

323. Alfred Greeff: Titrimetrische Bestimmung des Fluors.

(Eingegangen am 2. Juli 1913.)

Den bisher bekannten Verfahren zur Fluor-Bestimmung fehlt mindestens eine der beiden Eigenschaften, die man von einer guten analytischen Methode verlangt, nämlich schnelle Ausführbarkeit und möglichst große Genauigkeit.

Diesem Mangel kann man, wie ich gefunden habe, durch eine maßanalytische Bestimmungsweise des Fluors gut abhelfen.

Sie beruht darauf, daß eine Lösung von Ferrichlorid in neutralen wäßrigen Lösungen von Fluoralkalien weiße krystallinische Niederschläge erzeugt von der allgemeinen Formel $[(\text{FeF}_6)\text{X}_3]$, die dem Kryolith also analog sind,



Daß sich tatsächlich ein Eisen-kryolith von der eben angeführten Zusammensetzung bildet, lehren folgende Analysen zweier aus den wäßrigen Lösungen von Ferrichlorid und Fluor-natrium bzw. -kalium hergestellten Präparate:

$\text{Na}_3(\text{FeF}_6)$. Ber. Fe 23.34, F 47.75.

Gef. » 23.49, » 47.43.

$\text{K}_3(\text{FeF}_6)$. Ber. Fe 19.43, F 39.74.

Gef. » 19.60, » 39.60.

Die übrigens nicht durch analytische Belege gestützte Angabe von Guyot¹⁾, nach der Eisenchlorid mit Fluorkalium ein Doppelsalz von der Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{KF}$ bilden soll, konnte ich nicht bestätigen.

Das Natrium-eisen-fluorid ist in Wasser sehr wenig löslich und gibt mit Rhodansalzen nicht die bekannte Rotfärbung von Eisenrhodanid; der Komplex FeF_6''' ist also ein sehr fester. Läßt man Eisenchlorid-Lösung in eine Fluoralkali-Lösung fließen, der man etwas Rhodankalium zugefügt hat, so macht sich ein Überschuß von Eisenchlorid nicht durch das Auftreten der roten Farbe, sondern durch eine gelbe Färbung bemerkbar. Dieser Übergang ist aber nicht sehr deutlich. Er kann viel schärfer hervortreten, wenn man der Lösung etwas Alkohol und Äther zugibt und sie damit umschüttelt. Dann erscheint an der ätherischen Schicht die rote Farbe des Rhodaneisens bei Gegenwart überschüssigen Eisens.

Aber auch jetzt ist der Übergang von der Farblosigkeit der ätherischen Schicht zur Rotfärbung kein sehr scharfer, wahrscheinlich weil dem Natrium-eisenfluorid doch eine ganz geringe Löslichkeit in

¹⁾ C. r. 71, 274; 73, 273.

Wasser zukommt. Daher gelangt man zu einem ganz scharfen Übergang, wenn man diese geringe Löslichkeit durch eine hohe Chlornatrium-Konzentration in der Lösung stark herabsetzt.

Durch Anwendung dieser beiden von der Theorie ohne weiteres angezeigten Hilfsmittel gelingt die titrimetrische Fluor-Bestimmung leicht und sicher in sehr kurzer Zeit.

Die Erfordernisse sind folgende: 1. Chlornatrium, chemisch rein, 2. Alkohol und Äther, 3. Rhodankalium-Lösung, 4. Eisenchlorid-Lösung.

Die Rhodanlösung stellt man dar, indem man 100 g KCNS in 500 ccm Wasser löst.

Zur Darstellung der Eisenchlorid-Lösung bedient man sich am einfachsten des käuflichen Eisenchlorids. Nachdem man dessen Gehalt an FeCl_3 bestimmt hat, löst man soviel dieses Eisenchlorids in 1 Liter Wasser, daß ungefähr 100 ccm dieser Lösung zur Titration von 1 g NaF nötig sind.

Grundbedingung für das Gelingen der Analyse ist, daß die Lösung des benutzten Fluorids gegen Phenolphthalein neutral reagiert.

Ist dies der Fall, so bringt man 0.5 g Substanz in einen 300-ccm-Erlenmeyer-Kolben, löst in 25 ccm heißem Wasser, kühlt dann ab, gibt ungefähr 20 g Chlornatrium und 5 ccm Rhodan-Lösung hinzu und titriert dann mit der Eisenchlorid-Lösung auf schwach gelb. Darauf gibt man 10 ccm Alkohol und 10 ccm Äther zu, schüttelt zuerst einmal offen (zur Vermeidung des Druckes!), dann mit einem Stopfen geschlossen, tüchtig durch und gibt dann nach und nach noch soviel Eisen-Lösung hinzu, bis die Alkohol-Ätherschicht auch nach längerem Schütteln und Stehen die Rotfärbung nicht mehr verliert. Dann zeigt jedes Mol verbrauchtes FeCl_3 das Vorhandensein von 6 Mol NaF an.

Über die Zuverlässigkeit des Verfahrens geben folgende mit reinem, umkrystallisiertem Fluornatrium ausgeführte Bestimmungen Auskunft:

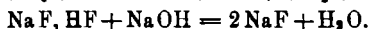
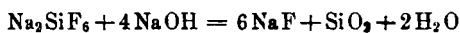
NaF. Ang. 0.250, 0.200, 0.150, 0.100.

Gef. 0.249, 0.2006, 0.149, 0.099.

Das Fluornatrium der Technik reagiert meist nicht ganz neutral, da es gewisse Mengen des sauren Fluorids, NaF, HF, enthält; ferner fehlt selten Kieselfluor-natrium. Auch für solche Salze läßt sich das eben beschriebene Titrationsverfahren mit Erfolg anwenden. Durch Vereinigung mit schon bekannten Arbeitsweisen kann es auch zur Analyse der erwähnten technischen Salzgemische dienen und hat sich in dieser Gestalt als wertvolles Mittel zur Betriebsanalyse bewährt. Man verfährt dabei wie folgt:

0.5 g Substanz werden in einer Platinschale in 25 ccm heißem Wasser gelöst und dann mit *n*-NaOH (bei wenig Na_2SiF_6 und NaF.HF mit $\frac{1}{10}$ -*n*.

NaOH) unter Zusatz von Phenolphthalein heiß titriert; die Anzahl der verbrauchten ccm NaOH sei x . Man titriert auf diese Weise $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaF}, \text{HF}$.



Da alles Fluor dann in der neutralen Lösung als NaF enthalten ist, kann es nun nach der oben beschriebenen Arbeitsweise titriert werden.

Die Gesamtmenge des so gefundenen Fluornatriums sei ΣNaF . Zur Bestimmung des NaF, HF wägt man nochmals 0.5 g Substanz und die gleiche Menge Chlorkalium in eine Platinschale, löst in 25 ccm heißem Wasser, kühlt ab, gibt 20 ccm Alkohol zu und titriert dann unter Zusatz von Phenolphthalein kalt mit n -NaOH bezw. $\frac{1}{10}n$ -NaOH, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Da durch den Zusatz von KCl und Alkohol das lösliche Na_2SiF_6 in das unlösliche K_2SiF_6 überführt worden ist, so wird in diesem Falle nur NaF, HF titriert. Die verbrauchten ccm n -NaOH seien y ; dann sind $(x-y)$ ccm n -NaOH für die Verseifung von Na_2SiF_6 verbraucht. Zieht man dann die diesen beiden Salzen entsprechende Menge Fluornatrium von ΣNaF ab, so findet man die als neutrales NaF im angewandten Salzgemisch vorhandene Menge von Fluornatrium.

Daß auch auf solche Weise recht befriedigende Ergebnisse zu erhalten sind, lehren folgende mit bekannten Gemischen aus reinem NaF, NaF, HF und Na_2SiF_6 gewonnene Zahlen:

Ang.	NaF 0.600,	NaF, HF 0.200,	Na_2SiF_6 0.200.
Gef.	> 0.598,	>	> 0.200.
Ang.	> 0.200,	>	> 0.100.
Gef.	> 0.198,	>	> 0.099.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, dieses Verfahren auch auf in Wasser unlösliche Verbindungen auszudehnen. Über die Resultate gedenke ich später zu berichten.

Aussig a. Elbe, den 30. Juni 1913.

324. Wilhelm Traube: Über die Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf Salze. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1913.)

Von H. Rose wurde zuerst die Beobachtung gemacht¹⁾, daß gepulvertes Kaliumchlorid die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids ohne jede Gasentwicklung absorbiert unter Bildung einer mit Wasser stürmisch Chlorwasserstoff entwickelnden Substanz. Diese Beobachtung wurde später von Schultz-Sellack bestätigt²⁾, der angab, daß

¹⁾ Poggendorffs Ann. 28, 120.

²⁾ B. 4, 109 [1871].