

# Über die Reaktion von Fluorosilicaten mit einigen organischen Halogen-Verbindungen

Von Dr. J. DAHMLOS

Wissenschaftliches Zentrallaboratorium der Wasag-Chemie AG., Essen

Setzt man organische Halogen-Verbindungen, deren Halogen genügend beweglich ist ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ , Säurehalogenide) mit Fluorosilicaten um, so wird das Halogen gegen Fluor ausgetauscht. Man arbeitet bei 200 bis 300 °C. Niedrig siedende Substanzen müssen daher im Autoklaven zur Reaktion gebracht werden. Aus organischen Halogen-Verbindungen, die mehrere austauschbare Halogen-Atome im Molekül haben, erhält man vorwiegend die Mono- und Difluor-Produkte, während Trifluor-Verbindungen meist nur in geringer Menge gebildet werden.

## Einleitung

Organische Fluor-Verbindungen wurden erstmalig gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in größerer Zahl zugänglich. Swarts fand, daß Antimontrifluorid (gegebenenfalls unter Mitwirkung von Chlor oder Brom) in organischen Halogen-Verbindungen (Säurehalogeniden, gesättigten aliphatischen Verbindungen, die zwei oder mehr Halogenatome an ein Kohlenstoff-Atom gebunden enthalten) einen teilweisen oder vollständigen Austausch des Halogens gegen Fluor bewirken kann. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, andere anorganische Fluoride oder, besonders für technische Zwecke, Fluorwasserstoff zu verwenden.

Zur Gewinnung von Alkyl- und Vinylfluoriden, aromatischen Fluor-Verbindungen sowie hochfluorierten organischen Stoffen (Perfluorverbindungen) sind im allgemeinen besondere Verfahren erforderlich, z. B. Addition von Fluorwasserstoff an ungesättigte Verbindungen, thermische Zersetzung von Aryl-diazonium-fluoriden bzw. -fluoroboraten, elektrolytische Fluorierung und schließlich Fluorierung unter Zuhilfenahme von elementarem Fluor<sup>1)</sup>.

All diese auch in der Technik gebräuchlichen Methoden benutzen als Fluor-Quelle das natürliche Mineral Flußspat. Mit Schwefelsäure erhält man Fluorwasserstoff und daraus anorganische Fluoride sowie elementares Fluor. Der Flußspat muß jedoch hochwertiger „Säurespat“ mit mindestens 96%  $\text{CaF}_2$  und weniger als 2%  $\text{SiO}_2$  sein. Minderwertige Späte mit höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten sind ungeeignet, weil bei der Umsetzung mit Schwefelsäure ein beträchtlicher Teil ihres Fluor-Gehaltes als Siliciumtetrafluorid anfällt, dessen Umwandlung in andere Fluoride zusätzliche Operationen erfordern würde. Nun ist Flußspat zwar ein ziemlich verbreitetes Mineral, doch sind Lagerstätten mit hochprozentigen, kieselsäure-armen Späten nicht überall häufig. In den USA z. B., wo die Erzeugung von Fluor-Chemikalien und besonders von organischen Fluor-Verbindungen den größten Umfang hat, besteht ein Mangel an hochwertigem Flußspat, was z. T. durch Einfuhr ausgeglichen wird, z. T. werden minderwertige Späte mechanisch durch Auslese, Flotation und Sinkscheidung angereichert.

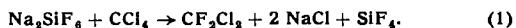
Neben dem Flußspat sind die Rohphosphate mit einem je nach ihrer Herkunft schwankenden Fluor-Gehalt von durchschnittlich 3% eine weitere natürliche Fluor-Quelle. Angesichts einer bei ständiger Ausweitung der Erzeugung von Fluor-Chemikalien möglichen Verknappung an Flußspat bemüht man sich neuerdings besonders in den USA um eine Erschließung dieser Fluor-Quelle. In gewissem Umfang wird die Gewinnung von Rohphosphat-Fluor heute bereits in den Superphosphat-Fabriken betrieben, deren Abgase etwa ein Drittel des im Rohphosphat vorhandenen Fluors hauptsächlich in Form von Siliciumtetrafluorid enthalten. Durch Waschen der Abgase

mit Wasser wird das  $\text{SiF}_4$  absorbiert, man erhält Fluorkieselsäure und aus dieser eine Reihe gebräuchlicher Fluorosilicate. Man hat nun verschiedentlich versucht, durch Abtrennung des Siliciums als  $\text{SiO}_2$  aus den anfallenden Si-haltigen Fluor-Verbindungen andere Fluoride und Fluorwasserstoff herzustellen und somit das Rohphosphat-Fluor auch für die Erzeugung organischer Fluor-Verbindungen nutzbar zu machen. Nach gleichen Verfahren könnte man auch das bei der Umsetzung kieselsäure-reicher Flußspäte mit Schwefelsäure entstehende  $\text{SiF}_4$  aufarbeiten, was jedoch bei der gegenwärtigen Lage auf dem Fluor-Markt noch nicht lohnend zu sein scheint.

Wir stellen uns nun die Frage, ob sich Si-haltige Fluor-Verbindungen, insbesondere Fluorosilicate, auch ohne vorherige Umwandlung in Fluorwasserstoff oder Fluoride für die Gewinnung organischer Fluor-Verbindungen durch Halogen-Austausch verwenden lassen. Über eine solche Möglichkeit sind anscheinend bisher keine Untersuchungen veröffentlicht worden. Die experimentelle Bearbeitung der Frage ergab, daß in manchen Fällen ein Halogen-Austausch zwischen Fluorosilicaten und fluorfreien organischen Halogen-Verbindungen erreichbar ist. Besonderes Interesse verdient vielleicht die von uns studierte Umsetzung zwischen Natriumfluorosilicat und Tetrachlorkohlenstoff, weil sie — unter allerdings etwas extremen Bedingungen — unmittelbar zu technisch brauchbaren Produkten führt<sup>2)</sup>. An diesem Beispiel möge daher der Reaktionsverlauf näher erläutert werden.

## Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff

Erhitzt man eine Mischung von Natriumfluorosilicat und überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff 2 bis 3 h im Autoklaven auf 250 bis 300 °C, so reagiert das Fluorosilicat praktisch vollständig nach:



Dabei bedeutet  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung der verschiedenen hoch fluorierten Produkte  $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $x = 1-3$ ). Durch Einwirkung von  $\text{CCl}_4$  werden also  $\frac{2}{3}$  des verfügbaren Fluors als  $\text{SiF}_4$  aus dem Fluorosilicat verdrängt und  $\frac{1}{3}$  unter Bildung von NaCl gegen Chlor ausgetauscht. Beim Entspannen des Autoklaven entweichen  $\text{SiF}_4$  und die niedrig siedenden Chlor-fluor-Derivate des Methans, die sich durch Kühlung kondensieren lassen. Gemessen an der Menge des im Austausch gegen Chlor in Reaktion getretenen Fluors ist der Nutzeffekt der Reaktion gering (maximal 33,3%). Die Verhältnisse erscheinen jedoch wesentlich günstiger, wenn man berücksichtigt, daß das entbundene  $\text{SiF}_4$  in  $\text{Na}_4\text{SiF}_6$  zurückverwandelt werden kann, indem man das Gas zunächst in Wasser absorbiert und dabei nach



<sup>1)</sup> Vgl. J. H. Simons: Fluorine Chemistry II, Academic Press Inc., New York 1954, Kapitel 4 u. 5.

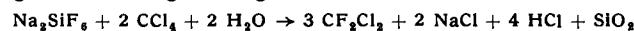
<sup>2)</sup> Das Verfahren ist daher in mehreren Ländern zum Patent angemeldet worden.

unter Ausscheidung von Kieselsäure wäßrige Fluokiesel-säure erhält. Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure fällt man aus dem Filtrat durch Zusatz von Kochsalz-Lösung das schwer lösliche Natriumfluosilicat:



Hinsichtlich einer technischen Nutzung der nach (2) anfallenden Kieselsäure, die im Prinzip möglich wäre (z. B. als Füllstoff), gilt dasselbe wie für die in den Superphosphat-Fabriken bei der Absorption des  $\text{SiF}_4$  anfallende Kieselsäure. Die Mengen sind zu gering und der Preis so niedrig, daß der Absatz die Rentabilität des Verfahrens nicht beeinflussen würde.

Im Endeffekt ist also gemäß der aus (1), (2) und (3) folgenden Bruttogleichung



praktisch das gesamte Fluor des eingesetzten Fluosilicates zur Bildung der Chlorfluor-Derivate des Methans  $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $x = 1-3$ ) ausgenutzt worden.

Die Umwandlung des Tetrachlorkohlenstoffs in Chlorfluor-Derivate des Methans läßt sich außer mit Natrium- auch mit Barium- und Kaliumfluosilicat durchführen.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{Ba}_2\text{SiF}_6$  reagieren gemäß (1) praktisch quantitativ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  dagegen unter gleichen Bedingungen nur zu etwa 60 %. Technisch dürfte insbesondere die Umsetzung mit dem billigen und bequem aus  $\text{SiF}_4$  regenerierbaren Natriumfluosilicat Interesse verdienen.

Der  $\text{SiF}_4$ -Zersetzungdruck von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  erreicht erst oberhalb 700 °C 1 atm<sup>3</sup>). In Gegenwart von überschüssigem  $\text{CCl}_4$  wird  $\text{SiF}_4$  dagegen bereits bei etwa 270 °C praktisch quantitativ selbst gegen einen Druck von 60 atm ausgetrieben. Die Freisetzung von  $\text{SiF}_4$  aus Fluosilicat wird also durch den nebenher laufenden Halogenaustausch energetisch beträchtlich gefördert. Man kann sich diese Tatsache zunutze machen, um für Laboratoriumszwecke auf bequeme Weise  $\text{SiF}_4$  herzustellen. Man erhitzt z. B. in einem 2-l-Stahlautoklaven eine Mischung von 2 Mol (376 g)  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und 4 Mol (616 g) Tetrachlorkohlenstoff einige Stunden auf 270 bis 280 °C, bis das Manometer einen konstanten Druck von etwa 80 atü anzeigt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur hinterbleibt ein Restdruck von etwa 30 atü, der in der Hauptsache von freigesetztem  $\text{SiF}_4$  (~ 2 Mole = 208 g) herröhrt. Man kann nun das Gas nach Bedarf über eine mit Trockeneis gekühlte Falle aus dem Autoklaven entnehmen.

Um eine möglichst vollständige Umsetzung des Fluosilicates zu erzielen, empfiehlt es sich, mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff zu arbeiten (etwa 2 Mole  $\text{CCl}_4$  auf 1 Mol  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). Das Mengenverhältnis, in dem die fluorhaltigen Produkte  $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$  entstehen, ändert sich nur unwesentlich mit der eingesetzten  $\text{CCl}_4$ -Menge. Bei einer Reaktionstemperatur von 270 °C enthält das Reaktionsprodukt neben unverändertem  $\text{CCl}_4$  auf 1 Teil der Mono-fluor-Verbindung  $\text{CFCl}_3$  etwa 2 Teile der Difluor-Verbindung  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Die Trifluor-Verbindung  $\text{CF}_3\text{Cl}$  wird nur in geringer Menge gebildet.

Bei der Autoklavenreaktion ist es vorteilhaft, nicht den maximalen Enddruck abzuwarten, sondern, nach dem durch verstärkten Druckanstieg kenntlichen Eintritt der Reaktion, das  $\text{SiF}_4$  bei konstanter Temperatur über einen druckfesten Kühl器 aus dem Reaktionsraum abzuführen. Man schont so das Reaktionsgefäß und kann im gleichen Raum größere Mengen umsetzen.

### Reaktion mit anderen Halogen-Verbindungen

Ähnlich wie mit Tetrachlorkohlenstoff verläuft die Reaktion von Fluosilicaten mit Hexachloräthan. Z. B. reagiert Natriumfluosilicat im Autoklaven bei etwa 280 °C mit überschüssigem Hexachloräthan (1,5 Mol/Mol  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) zu 75 %, wobei eine Mischung entsteht, die neben wenig Tri-fluor-Produkt  $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$  etwa gleiche Teile der Mono- und Difluor-Verbindungen  $\text{CCl}_3-\text{CFCl}_2$  bzw.  $\text{CFCl}_2-\text{CFCl}_2$  enthält. Als Nebenprodukt bildet sich durch Einwirkung

<sup>3)</sup> G. Hartke, diese Ztschr. 39, 1065 [1926]; R. Caillat, Ann. Chimie 20, 367 [1945].

von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  auf die heiße Stahlwand des Autoklaven etwas Tetrachloräthylen. Man wird diese Nebenreaktion vermeiden können, wenn man die Innenwand des Autoklaven mit einer beständigen Schutzschicht verkleidet.

Beträchtlich unvollständiger verläuft die Umsetzung von Fluosilicaten mit Chloroform. Natriumfluosilicat liefert bei einem Umsatz von etwa 30 % vorwiegend die Monofluor-Verbindung  $\text{CHFCl}_2$ . Anscheinend liegen beim Chloroform und anderen wasserstoff-haltigen aliphatischen Halogen-Verbindungen die thermodynamischen Bedingungen für einen Austausch von Halogen gegen Fluor durch Fluosilicate schon zu ungünstig. Bei wasserstoff-haltigen Halogen-Derivaten des Äthans oder höherer Alkane tritt zudem unter den Bedingungen der Autoklavenreaktion die Neigung zur Halogenwasserstoff-Abspaltung unter Olefinbildung in den Vordergrund.

Eine Substanz, deren Chlor-Atome besonders leicht gegen Fluor austauschbar sind, ist Benzotrichlorid. Entsprechend setzt es sich mit Natriumfluosilicat bereits bei 221 °C (dem Siedepunkt des Benzotrichlorids) und Atmosphärendruck zu 80 bis 90 % unter vorwiegender Bildung der Difluor-Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_2\text{Cl}$  um. Die Reaktion verläuft allerdings langsam, doch läßt sich die Geschwindigkeit beträchtlich steigern, wenn man der Ausgangsmischung eine geringe Menge Eisenpulver zusetzt. Im Autoklaven bei etwa 200 °C liefert die Reaktion zwischen Benzotrichlorid und Natriumfluosilicat als Hauptprodukt Benzotrifluorid  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_3$ . Bei dieser Arbeitsweise geht jedoch etwa die Hälfte des Benzotrichlorids durch Nebenreaktionen verloren.

Nahezu quantitativ verläuft auch die Umsetzung von Natriumfluosilicat mit Säurehalogeniden. Acyclisches Phthalylchlorid z. B. liefert bei 240 °C das entsprechende Fluorid; die Abspaltung des  $\text{SiF}_4$  aus dem  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ist nach 2 bis 3 h praktisch quantitativ. Bei derselben Temperatur konnte durch Einwirkung von Natriumfluorid auf Phthalylchlorid auch nach 7 Stunden kein Phthalylfluorid erhalten werden. Dann und Mitarbeiter<sup>4)</sup> erhielten Phthalylchlorid und NaF 48 h auf 300 °C und erhielten so Phthalylfluorid mit einer Ausbeute von 53 %. Daß Natriumfluosilicat Halogen besser austauscht als Natriumfluorid, ist bemerkenswert, da thermodynamisch das Umgekehrte zu erwarten wäre. Beobachtungen, daß solche Austauschreaktionen den thermodynamischen Erwartungen zuwider laufen, sind schon von anderer Seite gemacht worden<sup>5)</sup>.

Auch Benzoylfluorid kann durch Umsetzung von Benzoylchlorid bei seinem Siedepunkt (197 °C) mit Natriumfluosilicat gewonnen werden.

### Versuchsbeispiele

#### 1. Reaktion im Autoklaven

Ein 2-l-Stahlautoklav, der mit einem druckfesten Wasserkühler versehen ist, wird mit 2 Mol (376 g) fein gemahlenem, trockenem Natriumfluosilicat und 4 Mol (616 g) Tetrachlorkohlenstoff beschriftet. Der Autoklav ist über den Kühlern mit 2 Kühlfallen (die erste in Eis, die zweite in Trockeneis) und einer Absorptionseinrichtung für  $\text{SiF}_4$  (mit 500 ml Wasser gefüllter Dreihalskolben mit KPG-Rührer) verbunden. Das Zuleitungsrohr zum Dreihalskolben ist unten glockenförmig erweitert und mündet etwas oberhalb des Wasserspiegels, damit das  $\text{SiF}_4$  auch bei beträchtlicher Strömungsgeschwindigkeit quantitativ absorbiert wird. Der Rührer verhindert die Bildung einer festen Kieselsäurehaut auf der Oberfläche des Absorptionswassers. Auf die Absorptionseinrichtung folgen noch eine Kühlrale und ein mit ausgeglühter Aktiv-Kohle gefülltes Absorptionsgefäß (beide in Trockeneis).

Man heizt den Autoklaven allmählich auf und beobachtet den Druckanstieg. Bei etwa 270 °C macht sich das Einsetzen der Reaktion durch einen verstärkten Druckanstieg bemerkbar. Man hält jetzt die Temperatur möglichst konstant. Wenn der Druck im

<sup>4)</sup> A. T. Dann u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1933, 15.  
<sup>5)</sup> Vgl. K. Wallenfels u. W. Dräger, Chem. Ber. 90, 2819 [1957].

Autoklaven auf etwa 60 atü angestiegen ist, öffnet man ein am oberen Ende des Kühlers befindliches Abläufventil so weit, daß der Druck möglichst konstant bleibt.  $\text{SiF}_4$  entweicht jetzt im Tempo seiner Entstehung und wird unter reichlicher Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  und Bildung von Fluokieselsäure im Wasser der Absorptionseinrichtung festgehalten. Man prüft von Zeit zu Zeit, ob bei geschlossenem Ventil noch ein merklicher Druckanstieg festzustellen ist. Wenn nach 2 bis 3 h keine Drucksteigerung mehr eintritt, wird die Autoklavenheizung abgestellt und gleich anschließend durch Öffnung des Ventils der Autoklav im Laufe von 1,5 h entspannt. Gegen Ende der Entspannung beginnt in den Kühlfallen eine reichliche Kondensation der fluor-haltigen Reaktionsprodukte. Nach völliger Entspannung spült man etwa 1/2 h mit Luft, die durch ein zweites am Autoklaven befindliches Ventil zugeleitet wird. Um die im noch warmen Autoklaven verbliebenen Reste von flüchtigen Reaktionsprodukten und unverändertem  $\text{CCl}_4$  zu sammeln, verbindet man den Autoklaven unter Zwischenschaltung von Kühlfallen mit einer Saugpumpe. Die Gesamtmenge der in den Kühlfallen befindlichen Kondensate beträgt rund 530 g.

Durch Wägung oder maßanalytische Bestimmung findet man, daß im Absorptionswasser rund 200 g  $\text{SiF}_4$  (96 %) aufgenommen wurden. Aus der nach Abtrennung der ausgeschiedenen Kiesel säure erhaltenen Fluokieselsäure gewinnt man durch Fällung mit Kochsalz-Lösung, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen etwa 220 g Natriumfluosilicat zurück. Der Autoklavenrückstand ist größtenteils in Wasser löslich, die Lösung enthält etwa 225 g  $\text{NaCl}$ , was einer ausgetauschten Fluor-Menge von 73,1 g (96 %) entspricht.

Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung geringer Mengen an gelöstem  $\text{SiF}_4$  mit 10 proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Die fraktionierte Destillation des gewaschenen und getrockneten Produktes liefert etwa 250 g  $\text{CCl}_4$ , 80 g  $\text{CFCl}_3$ , 187 g  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , 5 g  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

Von den eingesetzten 616 g Tetrachlorkohlenstoff sind also 366 g in Chlorfluor-Derivate des Methans mit einem Fluor-Gesamtgehalt von 71,5 g (94,1 %) verwandelt worden.

Unter gleichen Versuchsbedingungen erzielt man mit Bariumfluosilicat ebenfalls Umsätze von 90–100 %, mit Kaliumfluosilicat erreicht dagegen der Umsatz nur etwa 60 %.

Ahnlich kann man in einem 2-l-Stahlautoklaven 2 Mol (376 g) Natriumfluosilicat mit 3 Mol (711 g) Hexachloräthan umsetzen. Die Reaktion setzt bei etwa 250 °C ein. Man beginnt mit dem Ablassen des  $\text{SiF}_4$ , wenn der Druck bei konstanter Temperatur von 280 °C etwa 35 atü erreicht hat. Die Reaktion ist nach etwa 2 h beendet. Nach Abstellen der Heizung entspannt man im Verlauf von etwa 1 Stunde. Gegen Ende der Entspannung sammelt sich die Hauptmenge des flüssigen Reaktionsproduktes in der ersten mit Eis gekühlten Falle. Man erhält insgesamt (nach Sammlung der noch im Autoklaven verbliebenen Reste) etwa 500 g flüssiges Reaktionsprodukt mit einem Fluor-Gehalt von 11,6 %, d. h. insgesamt 58 g Fluor (Umsatz 76,4 %).

Im Absorptionswasser sind etwa 156 g  $\text{SiF}_4$  (75 %) absorbiert worden. Die vereinigten Reaktionsprodukte von drei Ansätzen der beschriebenen Art lieferten nach Waschen mit 10 proz. Kalium-

lauge und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium bei der fraktionierten Destillation 433 g  $\text{CCl}_3-\text{CFCl}_2$ , 568 g  $\text{CFCl}_2-\text{CFCl}_1$ , 46 g  $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ , 422 g  $\text{CCl}_2-\text{COCl}$ .

Verwendet man statt Natriumfluosilicat das entsprechende Bariumsalz, so erreicht man unter gleichen Bedingungen ebenfalls Umsätze von etwa 75 %; mit Kaliumfluosilicat beträgt der Umsatz nur etwa 30 %.

## 2. Reaktion bei Atmosphärendruck

Ein 1-l-Dreihalskolben wird mit 1,5 Mol (282 g) trockenem, fein gepulvertem  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und 3 Mol (586 g) Benzotrichlorid beschickt und der Mischung etwa 1 g Eisenpulver zugefügt. Der Kolben ist mit einem Thermometerstutzen und einer Füllkörperkolonne (Länge 25 cm, Durchmesser 3 cm) versehen. An die Kolonne schließt sich ein absteigender Kühler, eine Vorlage sowie eine mit Wasser beschickte Absorptionseinrichtung an.

Der Kolben wird bis zum Siedepunkt des Benzotrichlorids (221 °C) aufgeheizt und die Wärmezufuhr danach so geregelt, daß am Kopf der Kolonne eine Temperatur von 130 bis 140 °C herrscht. Als bald nach Versuchsbeginn scheidet sich im Absorptionswasser Kiesel säure ab und in der Vorlage sammelt sich das flüssige Reaktionsprodukt an. Nach etwa 10-stündiger Versuchsdauer sind im Absorptionswasser 140 g  $\text{SiF}_4$  (90 %) aufgenommen worden. In der Vorlage befinden sich 215 g flüssiges Reaktionsprodukt, während aus dem Reaktionskolben 250 g flüssige Anteile durch Destillieren im Vakuum gewonnen werden.

Die fraktionierte Destillation der Reaktionsprodukte liefert folgende Anteile 2 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ , 170 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2\text{Cl}$ , 80 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CFCl}_2$ , 170 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ .

Die Bestandteile wurden durch ihre Siedepunkte sowie durch Fluor- und Chlor-Bestimmungen identifiziert. Aus dem Gesamtfluor-Gehalt der Produkte (49 g) ergibt sich ein Umsatz von rund 86 %.

In derselben Apparatur kann auch die Umsetzung zwischen  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und Säurechloriden durchgeführt werden. Zur Gewinnung von acyclischem Phthalylfluorid z. B. beschickt man den Reaktionskolben (ohne Kolonne) mit 1,5 Mol (282 g)  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und 2 Mol (406 g) acyclischem Phthalylchlorid. Man erhitzt den Kolben in einem Heizpilz bis zu einer Innentemperatur von 240 °C. Während der Aufheizungsbeginn beginnt die Entwicklung von  $\text{SiF}_4$  bei 150 °C zunächst schwach und wird bei 240 °C so lebhaft, daß nach 2 bis 3 h nahezu die theoretisch zu erwartende Menge im Wasser des Absorptionskolbens aufgenommen worden ist. Als bald beginnt sich in der Vorlage ein schwach gelbes Destillat zu sammeln ( $K_p$  228 bis 235 °C), das bei Zimmertemperatur teilweise zu langen derben Kristallen erstarrt. Man erhält insgesamt etwa 260 g Destillat mit einem Fluor-Gehalt von durchschnittlich 17 %, entsprechend einer ausgetauschten Fluor-Menge von 44,2 g (77,5 %). Durch fraktionierte Destillation des Rohproduktes im Vakuum erhält man etwa 175 g reines Phthalylfluorid, das unter Atmosphärendruck bei 227 bis 228 °C siedet und nach dem Umkristallisieren aus Petroläther ( $K_p$  60 bis 70 °C) bei 42 bis 43 °C schmilzt.

Eingegangen am 19. Januar 1959 [A 933]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Flammenphotometrie I

Von Dr. G. PIETZKA und Dipl.-Chem. H. CHUN

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst

**Ursachen der Störungen bei quantitativen flammenphotometrischen Analysen und Möglichkeiten zu ihrer rechnerischen oder methodischen Ausschaltung werden erörtert. Zur Bestimmung stark gestörter Elemente (insbesondere der Erdalkalimetalle) wurde ein neues Verfahren, die Substitutionsmethode, entwickelt. — Ausführliche Arbeitsvorschriften für flammenphotometrische Bestimmungen sollen in einem zweiten, später erscheinenden Teil veröffentlicht werden.**

## I. Einleitung

Bekanntlich steht der Flammenphotometrie als quantitativem Analysenverfahren eine Anzahl von Schwierigkeiten entgegen. Es wird im folgenden gezeigt, daß beim Arbeiten mit einem registrierenden Spektralphotometer mehrere Störungen ausgeschaltet und andere stark reduziert werden können. Die dann noch verbleibenden Fehler werden mit Hilfe besonderer Auswertverfahren beseitigt.

Eine für alle Elemente gültige flammenphotometrische Bestimmungsmethode ist nicht bekannt, doch kann für jedes der in Tabelle 1 aufgeführten Elemente eine Methode angegeben werden, bei der sämtliche Störungen ausgeschaltet sind. Fe, Ni, Co, Ti, V, Al können ebenfalls flammenphotometrisch bestimmt werden, doch wird man für sie normalerweise andere, empfindlichere Verfahren anwenden.