

**Veratrolsulfosäure aus den beiden asymmetrischen  
Guajacolsulfosäuren.**

Je 24.2 g dieser Säuren wurden mit 20 pCt. Ueberschuss an Methyljodid und 50-procentiger Kalilauge in Methylalkohol bei 110° 3 Stunden in Röhren erhitzt. Der Inhalt dieser war nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt und wurde nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren aus Alkohol von Kaliumjodid gereinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren stellt das Kaliumsalz der Veratrolsulfosäure in beiden Fällen kleine, farblose, Krystallwasser enthaltende, seidglänzende Krystallnadeln dar, deren Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit einander genau übereinstimmt. 100 Theile Wasser von 20° lösen 28 Theile veratrolsulfosaures Kalium, 100 Th. Alkohol von gleicher Temperatur 0.3 Theile des Salzes. In heissem Alkohol ist es leicht löslich. Die Identität der beiden Salze ist ausserdem durch Darstellung der entsprechenden Chloride und Amide von Paul<sup>1)</sup> bestätigt worden.

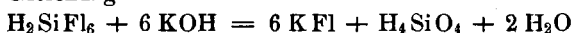
**589. L. Schucht und W. Möller: Zur Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der »Merck'sche Guano- und Phosphat-  
Werke, A.-G., Vienenburg.]

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Auf S. 2609 der diesjährigen Berichte bringen N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen einen Bericht über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure. Wir haben hierüber längere Zeit gearbeitet, und unsere Methoden übertreffen durch ihre Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit alle anderen. Dieselben sind schon theilweise in der Zeitschrift f. angew. Chem. veröffentlicht (19, Heft 5), und wir bringen im Anschluss an obigen Bericht eine weitere Abhandlung darüber.

Nach Offermann soll Kieselfluorwasserstoffsäure mit Cochenille nach der Gleichung:



titriert werden und nach Weise mit Phenolphthaleïn nach:



Es ist nun aber gerade das Umgekehrte der Fall, bei Cochenille gilt Gleichung 2 und bei Phenolphthaleïn Gleichung 1. Im übrigen verhält sich Cochenille genau wie Methylorange; man bekommt keinen scharfen Endpunkt, es tritt auch hier immer wieder ein Rück-

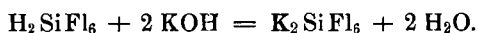
<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2773 [1906].

schlag ein, und somit ist Cochenille als Indicator zu verwerfen. Aber auch hier ist durch Zusatz von neutraler Chlorcalcium-Lösung ein glatter Umschlag zu erreichen, wenn der Uebergang auch nicht so scharf wie bei Methylorange ist, und man titirt dann nach der Formel 1 (s. u.).

Zur Titration mit Phenolphthaleïn ist zu bemerken, dass man Kieselfluorwasserstoffsäure stets in der Hitze damit titirt, wie in obigem Bericht zum Schlusse auch angegeben wird. Man hat dann einen glatten Umschlag, während in der Kälte die Rothfärbung immer nur langsam gegen das Ende verschwindet, aus angegebenem Grunde. Mit Phenolphthaleïn titirt man stets nach:

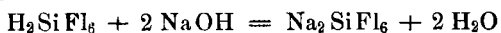


ganz gleich, ob heiss oder kalt, und nie nach:



Die von obigen Autoren weiter angegebene Methode, die Kieselfluorwasserstoffsäure in Chlorkalium-Lösung mit Alkohol zum Fällen des gebildeten  $\text{K}_2\text{SiFl}_6$  zu leiten und die freiwerdende Salzsäure zu titiren, giebt gute Resultate, ist aber umständlich, und unsere nachfolgende Methode ist ihr entschieden vorzuziehen. Man will durch die Fällung die weitere Zerlegung des  $\text{K}_2\text{SiFl}_6$  in  $2\text{KFl}$  und  $\text{SiFl}_4$  verhindern.

Es wurde von uns s. Z. nachgewiesen, dass bei der Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure in Gegenwart von Methylorange das hinzugefügte Wasser stört. Es wird mit zunehmendem Wassergehalte mehr Lauge verbraucht, das Titiren geht schlecht, und man sieht keinen Uebergang, die Lösung behält immer einen röthlichen Ton. Giebt man gegen Ende der Reaction einen Schuss Lauge zu, so erhält man reine Gelbfärbung, jedoch auch hier verschwindet dieselbe nach kurzem Stehen wieder, und die Lösung wird wieder röthlich. Es wird hier nicht nur nach Formel:



die Kieselfluorwasserstoffsäure titirt, sondern gleichzeitig ein Theil des gebildeten  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$ .  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$  ist in Wasser in geringem Maasse dissociirt in die Ionen von  $2\text{NaFl}$  und  $\text{SiFl}_4$ ; letztere bewirken die Rothfärbung ( $3\text{SiFl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SiFl}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ ); sind diese titirt, so findet sofort neue Dissociation statt, und man behält immer den röthlichen Ton, bis schliesslich alles gebildete  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$  titirt sein würde. Mit zunehmendem Wassergehalt ist die Dissociation von vornherein eine bedeutend grössere.

Es wurde nun mit Phenolphthaleïn titirt in der Hitze, s. o. Das aufangs gebildete  $\text{Na}_2\text{SiFl}_6$  wird glatt durchtitirt. Mit zunehmendem Wassergehalte wird auch hier mehr gefunden, die Differenz ist jedoch lange nicht so hoch wie beim Titiren mit Methylorange, sie beruht

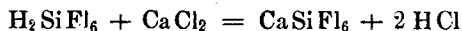
nur auf der geringen Dissociation durch die grossen Wassermengen, sie besteht aber. Man könnte diesem Uebelstande abhelfen, indem man stets mit der gleichen Wassermenge titirt, aber trotzdem findet man mit Phenolphthaleïn stets zu hohe Werthe, da dieser Indicator nicht den Neutralpunkt anzeigt, sondern der Farbumschlag erst eintritt, wenn die Lösung alkalisch oder sauer ist, wozu natürlich ein Ueberschuss von Lauge bezw. Säure nöthig ist. Es wurden z. B. in einer Kieselflussssäure mit 32.38 pCt.  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$  hiernach 32.76 pCt. gefunden.

Allen diesen Uebelständen wurde durch folgende Methode, die schon seit 1901 bei uns in Anwendung ist, abgeholfen. Setzt man zur  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ -Lösung überschüssige neutrale Chlorcalcium-Lösung, so wird der Einfluss des Wassers beseitigt, der Umschlag ist sehr scharf, man titirt mit Methylorange, was angenehmer ist, da man in der Kälte operiren kann, und man bekommt genaue Zahlen.

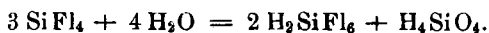
Man titirt nach



Es wird hier im ersten Stadium nach



die gebildete äquivalente Menge Salzsäure titirt, im zweiten das leicht lösliche  $\text{CaSiFl}_6$ .  $\text{CaSiFl}_6$  ist in wässriger Lösung stark dissociirt, es findet Zerfall statt in  $\text{CaFl}_2$  und  $\text{SiFl}_4$ , wodurch man bis zum Schluss Salzsäure titirt:



Das überschüssige Chlorcalcium wirkt wieder auf  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ , Salzsäure bildend, ein, es findet immer von neuem Wechselwirkung statt, so lange nicht alles titirt ist. Die Lösung bleibt bis zum Schlusse klar. Man sollte eigentlich erwarten, dass  $\text{CaFl}_2$  und  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ausfallen würden; dass dies nicht der Fall ist, liegt wohl daran, dass die beiden colloidalen Körper, wie dies öfter vorkommt, sich gegenseitig in Lösung halten. Erst bei längerem Stehen der titirten Lösung findet ein Ausfallen statt.

Nach dieser Methode kommt die Titration mit Phenolphthaleïn in der Hitze in Wegfall, trotzdem wurde auch hier versucht, unter Zusatz von Calciumchlorid in der Kälte zu titiren. Es zeigten sich aber grosse Mängel. Man findet viel zu viel, der Niederschlag beginnt zu früh auszufallen und verhindert dadurch ein richtiges Erkennen des Umschlages. Ausserdem ist der Umschlag sehr schlecht, die anfängliche Rothfärbung verschwindet wieder, auch noch, wenn schon zu weit titirt ist.

## Experimentelles.

20 g Kieselflussssäure mit 32.38 pCt.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (gravimetrisch als  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  bestimmt) wurden mit Wasser auf 1 L aufgefüllt, und es wurden zu allen folgenden Versuchen stets 50 ccm = 1 g Säure verwandt.

## I. Titration mit Methylorange und wachsenden Wassermengen.

1	2	3	4	5
0	50	100	150	200 ccm $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz,
9.2	9.5	9.8	10.2	10.5 » $\frac{1}{2}$ -Lauge
6	7	8	9	10
300	400	500	600	700 ccm $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz,
10.9	11.6	12.2	12.6	13.1 » $\frac{1}{2}$ -Lauge.

Um auf 32.38 pCt.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  zu kommen, sind 9.0 ccm Lauge nöthig.

## II. Titration mit Phenolphthaleïn und wachsenden Wassermengen in der Hitze.

1	2	3	4	5	6
0	50	100	200	400	700 ccm $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz,
27.30	27.30	27.35	27.35	27.40	27.50 » $\frac{1}{2}$ -Lauge

Bei 27.30 ccm Laugenverbrauch errechnen sich 32.77 pCt.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

## III. Titration mit Methylorange und wachsenden Wassermengen bei 25 ccm 4-n. Chlorcalcium-Lösung.

1	2	3	4	5
0	50	100	200	300 ccm $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz,
26.95	26.95	26.90	26.95	26.95 » $\frac{1}{2}$ -Lauge.
6	7	8	9	
400	500	600	700 ccm $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz,	
27.00	27.00	26.95	26.90 » $\frac{1}{2}$ -Lauge.	

Bei 26.95 ccm Lauge finden wir 32.34 pCt.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -Lauge = 0.01206 g  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Auch bei den kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen wird die Dissociation aufgehoben, wenn man der unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator zu titirenden Lösung Chlorcalcium-Lösung zusetzt.

Bei 1 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  wurden verbraucht bei 25 ccm 4-n. Chlorcalcium-Lösung und

150	200	250	300	400	500	700 ccm $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz
41.60	41.70	41.65	41.70	41.70	41.70	41.65 » $\frac{1}{2}$ -Lauge.

Bei Methylorange ist ein Zusatz von Chlorcalcium nicht von der Wirkung wie oben, da ein letzter Rest nicht austitriert wird und man zu wenig findet.