinungen kaum mehr auf; dafür besteht die Gefahr, daß mit der Zeit (im Laufe von Stunden) das basische Salz Pb(OH)Br nachträglich sich bilden kann. Außerdem fällt in der Kälte in diesem p_{H} -Bereich bei Gegenwart von überschüssigem Bromid ein geringfügig mit PbBr_2 verunreinigtes PbBrF aus. Die beiden zuletzt angeführten Erscheinungen bedingen an sich eine leichte Erhöhung der Analysenwerte. Sie werden praktisch einmal dadurch ausgeschaltet, daß zunächst mit unzureichender Bromid-Zugabe die Hauptmenge des PbBrF in stöchiometrischer Zusammensetzung gefällt wird und erst danach durch allmählichen weiteren Zusatz von KBr im Überschuß die Fällung vervollständigt wird. Zum anderen vermeidet man durch sofortiges Abfiltrieren, daß Pb(OH)Br nachfällt. Der im folgenden gegebenen Vorschrift liegen diese Überlegungen zugrunde, die sich aus den Ergebnissen der früheren Arbeit ableiten.

Wie bei der genauen Bestimmungsmethode ist eine Abstimmung der Zugabe von Reagentien auf die Menge des zu erwartenden Fluors auch hier sehr zu empfehlen. Als Richtzahlen kann man die Angaben der folgenden Tabelle benutzen; diese zur Fällung benötigten Lösungen müssen bei Berücksichtigung des oben Gesagten getrennt (erst a, dann c + d, zuletzt b) hinzugegeben werden.

Blei- und Brom-Ionen, benötigt- PbBr_2 als Überschuß für je 10 ml
ten zur Fällung für je 10 mg F. Flüssigkeitsvolumen

0,65 ml 0,8n KBr -Lsg. (a) 0,50 ml 0,8n KBr -Lsg. (b)
0,65 ml 1,6n $\text{Pb(NO}_3)_2$ -Lsg. (c) 0,25 ml 1,6n $\text{Pb(NO}_3)_2$ -Lsg. (d)

Tabelle 3

Ermittlung des günstigsten Überschusses an Fällungsmittel bei annähernd bekanntem Fluor-Gehalt

Arbeitsvorschrift bei 20 mg Fluor.

Erforderliche Lösungen: 0,8n KBr ; 1,6n $\text{Pb(NO}_3)_2$; 1n HNO_3 ; n/20 AgNO_3 ; n/20 NH_4SCN ; 15proz. Na-acetat-Lösung; 0,1proz. wäBr. Lösung v. Bromphenolblau; gesättigte PbBrF -Lösung.

Das abgekühlte Destillat von knapp 50 ml wird mit 1n Salpetersäure so lange versetzt, bis Bromphenolblau nach Gelbgrün ($p_{\text{H}} = 3,2\text{--}3,4$) umschlägt.

Von jetzt ab muß bis zum Abfiltrieren des Niederschlages ständig gerührt werden. Bei 20 mg Fluor fügt man 1,3 ml 0,8n KBr -Lösung (a) und danach tropfenweise 2,5 ml 1,6n $\text{Pb(NO}_3)_2$ -Lösung (c + d) hinzu. Dabei fällt PbBrF in groben, stark lichtbrechenden Kristallen aus, die sich leicht absetzen. Nach 1 min werden weitere 2,5 ml 0,8n KBr -Lösung (b) tropfenweise hinzugesetzt. Durch das ausgefallene Bromofluorid hat sich der p_{H} -Wert erniedrigt. Nach einer weiteren Minute wird deshalb zur Vervollständigung der Fällung tropfenweise 15proz. Na-acetat-Lösung hinzugesetzt, bis der p_{H} -Wert von 3,5–3,7, angezeigt durch den Indikatorumschlag von Gelb nach Grün (im Kunstlicht rötlich durchscheinend), erreicht ist. Vor dem Abfiltrieren muß noch 3 min gewartet werden. Während dieser Zeit kann man meist beobachten, daß die Indikatorfarbe langsam gelblicher wird, was eine weitere Zugabe von Na-acetat-Lösung erfordert.

Der Niederschlag wird durch einen Glasfildertiegel G 3 filtriert. Das Becherglas wird einmal mit wenig Wasser (2–3 ml) und darauf dreimal mit gesättigter PbBrF -Lösung (zusammen ~ 12 ml) ausgespült. Dabei ist es nicht nötig, den Niederschlag vollständig in den Tiegel zu überführen, da die anschließende Titration in dem gleichen Becherglas ausgeführt wird. Hierzu bringt man den Tiegel in das Becherglas, gibt bis zur Höhe des oberen Tiegellandes Wasser hinzu und versetzt mit einer überschüssigen Menge eingestellter n/20 AgNO_3 -Lösung.

Nach Zugabe von 4 ml halbkonzentrierter Salpetersäure wird gut im Tiegel gerührt, wobei das PbBrF unter gleichzeitiger Bildung von AgBr sich löst. Ohne daß der AgBr -Niederschlag abfiltriert werden muß, kann mit n/20 NH_4SCN -Lösung nach Volhard zurücktitriert werden. Der Verbrauch von 1 ml n/20 AgNO_3 -Lösung entspricht 0,95 mg Fluor.

Analysenergebnisse

In Tabelle 4 sind unter I Analysenwerte der Schnellmethode allein und unter II solche nach vorhergehender Destillation aus schwefelsaurer Lösung (normale Bedingungen) gegeben.

Gegeben mg F'	I gefunden ohne Destillation		II gefunden nach vorhergehender Destillation	
	mg F	Δ in %	mg F	Δ in %
20,40	20,4	± 0	20,4	± 0
	20,3	– 0,5	20,5	+ 0,5
	20,6	+ 1	20,2	– 1
	20,4	± 0	20,6	+ 1
	20,5	+ 0,5	20,4	± 0
	20,3	– 0,5	20,3	– 0,5
	20,4	± 0	20,1	– 1,5
			20,3	– 0,5
(in Gegenwart von Borsäure B:F = 1:3)	20,5	+ 0,5		
	20,4	± 0		
10,20	10,21	+ 0,1		
	10,28	+ 0,8		
	10,09	– 1,1		
	10,16	– 0,4		
5,10			5,02	– 1,6
			4,99	– 2,2
			5,05	– 1,0
1,02			0,91	– 11
			0,96	– 6

Tabelle 4

Analysenwerte der PbBrF -Schnellmethode

Wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, betragen die Abweichungen bei 20 mg Fluor bei der Schnellmethode allein $\pm 0,5\%$; nach vorhergehender Destillation streuen die Werte mehr (+ 0,5 bis – 1,5%). Bei Mengen unter 2 mg treten größere Minusfehler auf. Anwesenheit von Borsäure im oben gegebenen Verhältnis stört nicht.

Den Herren Prof. Dr. W. Fischer und Dir. Dr. H. Ramstetter möchten wir für das große Interesse danken, das sie dieser Arbeit entgegengebracht haben.

Eingeg. am 20. Dezember 1952 [A 481]