

Schwefel-Bestimmung in Chromat-Lösungen

In Chrombädern ist es bisher ausgesprochen schwierig, die Menge des darin enthaltenen Sulfats festzustellen, da bei der gravimetrischen Bestimmung das Bariumsulfat

Gegeben S mg	Cr mg	S : Cr	m Amp	sec	sec minus Blindwert	Coulomb	Gef. S mg
—	1,5		10	47	Blindprobe		
0,0154	1,5	1:100	10	56,5	9,5	0,095	0,0158
0,463	1,5	1:3,3	10	325	278	2,78	0,461
—	4,5		10	56	Blindprobe		
0,0154	4,5	1:300	10	65	9	0,090	0,0150
0,463	4,5	1:10	10	329	273	2,73	0,453

Tabelle 6

Tabelle 6. Schwefel-Bestimmung in Chromat-Lösungen
Berechnung: 1 Coulomb = 0,166 mg Schwefel

durch Chromat stark verunreinigt wird. Die Übertragung unserer Erfahrungen auf dieses Problem, d. h. Fällung und Verbrennung in der oben geschilderten Weise, wobei erhebliche Mengen Chromat mit ausfielen, ergab die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse. Die für die Analyse insgesamt benötigte Zeit liegt bei etwa einer Stunde.

Ausblick

Die Beispiele sollten die Anwendungsbreite der Methode und ihre Anpassungsfähigkeit zeigen. Bewußt wurde mit Mikromengen gearbeitet, weil diese besonders klar den Einfluß von Blindwerten erkennen lassen. Die Anwendung für Makromengen ist kein Problem. Es ist nur eine Frage der technischen Entwicklung, die elektrolytisch-potentiometrische Titration des Schwefels zu automatisieren, d. h. die Messung der verbrauchten Coulombs mit einem schreibenden Gerät zu registrieren.

Eingeg. am 25. Februar 1954 [A 571]

Zuschriften

Über eine Bildungsweise des Chlorylfluorids, ClO_2F

Das Chlorylfluorid als Beprodukt der Umsetzung von Kaliumchlorat mit elementarem Fluor bei tiefer Temperatur

Von Dr. ALFRED ENGELBRECHT*)

Research Institute of Temple University, Philadelphia, Pa. USA

Zwei Publikationen über die Darstellung¹⁾ bzw. Bildung²⁾ von Chlorylfluorid veranlassen mich, die Ergebnisse einer Versuchsreihe, während deren Verlauf das ClO_2F isoliert und identifiziert wurde, bekanntzugeben.

Ursprünglich sollte das von Bode und Klesper³⁾ beschriebene Chloryl-oxyfluorid, $\text{ClO}_2\text{-OF}$, durch Einwirkung von Fluor auf Kaliumchlorat bei tiefen Temperaturen dargestellt werden. Die angegebenen Reaktionsbedingungen wurden nach Möglichkeit genau eingehalten. Das Hauptprodukt wiederholter Umsetzungen von reinem, getrocknetem KClO_3 mit Fluor aus einem Stahlzylinder (Penna. Salt Manuf. Company) bei -40 bis -70°C war eindeutig Chlor. (Bode und Klesper erwähnen Chlor nicht als Reaktionsprodukt bei diesen Temperaturen, wohl aber bei Fluorierungen bei höherer Temperatur). Als leichtestflüchtige Substanz des Reaktionsgemisches konnte Chlormonofluorid, ClF , abgetrennt und durch Siedepunkt ($-100,8^\circ\text{C}$) und Gasdichte (Molgewicht ber., 54,5, gef. 54) identifiziert werden. Das als nächstes abdestillierende Chloryl-oxyfluorid, $\text{ClO}_2\text{-OF}$, konnte von den großen Mengen Chlors nicht ohne weiteres getrennt werden, wohl aber war es verhältnismäßig einfach, die wenigstflüchtige Substanz zu isolieren und anschließend als reines Chlorylfluorid, ClO_2F , zu identifizieren.

Gasdichtebestimmungen ergaben ein Molgewicht von 85,7 und 86,6 (ClO_2F ber. 86,45). Zur Analyse wurde eine gemessene Gasmenge in alkalischer Kaliumjodid-Lösung absorbiert, wobei sich unter vorübergehender Jod-Ausscheidung KF , KCl und KJO_3 bzw. KClO_3 bildeten. Nach Ansäuern der Lösung und Titration des ausgeschiedenen Jods ergab sich für 0,0583 g Substanz (entspr. 0,6745 Mol ClO_2F) ein Verbrauch von durchschnittlich $40,2\text{ cm}^3$ n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (ber. für reines ClO_2F , $40,5\text{ cm}^3$), was die 5-Wertigkeit des Cl in dieser Verbindung beweist. Die Bestimmung des Chlorides nach Volhard, nach Oxydation des überschüssigen Jodids mit Chromsäure, ergab einen Verbrauch von 13,2 bzw. $13,3\text{ cm}^3$ n/10 AgNO_3 -Lösung für 0,1166 g ($1,349\text{ mmol}$ ClO_2F) Substanz (ber. $13,49\text{ cm}^3$). Das Fluorid-Ion wurde qualitativ nachgewiesen. Die von Schmitz und Schumacher⁴⁾ angeführten und von Schmeisser⁵⁾ bestätigten Daten für den Siede- bzw. Schmelzpunkt wurden ebenfalls richtig gefunden.

Das ClO_2F ist ein farbloses Gas, welches bei Zimmertemperatur langsam, in Gegenwart von geringsten Spuren Feuchtigkeit Glas sofort angreift, wobei sich eine tief gelbrote, ölige Verbindung ab-

scheidet. Wahrscheinlich entsteht dabei Cl_2O_4 . Endgültige Zersetzungsprodukte sind Chlor, Sauerstoff und SiF_4 .

Bode und Klesper³⁾ berichten bei der $\text{ClO}_2\text{-OF}$ -Bildung auch über eine nicht identifizierte weitere Chlor-Fluor-Sauerstoff-Verbindung bei ihren Experimenten. Wahrscheinlich hatten sie ClO_2F erhalten. Die Verbindung ClO_2F , die von ihnen als möglich angenommen wurde, ist wohl in Hinblick auf ihre außerordentlich explosiven Eigenschaften⁶⁾ und die Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer Umsetzungsreaktion als nicht sehr wahrscheinlich anzusehen.

Da das Ziel dieser Untersuchung die Isolierung des von Bode und Klesper³⁾ beschriebenen $\text{ClO}_2\text{-OF}$ war, um es mit dem bereits isolierten, isomeren Fluorid der Perchlorsäure⁶⁾, ClO_3F , zu vergleichen, wurde versucht, das Gemisch von Chlor und vermutlichem $\text{ClO}_2\text{-OF}$ durch fraktionierte Destillation zu trennen. Nach der Fraktionierung von Ampulle zu Ampulle (15mal wiederholt), ergab sich ein Molekulargewicht der Gase von 70 für die schwerer flüchtige, gelbgrüne Fraktion und von 92 für den leichter flüchtigen, schwach gelblichen Anteil (berechnetes Molgewicht für $\text{ClO}_2\text{-OF}$ 102,5).

Um die beiden Gase besser zu trennen, wurde versucht, sie über eine Tieftemperatur-Fraktionierkolonne zu destillieren, wobei ausschließlich resistentes Hahnfett (perfluorierte Paraffine) und Kel-F-Teile (Poly-trifluorochloroäthylen) verwendet wurden. Trotz größter Vorsicht explodierte der leichterflüchtige Anteil im Kopf der Kolonne unter vollkommener Zertrümmerung der Apparatur. Kleinere Explosionen wurden bereits während der Fluorierung beobachtet. Diese Neigung zur explosiven Zersetzung war bei einer Substanz mit an Sauerstoff gebundenem Fluor zu erwarten, obwohl Bode und Klesper³⁾ davon nichts erwähnen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Fluor mit Kaliumchlorat bei Temperaturen unter -40°C unter Bildung von viel Chlor, etwas ClF , ClO_2F und $\text{ClO}_2\text{-OF}$ (isoliert von Bode und Klesper³⁾) reagiert. Cl_2O_4 wurde bei den angegebenen Versuchsbedingungen immer nur als sekundäres Reaktionsprodukt des ClO_2F mit Glas gefunden.

Diese Bildung von ClO_2F ist analog der von Woolf²⁾ beschriebenen Umsetzung von KClO_3 mit BrF_3 und wahrscheinlich als Vereinigung des Fluors mit dem als Zerfallsprodukt des $\text{ClO}_4\text{-Anions}$ gebildeten ClO_2 zu betrachten, womit sich der Zusammenhang zu der direkten Fluorierung von ClO_2 ergibt, wie sie Schmitz und Schumacher⁴⁾, Schmeisser⁵⁾ sowie Aymonino, Sicre und Schumacher⁷⁾ in einer soeben publizierten kinetischen Untersuchung beschreiben.

Die Reindarstellung des Chloryl-oxyfluorids, $\text{ClO}_2\text{-OF}$, wurde damals aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Dr. Aristid V. Grosse, Präsident des Research Institutes der Temple University, Philadelphia, USA, gebührt mein aufrichtiger Dank für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Eingeg. am 29. Mai 1954 [Z 117]

*) Derzeit Pennsylvania Salt Manufacturing Co., Philadelphia, Pa. USA.

1) M. Schmeisser u. F. L. Ebenhöch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

2) A. A. Woolf, Chem. and Ind. 12, 346 [1954].

3) H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 [1951].

4) H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942].

5) G. H. Cady u. G. H. Rohrbach, J. Amer. Chem. Soc. 69, 677 [1947].

6) A. Engelbrecht u. H. Atzwanger, Mh. Chem. 83, 1087 [1952].

7) P. J. Aymonino, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, J. Chem. Physics 22, 756 [1954].