

256. G. G. Kandilarow: Die gravimetrische Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid unter Verwendung von Membranfiltern.

(Eingegangen am 26. Juni 1928.)

Die von Berzelius angegebene und von H. Rose modifizierte Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid, wird nach der letzten Bearbeitung von F. P. Treadwell und Koch¹⁾, kurz beschrieben, auf folgende Weise ausgeführt:

Die Flußsäure wird in Gegenwart von CO_3 -Ionen mit einem Überschuß an Calciumchlorid-Lösung gefällt, der Niederschlag, aus CaF_2 und CaCO_3 bestehend, wird abfiltriert, gewaschen und gegläht. Dann wird die Masse mit verd. Essigsäure behandelt, die Säure auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und, nach Extrahieren des Rückstandes mit Wasser, das Calciumfluorid, das sich unter diesen Bedingungen in leichtfiltrierbarer Form bildet, durch einen Gooch-Tiegel abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen.

Nach Treadwell und Koch sind die Resultate bei dieser Methode um 1% zu niedrig. Selbstverständlich können beim Arbeiten mit kleineren²⁾ Mengen Analysesubstanz die Fehler diese Genauigkeitsgrenze auch überschreiten. Außerdem können die Fehler nicht nur im negativen, sondern auch im positiven Sinne gedeutet werden.

Ich fasse die Fehler der obengeschilderten Methode in folgenden wichtigsten Punkten zusammen:

1. Große Löslichkeit des Calciumfluorids in reinem Wasser und noch größere in verd. Essigsäure, 2. Neigung des CaF_2 zur Bildung von kolloiden Lösungen, 3. Sorption von fremden Körpern, 4. Flüchtigkeit des Fluorids beim Glühen:

Fast alle diese Faktoren sind die Ursache der zu niedrigen Resultate dieser Methode; dagegen kann die Sorption auch Fehler in positiver Richtung hervorrufen.

Ich habe nun versucht, zur Verbesserung und Vereinfachung dieser Methode Bedingungen zu finden, bei welchen die störende Wirkung der oben angeführten Faktoren umgangen und vermieden wird.

Die Löslichkeit des Calciumfluorids in reinem Wasser ist von Kohlrausch³⁾, Seemann⁴⁾, Treadwell und Koch⁵⁾, Adolph⁶⁾, Scott⁷⁾ zu (abgerundet) 0.0016 g für 100 ccm Wasser bestimmt worden. Alle auf eine Minderung der Löslichkeit des Fluorids abzielenden Versuche haben zu keinen wesentlichen Resultaten geführt⁸⁾; es scheint deshalb zur Zeit unmöglich zu sein, die Fehler, welche von der Löslichkeit des Calciumfluorids stammen, zu vermeiden. Aus diesem Grunde ist vorgeschlagen worden, den Mengen der Mutterlauge und der benutzten Waschwässer Rechnung zu tragen.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **43**, 476 [1904].

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. **43**, 479 [1904].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **12**, 234 [1893].

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. **44**, 343 [1905].

⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. **43**, 472 [1904].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2500 [1915].

⁷⁾ Ind. engin. Chem. **16**, 703 [1924].

⁸⁾ Nach unveröffentlichten Angaben von Lenz (Deussen, Monatsh. Chem. **28**, 164 [1907]) sind die Resultate um 0.8% niedriger, falls die Mutterlauge 0.1 ihres Volumens Alkohol enthält.

Da aber die absolute Menge des gelösten Fluorids nicht nur von der des Wassers und der Größe der Teilchen abhängt, sondern auch von der Dauer der Berührung zwischen den beiden Phasen, so hat man beim Berechnen des gelösten Fluorids nur die Menge der Mutterlauge in Betracht zu ziehen, da die Waschwässer nur kurze Zeit in Berührung mit der Masse bleiben und die daraus entstehenden Fehler im Verhältnis zur Genauigkeit der Methode so geringe sind, daß man sie ganz vernachlässigen kann. Es wurden deshalb alle weiteren Fluor-Bestimmungen in der Weise berechnet, daß zu dem erhaltenen Calciumfluorid-Gewicht für jede 100 ccm Mutterlauge 0.0016 g hinzugerechnet wurden.

Einer Lösung entspricht z. B.:

in 100 ccm CaF ₂	gewogen	hinzugerechnet	Gesamt-CaF ₂	Differenz
0.3902 g	0.3883 g	0.0016 g	0.3899 g	—0.0003 g
0.3902 g	0.3885 g	0.0016 g	0.3901 g	—0.0001 g
0.3902 g	0.3888 g	0.0016 g	0.3904 g	+0.0002 g
0.3902 g	0.3886 g	0.0016 g	0.3902 g	0.0000 g

Um das Calciumfluorid in leicht filtrierbarer Form herzustellen, wird es, wie erwähnt, zusammen mit CaCO₃ gefällt und der Niederschlag von CaF₂ und CaCO₃ 10 Min. über einem Bunsen-Brenner vorsichtig geglüht. Da die Dissoziations-Temperatur des CaCO₃ gegen 810° ist, so wird es im Laufe dieser Zeit nur teilweise, entsprechend dem Kohlendioxyd-Druck, zersetzt. Um das CaCO₃ zu entfernen, behandelt man die Masse mit ca. 5 ccm $\frac{3}{2}$ -n. Essigsäure, trocknet dann auf dem Wasserbade und zieht das Calciumacetat mit Wasser aus. Nach Treadwell und Koch beträgt die Löslichkeit des Calciumfluorids in 100 ccm $\frac{3}{2}$ -n. Essigsäure 0.0111 g. Nun ist aber in der essigsäuren Lösung immer freie Flußsäure vorhanden, von welcher im Laufe des Verdampfens beträchtliche Mengen verdunsten werden. Dieses Verdunsten wird durch die Kohlendioxyd-Entwicklung begünstigt. Hieraus dürften nach meiner Ansicht, in Übereinstimmung mit den Angaben H. Webers⁹⁾, die meisten Fehler dieser Methode entstehen.

Das Calciumfluorid, hergestellt durch Fällen von NaF mit einem großen Überschuß an CaCl₂, bildet eine feine Suspension, die sich auch im Laufe von mehreren Tagen nicht vollkommen niederschlägt. Ihre Teilchen (ca. 1 μ) zeigten, unter einem gewöhnlichen Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung beobachtet, manchmal sogar merkbare Brownsche Bewegung. Durch Kataphorese wurde festgestellt, daß sie positiv geladen sind. Es scheint, als ob die zweiwertigen positiven Calcium-Ionen die Beständigkeit der Calciumfluorid-Suspensionen begünstigen und die umgekehrte Wirkung der einwertigen Chlor-Ionen übertreffen. Nach Paternò und Mazzuchelli¹⁰⁾ begünstigen die Calcium-Ionen auch die Bildung kolloider Lösungen, wobei die geringste Wirkung derselben bei einem Überschuß von 0.027 Mol. pro Liter liegt. Falls das CaF₂ mit überschüssigem NaF hergestellt wurde, klärte sich die Suspension verhältnismäßig am schnellsten.

Hieraus folgt, daß beim Auswählen von Elektrolyten, die zu einer leicht filtrierbaren Form des Fluorids führen sollen, den Anionen die Hauptbedeutung zukommen wird. So haben R. J. Meyer und W. Schulz¹¹⁾ gefunden,

⁹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **55**, 395 [1916].

¹⁰⁾ Gazz. chim. Ital. **34**, I 389, 409 [1904], **50**, I 232 [1920].

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **38**, 203 [1925].

daß Essigsäure-Ionen die Bildung einer sehr leicht filtrierenden CaF_2 -Flockung begünstigen, die aber Calciumacetat enthält und die Resultate um 1–2% zu hoch ausfallen läßt. Infolgedessen muß die Anwesenheit der betreffenden Ionen vermieden werden. Dagegen fand ich, daß Salpetersäure-Ionen die Bildung von durch ein Membranfilter (30–50 Sek.) verhältnismäßig leicht filtrierendem Calciumfluorid begünstigen, das innerhalb der Genauigkeits-Grenze der Analyse frei von fremden Körpern ist.

Einige Versuche über den Einfluß des Glühens auf das Calciumfluorid haben gezeigt, daß es nicht über 500° und nicht länger als 30 Min. erhitzt werden darf.

Je 30 Min.	{	Temperatur des CaF_2	380°	426°	504°	630°
geglühtes CaF_2		Gewicht des CaF_2 . . .	0.6824	0.6824	0.6824	0.6819

Die von Zsigmondy und Bachmann zuerst hergestellten Membranfilter erlauben, das Mitfallen des CaCO_3 bei der Ausführung der Fluor-Bestimmung zu vermeiden, wenn man die Flußsäure einfach in einer von CO_3 '- oder anderen, von Ca ' fällbaren Ionen freien Lösung bei Anwesenheit von NO_3 ' fällt und durch Filtrieren des entstandenen CaF_2 durch ein Membranfilter direkt zum Wägen des letzteren kommt. So erübrigen sich einige unnötige Operationen, und es werden die aus solchen entstandenen Fehler, wie oben geschildert, vermieden. Zwecks Modifizierung der Methode nach diesem Prinzip wurden folgende Versuche ausgeführt:

Zuerst wurde die

Fluor-Bestimmung in einer reinen Natriumfluorid-Lösung vorgenommen. Letztere wurde durch Auflösen einer bestimmten Menge reinen Natriumfluorids (von Kahlbaum, „zur Analyse“) in einem bekannten Volumen Wasser hergestellt, die unlösliche Trübung (Al_2O_3 , SiO_2 usw.) quantitativ bestimmt und von dem Gewicht des benutzten NaF abgezogen. Die Lösung wurde in einer innen mit festem Paraffin beschickten Glasflasche aufbewahrt.

Von dieser Lösung wurden jedesmal je 50 ccm mittels ein und derselben Bürette abgemessen, in einem Becher aus Jenaer Glas bis auf 100 ccm verdünnt und fast zum Sieden erhitzt¹²⁾. Die Fluor-Ionen wurden dann mit ein und derselben Menge verd. CaCl_2 -Lösung in Überschuß (0.027 Mol. pro Liter) gefällt, wobei man die Lösung sehr langsam und tropfenweise aus einer Bürette unter ständigem Rühren zuzugte. Die entstandene Suspension läßt man erkalten und über Nacht durch ein Membranfilter (20 bis 50 Sek.) abfiltrieren. Da die Teilchen des auf diese Weise hergestellten Calciumfluorids, wie oben erwähnt, sehr klein sind, geht das Filtrieren nur langsam vor sich und kann auch mittels eines Ultrafilters stattfinden. Das CaF_2 wurde 3-mal mit kaltem und 4-mal mit warmem Wasser ausgewaschen, wobei die letzten Waschwässer fast keine Spuren von Chlor-Ionen mehr zeigten¹³⁾.

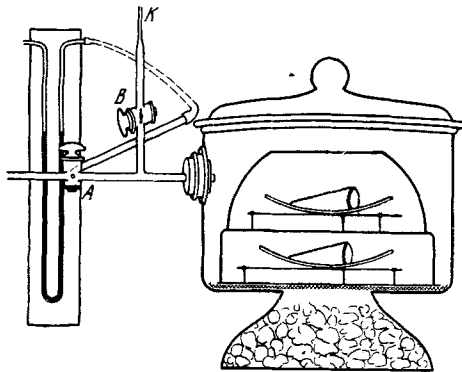
¹²⁾ Die Lösung darf, besonders in der Hitze, nicht länger mit dem Glas in Berührung bleiben, da das Fluorid mit der Zeit mit den Bestandteilen des Glases komplexe Verbindungen bildet, deren Fluor-Ionen-Konzentration es nicht erlaubt, das Löslichkeitsprodukt des Calciumfluorids zu erreichen.

¹³⁾ Beim Schmelzen des gewaschenen CaF_2 mit NaKCO_3 ließen sich allerdings immer beträchtliche Mengen CaCl_2 nachweisen, dessen Anwesenheit kaum durch Bildung von neuen Verbindungen zu erklären ist, vielmehr als eine Sorptions-Erscheinung zu betrachten sein dürfte.

Die Übertragung der Masse in den Tiegel kann weder durch Veraschen, noch durch Spritzen mit Wasser ausgeführt werden, da dies nicht quantitativ gelingt. Deshalb wird die Masse zuerst auf dem Membranfilter in einem besonders geeigneten Vakuum-Exsiccator getrocknet und dann mit Hilfe eines Spatels und eines Pinselchens sehr vorsichtig in den Tiegel übertragen. Die letzten Reste des Fluorids sind durch Reiben des Membranfilters mit dem Pinselchen, bis die Fläche vollständig glänzend geworden ist, zu entfernen. Das Filter muß hierbei mit einer kleinen, breiten Zange gehalten werden; ferner muß, da die Masse sehr fein verteilt ist und sehr leicht spritzt, ein schwarzes Glanzpapier untergelegt werden. Bei vorsichtigem Arbeiten kann aber fast kein Fehler bei der Übertragung entstehen. Das Glühen hat in einem elektrischen Ofen ca. 30—40 Min. bei ca. 500° stattzufinden.

Das Fluor wurde in zwei Lösungen bestimmt. Die eine enthielt: 0.1951 g; gef. 0.1949, 0.1950, 0.1954, 0.1953, 0.1952, 0.1951 g, im Mittel: 0.1951 g. — Die andere Lösung enthielt: 0.1717 g; gef. 0.1717, 0.1708, 0.1722, 0.1712, 0.1709, 0.1719 g, im Mittel: 0.1715 g.

Der nebenstehend abgebildete Vakuum-Exsiccator ist mit 2 Hähnen versehen. Der eine von diesen ist ein Dreiweghahn (A), der entweder beim Evakuieren eine Verbindung zwischen dem Exsiccator, der



Wasserstrahl-Luftpumpe und einem Differential-Manometer oder, beim Aufhören der Pumpwirkung, nur eine solche zwischen Exsiccator und Manometer erlaubt. Der andere Hahn (B) läßt nach dem Trocknen der Masse die Luft in den evakuierten Exsiccator durch eine feine Capillare (K) nicht stürmisch, sondern nur mäßig rasch eintreten. Nun legt man das Membranfilter in einem Uhrglas auf das mit schwarzem Glanzpapier bedeckte Netz und deckt eine Krystallisierschale darüber, über welche man in derselben Weise eine zweite legen kann. Das Trocknen findet im

Vakuum über CaCl₂ statt und dauert nicht länger als 1—2 Stdn. (je nach der Feinheit des CaF₂). Sobald die Masse Sprünge zeigt, wird der Hahn B aufgemacht, wobei infolge der Luft-Zufuhr das Quecksilber des Manometers sinkt. Erst nach dem Druck-Ausgleich wird der Deckel des Exsiccators abgenommen. Das so getrocknete Membran- (nicht Cella- oder Ultra-)Filter behält seine glatte Form, und die Masse kann nunmehr quantitativ in den Tiegel übertragen werden.

Da die meisten Analysen in Gegenwart von Kohlensäure-Ionen ausgeführt wurden, habe ich auch einige

Fluor-Bestimmungen bei Gegenwart von Alkalicarbonaten und Nitraten

gemacht; der genau abgemessenen Natriumfluorid-Lösung wurden 0.5—1 g NaKCO₃ zugefügt und dann mit verd. HNO₃ in der Kälte sehr vorsichtig bei Gegenwart von 3—4 Tropfen Methylrot¹⁴⁾ neutralisiert, bis zum

¹⁴⁾ Methylorange ($p_H = 3.1-4.4$) und Phenol-phthalein ($p_H = 8.2-10$) sind nicht geeignet, weil bei dem ersten die Lösung zu sauer wird und die Resultate zu niedrig ausfallen und bei dem zweiten die Entfernung des Kohlendioxyds keine vollkommene ist. In dieser Hinsicht steht das Methylrot mit dem $p_H = 4.2-6.3$ (vergl. Kolthoff, L'emploi des indicateurs colorés [Paris 1926], S. 249) in der Mitte.

Beginn des Farbumschlages des Indicators. Das gelöste Kohlendioxyd wird durch gelindes Erwärmen auf einer elektrischen Heizplatte vertrieben und die Lösung nochmals neutralisiert, bis die gelbe Farbe des Indicators nicht mehr zurückerhalten wird. Dann fügt man noch 1–2 Tropfen HNO_3 hinzu bis zur schwachen roten Färbung. In dieser Lösung wurde die Flußsäure wie oben geschildert bestimmt, wobei das Filtrieren, infolge der Anwesenheit von Salpetersäure-Ionen, viel schneller als bei einer reinen Natriumfluorid-Lösung vor sich geht. Falls die benutzte Salpetersäure nicht ausreicht, kann man etwas Alkalinität hinzufügen.

Die Lösung enthielt: 0.1715 g Fluor; gef. 0.1711, 0.1717, 0.1719, 0.1719, 0.1712, im Mittel: 0.1716 g Differenz: + 0.0001.

Bezüglich der Bestimmung des Fluors nach Berzelius-Rose bei Gegenwart anderer Körper ist auf die betreffenden Arbeiten zu verweisen¹⁵⁾.

Die vorgeschlagene Arbeitsweise besitzt gegenüber den älteren Methoden den Vorteil, daß sie infolge der Einfachheit ihrer Ausführung, sowie durch die Ersparnis an Zeit und Mitteln leichter zum Ziele führt. Dabei erlauben die Membranfilter ein Arbeiten mit größeren Mengen der Analysesubstanz.

Hrn. stud. chem. N. Gantschew spreche ich für seine Beihilfe meinen besten Dank aus.

Sofia, Institut für anorgan. Chemie d. Universität.

257. Hans-Joachim Schumacher und Sam Lenher: Über das Bromphosgen, II. Mitteil.: Seine Darstellung und seine Eigenschaften.

(Vorgetragen, zusammen mit d. I. Mitteil. über Bromphosgen, in d. Sitzung am 18. Juni 1928 von Hrn. H.-J. Schumacher; eingegangen am 14. Juli 1928.)

Für unsere Untersuchungen über die Kinetik des Bromphosgens¹⁾ benötigten wir ein sehr reines Produkt. Wir haben die Gelegenheit benutzt, um eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, das Bromphosgen völlig rein zu erhalten, und sodann einige physikalische Daten der reinen Substanz bestimmt.

Über das Bromphosgen ist bisher nur sehr wenig bekannt, und auch hiervon ist nur ein kleiner Teil der Angaben richtig. Dies liegt zum großen Teil an der schwierigen Handhabungsweise desselben. Das Bromphosgen ist nämlich sehr zersetzlich, und sein Zerfall wird durch Fremdstoffe stark katalytisch beeinflusst.

Methode zur Darstellung des Kohlenoxybromides.

A. v. Bartal²⁾ hat in einer sehr schönen Arbeit eine Methode zur Darstellung des COBr_2 beschrieben. Wir haben diese bis auf einige technische

¹⁵⁾ Treadwell und Koch, Ztschr. analyt. Chem. **43**, 469 [1904]; H. Weber, Ztschr. analyt. Chem. **55**, 395 [1916]; Deussen, Monatsh. Chem. **28**, 163 [1907].

¹⁾ Siehe Bromphosgen, I. Mitteil. von S. Lenher und H.-J. Schumacher, Ztschr. physikal. Chem. **135**, 85 [1928]; diese Arbeit, auf die wir noch häufiger zurückkommen müssen, ist im folgenden als Br. I zitiert. ²⁾ A. **345**, 335 [1906].