

Analytisch-technische Untersuchungen

Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung

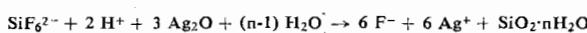
VON PROF. DR. F. SEEL, DIPLOM.-CHEM. ELLI STEIGNER UND INGE BURGER

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES, SAARBRÜCKEN

Ein neues, besonders einfaches und sicheres Verfahren zur quantitativen Fluoranalyse beruht darauf, daß durch Willard-Winter-Tananaev-Destillation entbundene Fluorokieselsäure Silberoxyd zu Silberfluorid auflöst, das maßanalytisch nach Volhard bestimmt werden kann.

Wie bei kaum einem anderen Element erfordert eine genaue quantitative Bestimmung des Fluors ungewöhnliche Aufmerksamkeit bei der Ausführung von Einzeloperationen. Viele Verfahren [1] geben ausgezeichnete Resultate, sofern dies beachtet wird, und der Analytiker sich die notwendige Übung angeeignet hat; es gibt aber bis jetzt keine Vorschrift, die hinsichtlich Einfachheit und Sicherheit der analytischen Technik wirklich befriedigt. Der erste Schritt in dieser Richtung ist zweifellos mit der Wasserdampfdestillation des Fluors als Fluorokieselsäure getan worden, die unabhängig von Willard und Winter [2] sowie von Tananaev [3] entwickelt worden ist. Jedoch sind die zur anschließenden Fluorbestimmung angegebenen Methoden – zumeist wird die Fällung von Bleichloridfluorid, Bleibromidfluorid oder Thoriumfluorid empfohlen – keineswegs einfach auszuführen.

Es ist uns nun gelungen, auch den zweiten Schritt dieser fast allgemein anwendbaren Methode so weitgehend zu vereinfachen, daß auch ein Ungeübter in Kürze eine Fluorbestimmung mit hoher Genauigkeit ausführen kann. Das Verfahren besteht darin, daß mit Fluorokieselsäure, die aus dem Fluor enthaltenden Material entbunden worden ist, Silberoxyd entsprechend



aufgelöst, und der dem Fluor äquivalente Silbergehalt der entstandenen Lösung von Silberfluorid nach Volhard bestimmt wird. Die Fluorbestimmung wird damit so einfach wie eine maßanalytische Silberbestimmung. Um zu verhindern, daß vor der Hydrolyse des Fluorosilicat-Ions Silberhydroxyd in Lösung geht ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AgOH}$) – das auch bei Vermehrung der Konzentration an Ag^+ durch Bildung von AgF nicht mehr ausgefällt wird – ist es notwendig, vor Zugabe von Silberoxyd der abdestillierten Lösung von Fluorokieselsäure etwa 1 Mol Silbernitrat pro Val F^- zuzusetzen. Als Maß-

[1] Neuere ausführliche Übersichten über die Methoden zur Fluorbestimmung: G. W. Busch, R. C. Carter u. F. E. McKenna in C. J. Rodden: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. McGraw Hill, New York 1950, S. 226–248; F. E. McKenna, Nucleonics 8, 24, 40, 51 (1951); P. J. Elving, C. A. Horton u. H. H. Willard in J. H. Simons: Fluorine Chemistry. Academic Press, New York 1954, Bd. II, S. 51–211.

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

[3] I. Tananaev, J. angew. Chem. (russ.) 5, 834 (1932).

lösungen werden damit eine Silbernitrat- und eine Thiocyanat-Lösung benötigt.

Zur Verflüchtigung von Fluorokieselsäure [4] wurde dem Kieselsäure-Phosphorsäure-Verfahren der Vorzug gegeben [5], weil Phosphorsäure im Gegensatz zu Schwefelsäure und Perchlorsäure, welche für die Willard-Winter-Tananaev-Destillation vor allem empfohlen worden sind, kein lösliches Silbersalz bildet. Die Probelösung wurde auf 240 °C erwärmt, der eingeleitete Wasserdampf vor seinem Eintritt in das Probengefäß in einem von innen elektrisch beheizten Quarzspiralrohr auf 220 bis 240 °C überhitzt. Die von Pietzka und Ehrlich [6] als notwendig erachtete Führung des Wassers im Kreislauf wurde auf diese Weise überflüssig. Die Menge des Destillates beträgt für 1 Val F^- im Normalfall 100 bis 150 ml. Einzelheiten der verwendeten Apparatur sind aus Abbildung 1 ersichtlich.

Flüchtige Säuren, die lösliche Silbersalze bilden, müssen fixiert oder vor der Destillation zerstört werden. Schwefelsäure, die bei den angewandten hohen Temperaturen mit übergeht, kann vor der Destillation durch Bariumphosphat gebunden werden. Bei Anwesenheit von viel Chlor, Brom oder Jod erwies es sich als vorteilhaft, der phosphorsauren Probelösung Silberphosphat zuzusetzen. Am meisten Schwierigkeiten machte die Entfernung von Nitrat. Schließlich gelang es, die Bildung von Salpetersäure zu verhindern, indem nitrat- oder nitrit-haltige Substanzen mit Ammoniumsulfat geschmolzen wurden.

Selbstverständlich ist das Verfahren durch den Anwendungsbereich der Willard-Winter-Tananaev-Destillation begrenzt, und es sind die hierbei möglichen Störungen zu berücksichtigen. Metall-Ionen (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} , Al^{3+} , Sb^{5+}), die mit dem Fluorid-Ion schwerlösliche Salze oder Komplexe bilden, beeinflussen die Destillationsgeschwindigkeit unter den angegebenen Bedingungen kaum. Auch Borsäure, welche mit überdestilliert, stört nicht. Substanzen, die schwer oder nicht hydrolysierbares Fluor enthalten (z. B. Sulfanurfluorid, organische Fluorverbindungen) müssen aufgeschlossen werden.

[4] Daß tatsächlich H_2SiF_6 übergeht, konnte durch Ermittlung des Atomverhältnisses Si:F in Destillat nachgewiesen werden.

[5] E. Rinck, Bull. Soc. chim. France (5) 15, 305 (1948).

[6] G. Pietzka u. P. Ehrlich, Angew. Chem. 65, 131 (1953).

Beispiele

a) Zur Fluorbestimmung in PbFCl werden Proben von 0,2 bis 0,5 g Substanz, etwa 1 g Siliciumdioxyd-Pulver und 0,75 g Silberphosphat in das 100 ml fassende Probenkölbchen der aus Pyrex-Glas hergestellten Apparatur (Abb. 1) gegeben und mit 20 ml 85-proz. Phosphorsäure übergossen. Zunächst wird durch Einschalten der

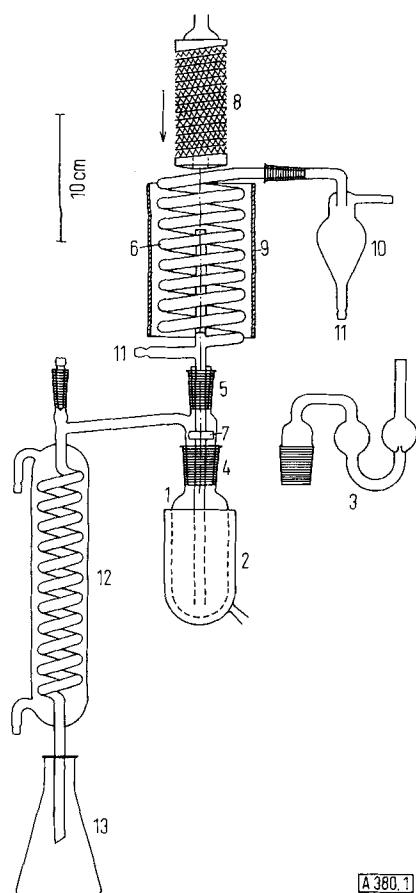


Abb. 1. Apparatur zur Destillation von Fluorokieselsäure mit überheiztem Wasserdampf. 1: Probengefäß, 2: Heizpilz, 3: Aufsatz mit Kugelrohr, 4: Schliff mit Teflon-Manschette, 5: Schliff mit Teflon-Stopfen, 6: Quarzspiralrohr, 7: Teflonscheibe, 8: Heizkörper (herausgezogen), 9: Wärmeschutz (Asbestzyylinder, durchschnitten), 10: Tropfenzähler, 11: Dampfauslaß, 12: Kühler, 13: Vorlage.

Die Apparatur wird von der Firma NORMAG, Hofheim am Taunus, hergestellt.

Kolbenheizung (Heizpilz mit Vorschaltwiderstand für eine Innentemperatur von 240 °C) [7] einige Minuten erhitzt, sodann der Wasserdampf eingeleitet und schließlich die Beheizung des Quarzspiralrohres (Heizaggregat eines großen Haartrockners) eingeschaltet, welche den Wasserdampf auf 220 bis 240 °C überheizt. (Das Flüssigkeitsvolumen im Probenkölbchen ändert sich unter diesen Bedingungen kaum). Bei einem Dampfstrom von etwa 250 g Wasser/Std. ist nach Abtropfen von etwa 100 bis 150 ml das Kondensat nicht mehr sauer. Nun wird die in der Vorlage befindliche Lösung von Fluorokieselsäure mit 10,0 ml 0,1 N Silbernitrat-Lösung und anschließend 0,5 g Silberoxyd versetzt. Nach dem Auf-

[7] Sofern in den Probekölbchen keine Aufschlüsse vorgenommen werden müssen, kann an die Stelle der Außenbeheizung (die auch mit einem Aluminiumblock möglich ist) ein Vakuummantel treten.

kochen und Erkalten wird durch eine Glasfritte abgesaugt und nach Volhard titriert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Analyse von 5 Proben angegeben.

Tabelle 1. Analyse von fünf Proben PbFCl.

PbFCl [mg]	0,1 N KSCN [ml]	F, gef. [mg]	F, ber. [mg]	Abweichg. [%]
491,0	18,50	35,20	35,60	-1,1
268,3	10,30	19,60	19,50	+0,5
251,3	9,55	18,15	18,20	-0,3
216,0	8,30	15,75	15,65	+0,6
313,7	11,90	22,60	22,70	-0,5

b) Zur Analyse eines Gemisches von Natriumfluorid und Kaliumnitrat wird eine Probe mit 0,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Val NO}_3$ in dem Destillationskölbchen gemischt und nach dem Aufsetzen des Kugelrohres mit 2 bis 3 ml 1 N NaOH erhitzt, bis alles geschmolzen ist. Durch Umsetzung von Ammoniumfluorid mit Glas entstehendes Siliciumfluorid wird von der Lauge absorbiert. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kugelrohres in das Kölbchen gespült und Quarzpulver, Phosphorsäure sowie 1,2 g gefälltes Bariumphosphat zugegeben. Vor dem Einleiten des überheizten Wasserdampfes

Tabelle 2. Analyse von fünf Proben NaF + KNO₃ ($\approx 1:1$).

NaF [mg]	0,1 N KSCN [ml]	F, gef. [mg]	F, ber. [mg]	Abweichg. [%]
46,5	11,00	20,9	21,0	-0,5
64,0	15,28	29,0	28,95	+0,15
54,0	12,95	24,6	24,4	+0,9
63,9	15,15	28,8	28,9	-0,4
42,1	10,1	19,2	19,1	+0,5

muß die Lösung auf das Volumen der zugesetzten 85-proz. Phosphorsäure eingeeignet werden (Einschalten des Heizpilzes). Die Sicherheit des Verfahrens wird durch fünf, in Tabelle 2 angeführte Beispiele belegt.

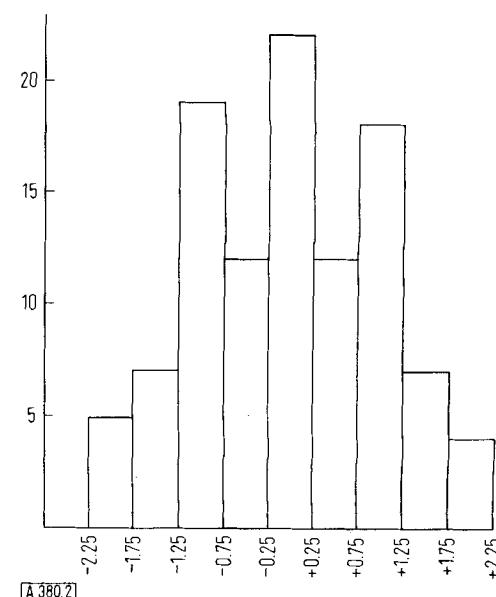


Abb. 2. Relative Fehler bei 100 Fluorbestimmungen nach der Silberfluorid-Methode.
Ordinate: Zahl der Analysen.
Abszisse: relativer Fehler [%].

Die relativen Fehler der Fluorbestimmung in 100 Substanzproben, welche neben 1 bis 6 mg-Atomen F größtenteils auch Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} , oder B(OH)_3 enthielten, sind in Abbildung 2 grafisch dargestellt. Aus der symmetrischen Verteilung der Abweichungen vom richtigen Wert geht hervor, daß

das Verfahren keinen systematischen Fehler hat. Der mittlere Fehler beträgt 1,0 %. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in diese Unsicherheit die allgemeinen Fehler maßanalytischer Bestimmungen eingehen (Wägefehler, Ablesefehler, Tropfenfehler).

Eingegangen am 6. März 1964 [A 380]

ZUSCHRIFTEN

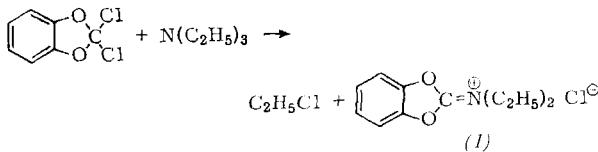
Synthese und Reaktionen von Benzodioxolon-diäthylimidiniumchlorid

Von Doz. Dr. H. Groß und Dipl.-Chem. J. Rusche

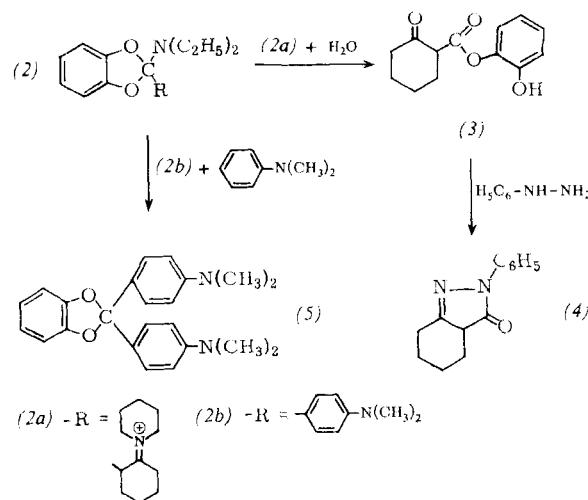
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Herrn Professor Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Das als Primärprodukt bei der Umsetzung von Triäthylamin mit Brenzcatechin-dichlormethylenäther [1] vermutete Benzodioxolon-diäthylimidiniumchlorid (1) konnte jetzt durch 3-stündiges Erwärmen der Ausgangsverbindungen auf 130 °C und Umkristallisieren des Produktes aus absolutem Acetonitril/Aether in analysenreiner Form isoliert werden.



Der polare Charakter folgt aus dem hohen Schmelzpunkt (Zers. ab 176 °C) und aus dem Verhalten gegenüber polaren und unpolaren Solventien. Das IR-Spektrum zeigt bei 1730 cm^{-1} eine starke Bande, die der C=N-Bindung zuzuordnen ist [2, 3]. (1) gibt mit Piperidinocyclohexylienen vermutlich zunächst (2a), das glatt zum Brenzcatechinerster der Cyclohexanoncarbonsäure hydrolysiert wird [(3); Ausb. 71 % [4], Fp = 98–99 °C]. Bei alkalischer Hydrolyse gab (3) Cyclohexanon, CO_2 und Brenzcatechin; mit Phenylhydrazin entstand wie erwartet das Phenyl-tetramethylen-pyrazolon (4).



Piperidinocyclopentyliden gab mit (1) analog den Brenzcatechinmonoester der Cyclopentanoncarbonsäure (Ausb. 76 %, Fp = 153–154,5 °C).

Bei der Umsetzung von (1) mit Dimethylanilin ist weder (2b) noch ein Hydrolyseprodukt faßbar; (2b) reagiert mit Di-

methylanilin sofort weiter zum o-Phenylendioxyacetal des Michler-Ketons [(5); Ausb. 65 %, Fp = 156–158 °C], das fast quantitativ zum Keton hydrolysiert werden konnte.

Eingegangen am 12. Mai 1964 [Z 733]

[1] H. Groß, J. Rusche u. H. Bornowski, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] Siehe hierzu H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1666 (1959).

[3] Aufgenommen von G. Kretschmar, Berlin-Adlershof.

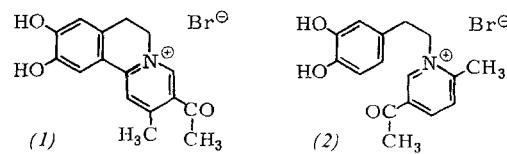
[4] Sämtliche Ausbeuten bezogen auf Brenzcatechin-dichlormethylenäther.

Benzo[a]chinolinium-Salze aus 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-äthylamin-hydrobromid und Acetessigaldehyd. Eine biogenese-ähnliche Ringschlußreaktion?

Von Prof. Dr. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. D. Laudien

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-äthylamin-hydrobromid (Dopamin) reagiert in heißem Eisessig mit 2 Mol Acetessigaldehyd-dimethylacetal oder 1-Methoxy-1-buten-3-on analog dem Tryptamin [1] unter Bildung von 40 % Benzo[a]chinolinium-Salz (1) und 31 % Pyridinium-Salz (2) [2]. In wässriger Lösung (20 °C) erhält man nur etwa 13 % (1). (1) kann als rote Anhydربase, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, von (2) abgetrennt werden.



(1) wurde als Oxim, 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone, als Diacetyl-Derivat sowie nach Einwirkung von Methyljodid als Monomethyläther charakterisiert. Mit Natriumborhydrid geht (1) in den hellgelben sek. Alkohol über.

Das 60 MHz-Protonenresonanzspektrum [3] der Anhydربase von (1) in Trifluoressigsäure ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan) zeigt 4 Einelektronen-Singulets bei $\delta = 9,1, 8,2, 7,7$ und 7,1. Sie entsprechen den nachbarlosen Protonen des Pyridin- und Benzolrings und beweisen den doppelten Ringschluß.

Die neue Synthese führt in einem Schritt über den bisher mit Monocarbonylverbindungen erzielten Isochinolin-Ringschluß [4] hinaus zum Ringsystem des Protoemetins [5] mit Seitenketten in „natürlicher“ Stellung.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 728]

[1] H.-J. Teuber u. U. Hochmuth, Tetrahedron Letters 1964, 325.

[2] H.-J. Teuber, G. Wenzel u. U. Hochmuth, Chem. Ber. 96, 1119 (1963).

[3] Herrn Dr. P. Pfäender, Frankfurt/M., danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

[4] C. Schöpf u. H. Bayerle, Liebigs Ann. Chem. 513, 190 (1934)

[5] Vgl. H.-G. Boit: Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960. Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 372.