

## POTENTIOMETRISCHE MIKROBESTIMMUNG VON FLUOR IN ORGANISCHEN SUBSTANZEN

L. HELEŠIČ

*Abteilung für organische Analysen des Zentrallaboratoriums,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 15. März 1971

Es wurde die Titration von Fluoriden mit Lanthan-, Gadolinium-, Praseodym- und Ytterbiumnitratlösungen im wäßrigen Medium und in 80%igem wäßrigen Äthanol mit und ohne Salpetersäurezugabe unter Verwendung der selektiven Ionenfluoridelektrode „Crytur“ durchgeführt. Als für die Titration vorteilhaftestes Medium erweist sich ein neutrales und nichtgepuffertes, 80% Äthanol enthaltendes Medium. Desweiteren wurde eine Methode zur Mikrobestimmung von Fluor in organischen Substanzen, die mit einer Toleranz von 0,30% für die Serienmikrobestimmung von Fluor in organischen Stoffen sehr geeignet ist, beschrieben.

Für die Fluormikrobestimmung in organischen Substanzen ist die potentiometrische Titration bei Verwendung einer Fluoridelektrode<sup>3</sup> sehr vorteilhaft. Als Titriermittel dienen die Salze einiger Metalle, und zwar die Thorium<sup>4,5</sup>, Lanthan<sup>4-6,10</sup>, Calcium<sup>5</sup>, Europium<sup>6</sup>- oder Zirkoniumsalze<sup>4</sup>. Von Lingane<sup>5,6</sup> und Selig<sup>10</sup> wurde auf Grund der Titrationskurvenformen Lanthannitrat als Titrationsmittel gewählt, von Light und Mannion<sup>4</sup> wurde für die Titration Thoriumnitrat in einem 0,01M Säuremedium herangezogen. Durch Äthanolzugabe<sup>4,5</sup> wird die Steilheit der Titrationskurven in der Nähe des Äquivalenzpunktes erhöht. Mit Hilfe der Fluoridelektrode kann die Aktivität der Fluoridionen auch direkt gemessen werden<sup>7,8,11,12</sup>, wiewohl die Titrationsmethode vorteilhafter zu sein scheint.

In der vorliegenden Arbeit machte ich es mir zur Aufgabe, einerseits geeignete Bedingungen für die Fluoridtitration mit verschiedenen Reagenzien bei Verwendung der Fluoridelektrode „Crytur“ zu finden, andererseits einen geeigneten Arbeitsgang für die Mikrobestimmung von Fluor in organischen Substanzen auszuarbeiten. Die Titrationsen wurden im Medium mit verschiedener Azidität und verschiedenem Äthanolgehalt durchgeführt. Als Titrationsmittel dienten Nitrate der Seltenerdmetalle, und zwar das in einer Reihe von Arbeiten<sup>4-6,10</sup> bereits verwendete Lanthannitrat und weiter Praseodym-, Gadolinium- und Ytterbiumnitrat. Auf Grund dieser Versuche wurde ein neutrales, nichtgepuffertes, 80 Vol. % Äthanol enthaltendes Medium für die Titration gewählt. Die Form der Potential-Kurven unterschied sich für die angeführten Titriermittel nicht besonders, so daß sie insgesamt für die Fluoridtitration sehr gut verwendbar sind.

Als Titriermittel für die Serienbestimmung von Fluor in organischen Substanzen diente eine Lanthannitratlösung. Die höchsten Potentialsprünge in der Nähe des

Äquivalenzpunktes zeigten sich im neutralen, nichtgepufferten, alkoholischen Medium. Daher wurde das pH der Absorptionslösung nach Verbrennung der Substanz stets vor der Titration und Äthanolzugabe mit einer 0,05N Natriumhydroxidlösung gegen Bromkresolpurpur auf den Wert 6,8 eingestellt. Bei dieser Vorbehandlung gab die Methode Ergebnisse mit der Toleranz von  $\pm 0,30$ .

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Apparatur und Chemikalien

*Messungen der Fluoridionenaktivität.* Die Messungen der Fluoridionenaktivität wurden mit Hilfe der mit einer gesättigten Kalomelektrode verbundenen Fluoridelektrode „Crytur 09–17“ (Fa. Monokrystal, Turnov) durchgeführt. Als Millivoltmeter diente das Kompensations-pH-Meter PHK-1 (Mikrotechna, Prag).

*Herstellung der 0,01M Natriumfluoridlösung.* Das analysenreine Natriumfluorid wurde vorher zwei Stunden bei 150°C getrocknet. Die Lösung wurde in einer Polyäthylflasche aufbewahrt.

*Herstellung der 0,03M Praseodym-, Gadolinium- und Ytterbiumnitratlösung.* Die Metalloxide  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99,9%, B.D.H., Poole),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99,9%, Lachema, Brno) und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99,9%, Johnson, Matthey and Co, London) wurden in konzentrierter Salpetersäure im Überschuß gelöst, zur Trockene verdampft und in einen Meßkolben überführt. Die Reinheit der Seltenerdmetalloxide wurde durch Glühen der Oxide im Platintiegel bei 1000°C und Feststellen der Gewichtsabnahme kontrolliert.

*Herstellung der 0,01M und 0,03M Lanthannitratlösung.* Das analysenreine, nach vorangegangener Kontrolle durch Glühen bei 1000°C in  $\text{La}_2\text{O}_3$  übergeführte Lanthannitrat hexahydrat wurde gelöst und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Standardisierung der zur Fluorbestimmung in organischen Substanzen verwendeten 0,01M Lösung wurde durch Bestimmung des auf die mikrochemische Standardlösung bezogenen Faktors vorgenommen.

### Natriumfluoridtitration mit 0,03N Seltenerdmetallnitratlösungen

Die Titrations wurden unter Rühren durchgeführt. Die Lösung enthielt 20 ml 0,01M-NaF und 80 ml Äthanol, ggf. die entsprechende  $\text{HNO}_3$ -Menge. Bei den im wäßrigen Medium durchgeführten Titrations wurden zu 20 ml 0,01M Natriumfluoridlösung 30 ml destilliertes Wasser zugegeben. Nach jeder Titriermittelzugabe wurde beim Ingangsetzen des Rührens das Potential abgelesen, das sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwas langsamer (in ca. 2–3 min) einstellte. In der Nähe der Umkehrpunkte wurde die Titrationslösung in Teilmengen von 0,1 ml zugegeben. Einen erheblichen Einfluß auf das Potential hatte die Intensität des Rührens, weshalb die gesamte Titrationskurve bei konstanter Rührgeschwindigkeit und bei gleicher Elektrodenhöhe über dem Boden des Titriergefäßes aufgenommen wurde.

### Fluorbestimmung in Proben von organischen Substanzen

Der Fluorgehalt in den eingewogenen Proben betrug ungefähr 1–2 mg. Flüssige Proben wurden in Polyäthylkapillaren mit Schmelzverschluß, feste Proben in Polyäthylensäckchen eingewogen, mit aschefreiem Filtrierpapier umhüllt und in 500 ml-Glaskolben nach Schöniger<sup>9</sup> verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden in 10 ml destilliertem Wasser absorbiert. Die Stopfen und Platinkörbchen wurden nach 30 Minuten mit einer Minimalmenge destillierten Wassers abgespült, und in den Kolben wurden 2 Tropfen 0,1%ige äthanolische BromkresolpurpurLösung zugegeben,

worauf die Lösung unter Stickstoffdurchperlen mit 0,05M-NaOH bis zum ersten, dauernd violett gefärbten Umschlag (pH 6,8) titriert wurde. Der auf diese Weise eingestellten Lösung wurden 50 ml Äthanol zugesetzt, worauf mit 0,01M-La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> titriert wurde. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wurde das Titriermittel in Teilmengen von 0,05 ml zugegeben. Der Äquivalenzpunkt wurde dann auf Grund der zweiten Derivationen der potentiometrischen Kurve bestimmt<sup>1</sup>. Die Standardisierung der 0,01M Lanthannitratlösung wurde durch Verbrennen und Titration des Stoffs mit bekanntem Fluorgehalt durchgeführt. Bei Substanzen mit hohem Halogengehalt erwies sich die Verwendung von mit Kaliumnitrat imprägniertem Filterpapier zwecks vollständiger Verbrennung als vorteilhaft. In diesen Fällen wurde der Vorgang so verändert, daß die Absorptionslösung nach Verbrennen der Substanz mit 1 ml 0,1M-HNO<sub>3</sub> versetzt, dann neutralisiert und mittels des früher angeführten Verfahrens titriert wurde.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Titration von Fluoriden mit Lanthan-, Praseodym-, Gadolinium- und Ytterbiumnitrat*

Der Verlauf der Fluoridtitrationen mit Lanthannitrat ist in Abb. 1 veranschaulicht. Die Titrationskurven für die Titrationen mit Praseodym-, Gadolinium- und Ytterbiumnitrat zeigen einen fast übereinstimmenden Verlauf.

Wie aus den Formen der Titrationskurven eindeutig hervorgeht, zeigt sich die schärfste Potentialänderung bei sämtlichen verwendeten Titriermitteln im neutralen,

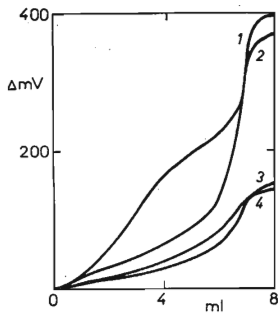


ABB. 1

Titration von 20 ml 0,1M-NaF mit 0,03M-La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Kurve 1 20 ml 0,01M-NaF, 80 ml Äthanol;  
2 20 ml 0,01M-NaF, 80 ml Äthanol, 1 ml  
0,1M-HNO<sub>3</sub>; 3 20 ml 0,01M-NaF, 30 ml H<sub>2</sub>O,  
4 20 ml 0,01M-NaF, 30 ml H<sub>2</sub>O, 1 ml 0,1M-  
HNO<sub>3</sub>.

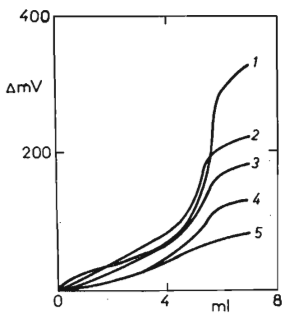


ABB 2

Titration von 5 ml 0,01M-NaF mit 0,01M-La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Kurve 1—5 ml 0,01M-NaF, 10 ml H<sub>2</sub>O,  
40 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 2 noch 0,5 ml 0,1M-HNO<sub>3</sub>,  
3 noch 1 ml 0,1M-HNO<sub>3</sub>, 4 noch 2 ml 0,1M-  
HNO<sub>3</sub>, 5 noch 5 ml 0,1M-HNO<sub>3</sub>.

80 Vol. % Äthanol enthaltenden Medium. Aus dem gegenseitigen Vergleich der Potentialsprünge geht hervor, daß sich die bei Verwendung der angeführten Selten-erdmetallnitate gewonnenen Titrationskurven voneinander nicht besonders unterscheiden und einen scharfen Potentialsprung sowie nur einen Umkehrpunkt in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes aufweisen. Interessanterweise wird durch ein mäßig saures äthanolisches Medium ( $0,001M\text{-HNO}_3$ ) in allen vier Fällen ein weiterer Umkehrpunkt auf die Titrationskurve vor Erreichung des Äquivalenzpunktes hervorgerufen; dies deutet auf die Bildung von offensichtlich durch Hydrolyse der Titriermittel entstehenden Anionenkomplexen hin. Durch weitere Aziditätserhöhung (Abb. 2) wird zwar die Bildung dieser Komplexe offenbar unterdrückt, allerdings vermindert sich gleichzeitig die Aktivität der freien Fluoridionen, die im sauren Medium teilweise in nichtdissoziierten Fluorwasserstoff übergeführt werden, so daß eine verhältnismäßig flache und wenig deutliche Titrationskurve gewonnen wird. Dieser Einfluß ist anschaulich in Abb. 2 erfaßt (Titration von  $5\text{ ml } 0,01M\text{-NaF}$  mit  $0,01M$  Lanthannitratlösung).

Die Titration im wäßrigen Medium, gleichgültig ob im neutralen oder schwach sauren, ist weniger vorteilhaft, da die Titrationskurven wesentlich flacher sind, eine Erscheinung, die offensichtlich durch die höhere Löslichkeit der gefällten Fluoride

TABELLE I

Übersicht der Ergebnisse der in organischen Substanzen durchgeführten Fluorbestimmungen

Probe	Einwaage, mg	% F		Unterschied, %
		berechnet	gefunden	
4-Hydroxy-5-fluorpyrimidin	5,157—16,526	16,65	16,66 <sup>a</sup>	—0,32 bis +0,45
Tetrafluortetrachlorpropan <sup>d</sup>	4,142—10,370	29,94	29,92 <sup>b</sup>	—0,35 bis +0,20
1-Methyl-2-(1,2,2-trifluor-1-chlor)-pyrrolidin	5,626	28,27	28,26	—0,01
	5,510		28,48	+0,21
3-(2-Tetrahydrofurfuryl)-2,3,3-trifluorpropionsäuremethylester	5,024	26,84	26,58	—0,26
	4,627		26,77	—0,07
3,3-bis(Diäthylamino)-2-fluoracrylsäuremethylester	4,933	8,17	8,06	—0,11
2-Methyl-3,3,4-trifluor-4-chlorbutansäure	5,501	29,91	30,21	+0,30
2-Methyl-3,3,4-trifluoroxäthan	5,757	45,21	45,37	+0,16
	5,820		45,41	+0,20
Polytetrafluoräthylen	3,150—3,333	75,98	75,90 <sup>c</sup>	—0,18 bis +0,11

<sup>a</sup>Mittelwert aus 18 Bestimmungen, Standardabweichung einer Bestimmung 0,21%, mittlere Standardabweichung 0,05%; <sup>b</sup>Mittelwert aus 6 Bestimmungen, Standardabweichung einer Bestimmung 0,23%, mittlere Standardabweichung 0,09%; <sup>c</sup>Mittelwert von 4 Bestimmungen; <sup>d</sup>Gemisch von Isomeren.

verursacht wird. Es wurde auch die Titration von Fluoriden mit 0,01M Lanthannitratlösung in einem Acetatpuffer (pH 4,8) überprüft, auf der Titrationskurve trat jedoch der Potentialsprung fast nicht in Erscheinung.

### *Fluorbestimmung in den Proben organischer Substanzen*

Bei der Suche nach den Optimalbedingungen für die Titration von Fluoriden, die nach dem Aufschluß von in Sauerstoffatmosphäre verbrannten Proben gewonnen wurden, wurde von der im vorangegangenen Teil dieser Arbeit auch für andere Titriermittel überprüften Feststellung von Lingane<sup>5,6</sup> ausgegangen, daß sich die größten Potentialsprünge im neutralen und nichtgepufferten Medium zeigen und daß durch Äthanolzugabe die Löslichkeit der gefällten Seltenerdmetallfluoride erheblich vermindert und damit der Potentialsprung in der Nähe des Äquivalenzpunktes erhöht wird. Zum Unterschied von der Seligschen Arbeit<sup>10</sup>, in der für den Titrationsbeginn ein verhältnismäßig weiter pH-Bereich von 5–7 angeführt wird, ergab sich in dieser Untersuchung die Notwendigkeit einer ziemlich präzisen pH-Einstellung. Die Ergebnisse der Fluortitration nach der Verbrennung der Probeneinwaage waren nämlich bei der Neutralisierung der Absorptionslösung sehr stark von der Menge des zugegebenen Natriumhydroxids abhängig. Aus diesem Grund wurde ein geeigneter Indikator gesucht, der einen scharfen, im sauren Bereich nahe des pH-Wertes 7 liegenden Farbübergang aufweisen sollte (im alkalischen Bereich interferieren die OH<sup>-</sup>-Ionen). Als sehr geeigneter Indikator erwies sich Bromkresolpurpur, bei dem sich im pH-Bereich von 5,2–6,8 ein sehr deutlicher und verhältnismäßig scharfer Farbumschlag von Gelb in Violett zeigt.

Zwecks Entfernung des interferierenden Kohlendioxids aus der sauren Absorptionslösung nach der Stoffverbrennung (Azidität, verursacht durch entstehende Halogenwasserstoffsäuren; bei Proben, die in mit Kaliumnitrat imprägnierten Papieren verbrannt wurden, Azidität nach Ansäuren mit Salpetersäure) wurde die Lösung vor der Neutralisierung mit Stickstoff durchperlt. Beim Neutralisieren wurde die mit 0,05N Natriumhydroxid titrierte Lösung mit dem Stickstoffstrom gemischt.

Die Ergebnisse der Fluorbestimmung in den Proben organischer Substanzen sind in Tabelle I angeführt. Wie aus ihr ersichtlich ist, wird die Bestimmung in Gegenwart laufend eingesetzter Elemente, wie Stickstoff und Chlor, nicht gestört, schwefel- und phosphorhaltige Substanzen wurden nicht bestimmt.

*Abschließend spreche ich Dipl.-Ing. M. Bárta, Dipl.-Ing. F. Liška, Dipl.-Ing. O. Paleta und Dipl.-Ing. A. Pošta für die Überlassung der fluorierten organischen Substanzproben sowie den Frauen T. Pácaltová und H. Rábllová für die technische Hilfe bei der Serien-Fluorbestimmung in den organischen Substanzen meinen Dank aus.*

## LITERATUR

1. Čihalík J.: *Potenciometrie*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1961.
2. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
3. Frant M. S., Ross J. W.: *Science* 154, 1553 (1966).
4. Light T. S., Mannion R. F.: *Anal. Chem.* 41, 107 (1969).
5. Lingane J. J.: *Anal. Chem.* 39, 881 (1967).
6. Lingane J. J.: *Anal. Chem.* 40, 935 (1968).
7. Oliver R. T., Clayton A. G.: *Anal. Chim. Acta* 51, 409 (1970).
8. Pavel J., Kuebler R., Wagner H.: *Microchem. J.* 15, 192 (1970).
9. Schöniger W.: *Mikrochim. Acta* 1955, 123.
10. Selig W.: *Z. Anal. Chem.* 249, 30 (1970).
11. Shearer D. A., Morris G. F.: *Microchem. J.* 15, 199 (1970).
12. Warner T. B.: *Anal. Chem.* 41, 527 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.