

Über die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure

von

Dr. Julius Zellner.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1897.)

Die Gehaltsbestimmung der freien Fluorwasserstoffsäure ist zwar eine selten vorkommende Aufgabe; immerhin aber dürften die folgenden Bemerkungen vielleicht desshalb auf einiges Interesse Anspruch machen, weil die Fluorbestimmung sowohl nach der Rose'schen Methode, wie auch nach den massanalytischen Verfahren,¹ welche das Fluor durch Überführung in Fluorsilicium und Zersetzung desselben durch Wasser bestimmen, für die Anwendung auf freie Flussssäure zu umständlich ist.

In den Lehrbüchern finden sich betreff der Möglichkeit, die Fluorwasserstoffsäure direct zu titriren, widersprechende Angaben. Soweit meine Erfahrungen reichen, kann man die Fluorwasserstoffsäure mit Hilfe von Kalilauge und Phenolphthalein ohneweiters acidimetrisch bestimmen, wenn man zu der Säure einen ziemlichen Überschuss von Alkali zusetzt, kurze Zeit aufkocht und heiss zurücktitriert. Die so erhaltenen Zahlen stimmen hinreichend mit den gewichtsanalytisch gefundenen überein, wie folgende Beispiele zeigen mögen, welche in der Weise ausgeführt wurden, dass in derselben Portion der Säure dieselbe erst durch Massanalyse und hierauf durch Gewichtsanalyse bestimmt wurde:

¹ Archibald Liversidge, chemical News, 24, 226. Penfield, Fresenius Zeitschrift, 21, 120.

- I. 8·369 g Säure verbrauchten 47·9 cm^3 KOH vom Titré
1 cm^3 KOH = 0·00912 g HF und gaben 0·8495 g CaF_2 .
- II. 3·582 g Säure verbrauchten 30·0 cm^3 KOH vom Titré
1 cm^3 KOH = 0·00912 g HF und gaben 0·537 g CaF_2 .
- III. 2·968 g Säure verbrauchten 69·2 cm^3 vom gleichen Titré
wie II. und gaben 1·248 g CaF_2 .
- IV. 1·118 g Säure verbrauchten 38·5 cm^3 KOH vom gleichen
Titré und gaben 0·690 g CaF_2 .

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Massanalytisch	5·22	7·63	21·27	31·40
Gewichtsanalytisch	5·20	7·68	21·56	31·65

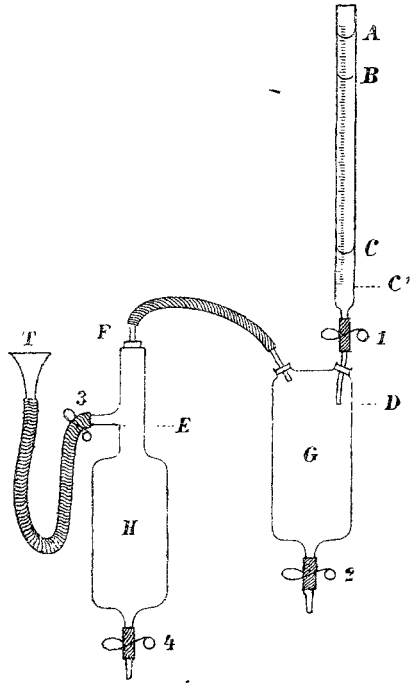
Titriert man in der Kälte, so findet man unter einander stimmende, aber bedeutend zu niedrige Zahlen. Die Differenzen zwischen Mass- und Gewichtsanalyse betragen bis zu 1% und darüber.

Das Abwägen der Flusssäure führt man recht genau in einem cylindrischen Hartgummigefäss aus, wie ich überhaupt bei der Analyse der Flusssäure die Anwendung des Platins nach Thunlichkeit umgehe. Der Boden des Gefässes hat einen durchbohrten Ansatz, an diesen wird mit Hilfe eines Stückchens Paragummischlauches, der durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann, ein kleines, in eine feine Spitze endendes Hartgummiröhrchen befestigt, von gleicher Form und Grösse wie die gläsernen Ablaufröhrchen, welche man bei Quetschhahnbureten anwendet, um ein tropfenweises Ausfliessen der Säure zu ermöglichen. Der ganze kleine Apparat, der aus Hartgummi leicht und billig herzustellen ist, wiegt im gefüllten Zustande etwa 60 g. Derselbe wird mit Hilfe eines Platindrahtes an der Wagschale befestigt, gewogen, durch Öffnen des Quetschhahnes ein beliebiges Quantum ausfliessen gelassen und die ausgeflossene Säure durch Zurückwägen bestimmt.

Zum genauen Abmessen bestimmter Volumina von Flusssäure habe ich den folgenden Apparat angewendet, dessen Princip vielleicht auch für andere Zwecke, bei denen es sich darum handelt, aus einem undurchsichtigen oder nicht calibrir-

barem Gefäss bestimmte Flüssigkeitsmengen abfliessen zu lassen, Anwendung finden kann.

Dasselbe besteht aus einer gewöhnlichen Burette, welche durch einen Gummischlauch mit einem Glasröhrchen verbunden ist; dieses letztere ragt durch einen Gummipfropfen in das Innere des mit 3 Ansätzen versehenen Gefässes *G*; der abwärtsragende Ansatz wird durch ein Stückchen Gummischlauch sammt Quetschhahn (2), der andere durch einen Gummipfropfen verschlossen, dem ein kleines Stück Hartgummiröhr eingepasst ist; an diesem letzteren ist ein starkwandiger Gasschlauch befestigt, der andererseits an das Hartgummigefäss *H* in gleicher Weise durch ein Hartgummiröhrchen sammt Gummipfropf angeschlossen ist. Das Gefäss *H* hat ausserdem noch zwei Öffnungen, an die eine wird ein Kautschuckschlauch mit einem in eine feine Spitze endenden Hartgummiröhrchen angesteckt, an den anderen Ansatz schliesst sich ein dickwandiger Gasschlauch, ebenfalls mit Klemme versehen, in welchen ein Hartgummitrichter *T* eingesteckt wird.



Man arbeitet mit diesem Apparate in folgender Art: man füllt die Burette mit Wasser und öffnet den Hahn 1, bis das Röhrchen bis *D* mit Wasser gefüllt ist, dann schliesst man denselben und öffnet den Hahn (2), durch welchen das überschüssige Wasser abläuft. Nun giesst man nach dem Öffnen des Quetschhahnes (3) durch den Trichter *T*, der über dem seitlichen Ansatz *E*, aber unterhalb *F* befestigt sein muss, die abzumessende Säure. Sobald das Gefäss *H* gefüllt ist und die Säure daher im Trichter nicht mehr sinkt, giesst man denselben

aus, wobei er möglichst tief gesenkt wird, so dass die Säure bis zum Niveau von E ausfliessen kann. Dann schliesst man die Hähne 2 und 3 und füllt die Burette bis zum Nullpunkt mit Wasser.

Wenn auf diese Weise der Apparat gefüllt ist, verfährt man zur Abmessung der Säure folgendermassen: man öffnet den Hahn (1), ein gewisses Quantum (a) des Wassers wird in das Gefäss (G) einfliessen und der Meniscus an einem bestimmten Punkte B stehen bleiben, wenn der Apparat tadellos in allen Verbindungen abgedichtet ist. Nun lässt man durch Öffnen des Hahnes (4) die Flusssäure ausfliessen, während welcher Zeit das Wasser aus der Burette ebenfalls abfliesst, bis man den Quetschhahn (4) wieder schliesst; der Meniscus in der Burette bleibt dann wieder an einem bestimmten Theilstriche C stehen, das Volum von B bis C sei b .

Die Berechnung des ausgeflossenen Säurequantums gestaltet sich in folgender Art: man bestimmt ein für alle Mal den Rauminhalt des Gefässes (G) und der Verbindung mit dem Gefässe (H) bis zum Niveau (E), und zwar entweder durch einen Blindversuch, indem man das aus H abfliessende Wasser misst, oder durch directe Calibrirung in der Weise, dass man die Gefässe (G) und (H) mit Wasser füllt, die Hähne (2) und (3) öffnet und die Menge des abgeflossenen Wassers bestimmt. Das so erhaltene Volum, das man leicht auf $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ genau bestimmen kann, sei v . Endlich misst man noch ein für alle Mal die Höhe AD und die Höhe, welche 1 cm der Scala einnimmt.

Ist der Barometerstand in Wasser ausgedrückt B , h_1 die Höhe DB , h_2 die Entfernung CD und x die Menge der abgeflossenen Säure, so muss mit Bezugnahme auf die oben angegebene Bezeichnung die Gleichung bestehen:

$$(v-a)(B+h_1) = (v+x-a-b)(B+h_2).$$

Daraus folgt

$$(v-a)(h_1-h_2) = (x-b)(B+h_2)$$

und

$$x = b + \frac{(v-a)(h_1-h_2)}{B+h_2}.$$

Die Formel gilt nur für den Fall, dass die Temperatur während des Versuches constant ist, was für die kurze Zeit einer Titration immer zu erreichen ist. Die Tension des Wasserdampfes braucht in die Berechnung nicht aufgenommen zu werden.

Bei meinem Apparate war $v = 158.8 \text{ cm}^3$, $AD = 63.3 \text{ cm}^3$, die Höhe eines Cubikcentimeters der Theilung $= 0.80 \text{ cm}$. Zur Controle der Genauigkeit wurden z. B. folgende Bestimmungen ausgeführt:

$$\begin{array}{l} 1. \text{ Anfänglicher Stand in der Burette} \dots\dots 3.6 \\ \quad \text{Stand } B \dots\dots\dots 11.3 \\ \quad \text{Stand } C \dots\dots\dots 49.8 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 7.7 \text{ cm}^3 \\ b = 38.5 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$B = 748 \text{ mm Hg} = 1017.28 \text{ cm H}_2\text{O}$$

$$h_1 = 54.26 \text{ cm}$$

$$h_2 = 23.46, C_1D = 23.3 \text{ cm};$$

daraus berechnet

$$x = 42.98 \text{ cm}^3$$

direct gemessen

$$x = 42.90 \text{ cm}^3.$$

$$\begin{array}{l} 2. \text{ Anfänglicher Stand} \dots\dots\dots 33.55 \\ \quad \text{Stand } B \dots\dots\dots 37.95 \\ \quad \text{Stand } C \dots\dots\dots 47.80 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 4.4 \text{ cm}^3 \\ b = 9.85 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$B = 750 \text{ mm Hg} = 1020.00 \text{ cm H}_2\text{O}$$

$$h_1 = 32.84 \text{ cm}$$

$$h_2 = 24.96 \text{ cm}, C'D = 23.3 \text{ cm};$$

berechnet

$$x = 11.01 \text{ cm}^3$$

gemessen

$$x = 10.95 \text{ cm}^3.$$

Zum Schlusse möchte ich noch einige Bemerkungen über die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flusssäure machen. Zu derselben verwende ich Hartgummipyknometer, welche allerdings den Nachtheil haben, dass sie schwer bis zur Constanz des Gewichtes trocken zu bekommen sind, weshalb es sich empfiehlt, den Boden abschraubbar zu machen. Für

mindergradige Flusssäure kann man sich zweckmässig eines Senkkörpers bedienen, dessen metallener Kern mit einer dicken Schichte von Hartpech überzogen ist; in dasselbe wird ein feiner Platindraht eingeschmolzen. Das Theerhartpech ist gegen Flusssäure bekanntlich ganz indifferent. Die auf beiderlei Art gewonnenen Zahlen sind bis auf eine Einheit der dritten Decimale genau.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass die in den Lehrbüchern sich findende Angabe Bineau's, dass die Säure von 1·15 specifischen Gewicht 35·35% HF enthält, nicht richtig ist. Ich fand bei nahezu chemisch reiner Säure von 1·148 specifischem Gewichte einen Procentgehalt von 41·1% HF, bei einer minder reinen Säure von 1·162 specifischem Gewichte einen Gehalt von 40·42 HF, so dass die obige Angabe bedeutend zu niedrig ist.

Fluorwasserstoffsäuren verschiedener Provenienz zeigen oft ziemlich verschiedene specifische Gewichte bei nahezu gleichem Procentgehalte an freier Säure, weil Verunreinigung durch Kieselflusssäure sehr die Dichte beeinflusst.¹ Die sonstigen Verunreinigungen der Flusssäure betragen bloss einige Tausendtel Procent und bestehen aus Farbstoff und etwas Eisen, herrührend aus den Gummigefässen.

Ich behalte mir Mittheilungen über die Trennung der Flusssäure von der Kieselflusssäure, sowie über die Beziehungen zwischen specifischen Gewicht und Procentgehalt der Flusssäure vor.

¹ Sowohl bei Titration wie Gewichtsanalyse nach Rose wird H_2SiF_6 als HF mitbestimmt; daher stimmen dieselben auch bei beträchtlichem Gehalte an H_2SiF_6 mit einander überein. Man erhält so natürlich nur die Gesamtmenge an freier Säure, nicht die wirklich vorhandene Flusssäure.