

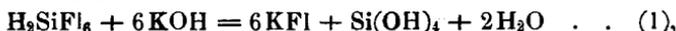
420. N. Sahlbom und F. Willy Hinrichsen: Notiz über die
Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 16. Juni 1906.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Aachener Thermalquellen auf Radioactivität (siehe die vorhergehende Mittheilung) machte uns Hr. Geheimrath Classen auf eine Arbeit von Casares¹⁾ aufmerksam, die über das Vorkommen von Fluor in Thermalwässern handelt. Danach sollen die Mengen von Fluor dem Schwefelgehalt der betreffenden Quellen proportional sein. Die Anwesenheit von Fluor war bisher häufig übersehen worden, weil es sich beim Eindampfen der Flüssigkeit nicht als Fluorcalcium, sondern als Fluornatrium ausscheidet, daher nach dem Wiederaufnehmen mit Wasser erst durch Chlorcalcium gefällt werden muss, während man es früher von vornherein in dem unlöslichen Theile suchte. Der Nachweis wurde in der Weise erbracht, dass das ausgefällte Salz in einem geeigneten Apparate mit Kieselsäure und vollkommen wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht und das entstehende Siliciumfluorid in eine Vorlage hinübergesaugt wird, in der sich ein Tropfen Wasser befindet. Das Auftreten eines Ringes von Kieselsäurehydrat zeigt das Vorhandensein von Fluor an.

Die Mittheilung von Casares gab uns Veranlassung, die stark schwefelhaltigen Burtscheider Quellen, in deren bisheriger Analyse noch kein Fluor angegeben war, ebenfalls auf dieses Element zu prüfen. Wir verfahren in der von Casares empfohlenen Weise und konnten in der That geringe Mengen Fluor in dem untersuchten Wasser bezw. in den daraus gewonnenen, zu therapeutischen Zwecken verwandten Salzen auffinden, ohne dass jedoch Proportionalität zwischen dem Gehalt an Schwefel und Fluor sich feststellen liess.

Um das Fluor quantitativ zu bestimmen, erschien es uns am einfachsten, die bei der Berührung des Fluorsiliciums mit dem Wasser gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure zu titriren. Ueber den hierbei sich abspielenden Vorgang liegen nun aber in der Literatur widersprechende Angaben vor. Nach Offermann²⁾ lässt sich die Säure bei Verwendung von Cochenille als Indicator mit Kalilauge in folgender Weise titriren:



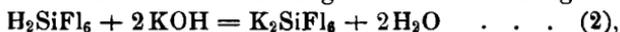
sodass also 1 Molekül Kalilauge 1 Atom Fluor entspricht. Dagegen soll nach Weise³⁾ ebenfalls mit Kalilauge unter Benutzung von

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 44, 729 [1905].

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1890, 615.

³⁾ Classen, *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie* (Braunschweig, Vieweg, 1903) II, 432.

Phenolphthalein als Indicator die Kieselfluorwasserstoffsäure als zweibasische Säure bestimmt werden können gemäss der Gleichung:



wobei also 1 ccm Normalkalilauge der dreifachen Menge Fluor wie nach Offermann entspricht. Nach Treadwell¹⁾ lassen sich nur bei Verwendung von Kalilauge oder Barytwasser mit Phenolphthalein oder Lackmoïd als Indicator und bei Gegenwart von Alkohol gute Resultate erzielen. Die Reaction verläuft dann nach Gleichung (2). Bei Benutzung von Natronlauge dagegen erhält man keinen deutlichen Endpunkt der Titration, da das zunächst gebildete Kieselfluornatrium sich allmählich mit weiterer Natronlauge umsetzt, gemäss der Gleichung:



Aus diesen Gründen zieht es Pennfield²⁾ vor, eine indirecte Methode anzuwenden. Er leitet deshalb das bei der Reaction zwischen fluorhaltiger Substanz, Kieselsäure und Schwefelsäure entstehende Fluorsilicium in 50-procentige, alkoholische Chlorkaliumlösung. Die bei der Berührung mit Wasser gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure giebt in Alkohol unlösliches Kieselfluorkalium, das ausfällt. Die hierbei in Freiheit gesetzte äquivalente Menge Salzsäure wird mit Kalilauge titirt. Wenn die Kieselfluorwasserstoffsäure zu den schwachen Säuren gehörte, könnte man zunächst daran denken, dass möglicher Weise die Verschiedenheit der Resultate durch die Anwendung verschiedener Indicatoren bei der Titration bedingt sei, wie etwa die Phosphorsäure mit Methylorange als einbasische, mit Phenolphthalein als zweibasische Säure titirt werden kann. Eine Untersuchung der Stärke der Kieselfluorwasserstoffsäure nach der eleganten Indicatorenmethode von Friedenthal-Salm³⁾ ergab jedoch, dass die Säure an Stärke kaum der Salzsäure nachsteht. Die Wahl des Indicators muss daher ohne Belang sein.

Dagegen finden die angeführten Thatsachen leicht ihre Erklärung in der Annahme, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure ausserordentlich leicht bei Gegenwart alkalischer Lösungen, d. h. von Hydroxylionen, hydrolytisch unter Bildung von Kieselsäure und Flusssäure gespalten wird. Nur wenn man dafür Sorge trägt, dass sie z. B. durch Ausfällen des in Alkohol unlöslichen Kalium- oder Baryum-Salzes der weiteren Einwirkung der Hydroxylionen entzogen bleibt, kann man sie direct, also nach Gleichung (2), als zweibasische Säure titiren.

¹⁾ Lehrbuch der analytischen Chemie (Leipzig und Wien, Deuticke, 1903) II, 411.

²⁾ Chem. News 39, 179 [1879]..

³⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 10, 113, 341 [1904]; 12, 99 [1906].

Solche Hydrolyse lässt sich nun bekanntlich durch Erwärmen sehr beschleunigen. Erwärmt man daher die Lösung zuuächst auf dem Wasserbade, so lässt sich die Titration auch mit Natronlauge ohne jeden weiteren Zusatz von Alkohol direct durchführen. Die Reaction verläuft in diesem Falle entsprechend der Gleichung (1). Man verbraucht also auf jedes Atom Fluor 1 Molekül Natronlauge. Wir haben eine Reihe von Versuchen mit Phenolphtaleïn oder Lackmus als Indicator bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die verbrauchte Menge Natron- bzw. Kali-Lauge war stets genau 3-mal so gross, wie bei Anwendung der Methode von Pennfield. So verbrauchten z. B. 5 ccm einer von uns dargestellten Kieselfluorwasserstoffsäurelösung im einen Falle 1.30, im anderen 3.90 ccm unserer Natronlauge. Dagegen ergab die gewichtsanalytische Bestimmung als Kieselfluorbaryum etwas kleinere Zahlen.

Wir bestimmten auf diese Weise dann auch das in dem Thermalwasser des Kaiserbades zu Aachen enthaltene Fluor und fanden im Mittel aus verschiedenen Versuchen den sehr kleinen Werth von 0.00080 g im Liter.

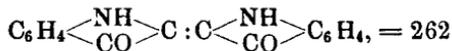
Aachen, Stockholm und Gross-Lichterfelde.

421. E. Beckmann und W. Gabel: Ueber die Molekulargrösse des Indigos.

[Mittheilung a. d. Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1906.)

Aus der Dampfdichte hat von Somaruga¹⁾ zuerst das Molekulargewicht des Indigos bei 60—80 mm Druck in siedendem Schwefel annähernd entsprechend der einfachen Indigoformel v. Baeyer's,



gefunden. Neuerdings hat aber W. Vaubel²⁾ geglaubt, auf Grund seiner Versuche über Reduction des Indigblaus zu Indigroth und weiter zu Indigweiss das doppelte Molekulargewicht voraussetzen zu dürfen. Gefrierpunktsbestimmungen in *p*-Toluidin und in Phenol führten auch zum doppelten Molekulargewicht, Anilin aber lieferte auf das einfache Molekül stimmende Werthe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 312 [1879].

²⁾ Chem.-Zeitung 25, II 725 [1901]; Zeitschr. für Farben- u. Textil-Chemie 1, 39 [1902].