

Eine neue quantitative Bestimmung des Fluors und über die Zusammensetzung des Eisen- fluorids

von

Ernst Deussen.

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

I. Teil.

Literaturübersicht über Fluorbestimmungsmethoden.

1. Kobell, Journal für prakt. Chemie, *92*, 385 (1864).
Ost, Berl. Ber., *26*, 151 (1893).
Wislicenus H., Zeitschr. für angew. Chemie, *706* (1901).
 2. Jannasch und Röttgen, *9*, 267 (1894).
 3. Wöhler, Pogg. Annalen, *48*, 87 (1839).
Weinland, Zeitschr. für anorg. Chemie, *21*, 45 (1899).
 4. Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie, *5*, 190 (1866).
Brandel, Lieb. Annalen, *213*, 2 (1882).
Bullheimer, Zeitschr. für angew. Chemie, *101* (1901).
 5. Liversidge, Chem. News, *24*, 226.
Penfield, Am. Chem. J., *1*, 27.
Tammann, Zeitschr. für analyt. Chemie, *24*, 328 (1885).
Bein, Zeitschr. für analyt. Chemie, *26*, 733 (1887).
Lasne, Zeitschr. für analyt. Chemie, *28*, 348, und Bull. Soc. chim., *50*, 167.
Offermann, Zeitschr. für angew. Chemie, *615* (1890).
Carnot, Compt. rend., *114*, 750 (1892).
Marchetti, Zeitschr. für anorg. Chemie, *10*, 66 (1895).
Harker, Chem. News, *82*, 56 und 64 (1900).
Burk, J. Am. Chem. Soc., *23*, 825 (1901).
Treadwell und Koch, Zeitschr. für analyt. Chemie, *43*, 494 (1904).
 6. Oettel, Zeitschr. für analyt. Chemie, *25*, 505 (1886).
Hempel und Scheffler, Zeitschr. für anorg. Chemie, *20*, 1 (1899).
-

Eine Fluorbestimmungsmethode, die wohl geeignet sein dürfte, die bisherigen Methoden in manchen Fällen zu ersetzen oder zu ergänzen, besteht in der Hauptsache darin, daß die fluorhaltige Substanz zusammen mit reinem überschüssigen Calciumoxyd in zwei ineinandergefügten Platintiegeln von verschiedener Größe erhitzt und das entstandene Fluorcalcium nach Herauslösen des überschüssigen Kalkes zur Wägung gebracht wird. Diese Versuchsanordnung verdanke ich einer privaten Mitteilung des Herrn Dr. W. Lenz, welcher Ende der 1870er Jahre diese Methode benutzt hat, um in einigen von ihm dargestellten organischen Fluorverbindungen das Fluor quantitativ zu bestimmen.¹

Bei meinen Arbeiten über die Einwirkung von Flußsäure auf Eisen und seine Oxydverbindungen² versuchte ich nach den Angaben von Scheurer-Kestner³ aus dem Eisenfluorid $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 9\text{aq.}$ durch NH_3 ein Oxyfluorid darzustellen, welches die Formel $\text{Fe}_2\text{O}(\text{HO})_3\text{F}$ besitzen sollte. Durch orientierende Versuche nach dieser Richtung überzeugte ich mich, daß die Verhältnisse komplizierter waren, als sie Scheurer-Kestner annimmt. Schon Gmelin-Kraut hat in seinem Handbuch der Chemie⁴ darauf hingewiesen, daß die von dem genannten Forscher für das Oxyfluorid $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_3\text{F}$ aufgestellte Formel nicht mit den von ihm gefundenen Analysenzahlen übereinstimmt. Folgende Tabelle zeigt zur Genüge den Rechenfehler von Scheurer-Kestner:

	Von Scheurer-Kestner		Die theoretischen Zahlen in richtiger Berechnung
	gefunden (im Mittel)	berechnet für $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_3\text{F}$	
Fe.....	57·2	56·62	56·58
H ₂ O	10·55	9·6	9·09
F	—	9·09	9·596

Nach alledem hielt ich es für angebracht, die Zusammensetzung des Scheurer-Kestner'schen Eisenfluorids nachzuprüfen.

¹ Berl. Ber., 12, 580 (1879).

² Zeitschr. für anorg. Chemie, 44, 300 und 408 (1895).

³ Ann. de Chim. et de Phys., 63, 472 (1863).

⁴ III, 364.

Da mir bei diesen Arbeiten die Lenz'sche Fluorbestimmungsmethode ausgezeichnete Dienste leistete, will ich dieselbe zuerst besprechen und dann die Untersuchungen über das Eisenfluorid folgen lassen.

Die Lenz'sche quantitative Bestimmung von Fluor in einigen Fluoriden.

(Bearbeitet von Heinrich Keßler.)¹

In einem Platintiegel von der Größe eines Fingerhutes wird die zu analysierende Substanz abgewogen, mit einer geringen Menge reinen Calciumoxyds² vermengt und dann der Tiegel bis zum Rande mit CaO gefüllt. Hierauf bringt man denselben in einen anderen, größeren Platintiegel derartig, daß der Boden des kleinen Tiegels nach oben zeigt und füllt den größeren Tiegel vollständig mit CaO an. Mittels eines Ringbrenners erhitzt man die ineinandergefügten Tiegel ganz allmählich bis zur beginnenden Rotglut. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt der beiden Tiegel in ein Becherglas von zirka 1 l Fassungsraum, löscht mit Wasser vorsichtig ab und gibt so lange verdünnte Essigsäure zu, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Darauf fügt man an Alkohol so viel hinzu, als der zehnte Teil der Flüssigkeit beträgt. Das Calciumfluorid wird nach mehreren Stunden abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure, der etwas Alkohol zugefügt ist, so lange gewaschen, bis sich mit Ammoniumoxalat keine sofort auftretende Calciumreaktion mehr zeigt. Nun wird in bekannter Weise das Calciumfluorid zur Wägung gebracht und zur Kontrolle in CaSO₄ übergeführt.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde der Fluorgehalt in einem reinen Natriumfluorid, welches aus Natriumbicarbonat und reiner, selbst dargestellter Flußsäure gewonnen wurde, und in Ammoniumfluorid (von Kahlbaum bezogen) bestimmt, welches zwecks Reinigung in der Kälte aus Wasser umkristallisiert wurde.

¹ Siehe dessen Inauguraldissertation. Leipzig, 1906.

² Es ist zweckmäßig, das Calciumoxyd selbst darzustellen.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser quantitativen Bestimmungen zusammengestellt.

0·2069 g NaF	gaben	0·1881 g CaF ₂	= 44·29%	F (theor. = 45·183% F).
0·1952 g	»	» 0·1777 g	» = 44·35%	F.
0·2210 g NH ₄ F	gaben	0·2288 g CaF ₂	= 50·438%	F (theor. = 51·294% F).
0·1280 g	»	» 0·1326 g	» = 50·469%	F.
0·1288 g	»	» 0·1334 g	» = 50·458%	F.

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes:

1. Der F-Gehalt wurde regelmäßig annähernd um 0·8% zu niedrig gefunden. In Anbetracht der Schwierigkeiten, die alle Fluorbestimmungen mehr oder weniger aufweisen, ist diese Differenz gering.

2. Das Fluorammon des Handels, welches häufig auch saures Fluorammon genannt wird, besitzt die Zusammensetzung NH₄F und nicht NH₄FFH.¹

II. Teil.

Untersuchung über die Zusammensetzung des Scheurer-Kestner'schen Eisenfluorids Fe₂F₆ 9 aq.

(Experimenteller Teil von H. Keßler bearbeitet.)

Die ersten Angaben über das Eisenfluorid rühren von Berzelius² und Scheurer-Kestner³ her. Letzterer stellte es durch Auflösen von Fe in HF bei Gegenwart von HNO₃ dar; er gibt unter anderem an, daß das Salz bei 100° 14·2% H₂O (= 3 H₂O) verliert. Die von ihm gefundenen Analysenzahlen sind für:

	Gefunden	Berechnet
Fe.....	28·85	28·96
F.....	—	29·38
H ₂ O.....	41·70	41·66

Auf Grund dieser Zahlen kam Scheurer-Kestner zu der Formel Fe₂F₆ 9 aq.

¹ Vergl. hierzu die Angaben in der Zeitschr. für anorg. Chemie, 44, 340 (1905).

² Lehrbuch der Chemie von Berzelius.

³ L. c.

Später haben Speranski und Peters¹ Leitfähigkeit, Molekulargewicht u. s. w. dieses Salzes bestimmt. Bei der Darstellung des Salzes richtete sich Peters nach den Angaben von Scheurer-Kestner und erhielt hiebei die oben erwähnte wasserärmere Verbindung $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{ aq.}$ Peters' Analysenzahlen sind folgende:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{ aq.}$
Fe	33·5	33·5
F	34·0	34·3
H ₂ O	32·1	32·2

Bei der Darstellung des Eisenfluorids verfuhr ich so, daß ich bald reinen Eisendraht in HF löste und bei Gegenwart von überschüssiger reiner HF mit HNO_3 oxydierte, bald Fe_2O_3 oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in HF löste und auch hier noch HNO_3 zugab, um eine möglichst vollkommene Oxydation herbeizuführen. Ich erhielt hiebei regelmäßig dasselbe Produkt mit denselben allgemeinen Eigenschaften.

Das Salz ist in dickeren Schichten fleischfarben bis rötlich, in dünnen Schichten und unter dem Mikroskop betrachtet weiß, beziehungsweise farblos. Die Kristalle zeigen Oktaederform und erleiden, auf 100° erhitzt, eine teilweise Zersetzung. Wird das Salz geglüht, so geht es unter Abgabe von H_2O und HF, wobei kleine Mengen unzersetzten Salzes sublimieren, in Eisenoxyd über. Die Literaturangaben über die Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser und Alkohol decken sich mit meinen Beobachtungen. Dagegen lieferten die Untersuchungen über die Zusammensetzung ein anderes Resultat, wie aus dem folgenden hervorgeht.

Analysen.

1. Fe-Bestimmung.

Das Eisen wurde nach Verjagen der Flußsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure in bekannter Weise als Fe_2O_3 bestimmt.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 26, 223 (1898).

0·1359 g	Substanz	gaben	0·0652 g	Fe ₂ O ₃	=	33·58 %	Fe	
0·0802 g	>	>	0·0386 g	>	=	33·69 %	>	
0·1655 g	>	>	0·0800 g	>	=	33·90 %	>	
<hr/>							Mittel = 33·76 %	Fe

2. H₂O-Bestimmung.

Zu dem Zwecke wurde die Substanz in einem Kugelrohr mit sorgfältig getrocknetem Bleioxyd gemischt und im trockenen Luftstrom erhitzt. Das Wasser wurde in einem CaCl₂-Rohre aufgefangen und gewogen.

0·0779 g	Substanz	gaben	0·0280 g	H ₂ O	=	35·94 %	
0·1162 g	>	>	0·0412 g	>	=	35·46 %	
0·1262 g	>	>	0·0460 g	>	=	36·45 %	
0·1446 g	>	>	0·0516 g	>	=	35·68 %	
0·1407 g	>	>	0·0506 g	>	=	35·96 %	
<hr/>							Mittel = 35·90 %

3. F-Bestimmung.

Das Fluor nach dem Vorgange von Weinland¹ mittels Normal-Kalilauge quantitativ zu bestimmen, war nicht an­gängig, da man hiebei völlig unbrauchbare Werte erhält. Die Bestimmung wurde nach der Lenz'schen Methode ausgeführt, die im vorliegenden Falle eine Ergänzung erfahren mußte, da ein Herauslösen des beim Glühen mit CaO entstandenen Fe₂O₃ mit verdünnter Essigsäure nicht durchführbar war. Der Gedanke lag nahe, das Herauslösen von Fe₂O₃ mit HF vorzunehmen, da ja das Lösungsvermögen dieser Säure ein so großes ist.² Zu dem Zwecke wurde der Glührückstand, aus CaF₂+Fe₂O₃ bestehend, zweimal mit mäßig verdünnter reiner HF auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene eingedampft, wodurch das Fe₂O₃ in Lösung ging. Hierauf wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und zuerst mit einigen Tropfen erwärmter HF, dann

¹ L. c.

² Vergl. Zeitschr. für anorg. Chemie, 44, 411 (1905), und Zeitschr. für angew. Chemie, 813 (1905).

mit wenig Wasser ausgewaschen.¹ Das gereinigte CaF_2 wurde schwach geglüht, gewogen und in CaSO_4 übergeführt.

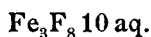
0·1361 g	Substanz	gaben	0·0826 g	CaF_2	$= 29·57\%$	F
0·1100 g	>	>	0·0672 g	>	$= 29·76\%$	F
0·1008 g	>	>	0·0617 g	>	$= 29·82\%$	F
0·1472 g	>	>	0·0904 g	>	$= 29·92\%$	F

Mittel $= 29·77\%$ F

Im Mittel wurde also gefunden für:

Fe	33·63%
F	30·57% ²
H_2O	33·90%
		<hr/>
		100·10%

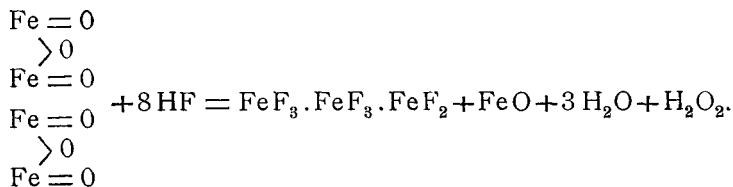
Diesem Analysenbefund entspricht glatt die Formel:



Dieselbe verlangt für:

Fe	33·6%
F	30·4%
H_2O	36·0%
		<hr/>
		100·0%

Formuliert man den chemischen Vorgang bei der Einwirkung von HF auf Fe_2O_3 , so ergibt sich folgende Gleichung:



¹ Zur Filtration HF-haltiger Flüssigkeiten dienten Guttaperchatrichter.

² Unter Berücksichtigung einer Korrektur von 0·8: $29·77 + 0·8 = 30·57$.

Tatsächlich gelang es, H_2O_2 nachzuweisen, und zwar mit frisch bereitetem Jodkaliumstärkepapier und mit Indigo-lösung. Da die Prüfung auf Ozon mit Tetrapapier negativ ausfiel, so ist dies ein Beweis wohl dafür, daß die eben erwähnten Reaktionen von Wasserstoffsuperoxyd herrührten.

Die Verbindung $\text{Fe}_3\text{F}_8 \cdot 10 \text{ aq.}$ setzt ferner nach der oben gegebenen Formulierung das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen voraus, es kann sich also nicht, wie Scheurer-Kestner und Berzelius annahmen, um ein Ferrifluorid Fe_2F_6 handeln. Das zweiwertige Eisen in der Verbindung konnte qualitativ auf folgende Weise nachgewiesen werden:

Löst man in einem mit Bunsen'schem Ventil versehenen Kölbchen, in das man CO_2 einleitet, die Substanz in ausgekochter verdünnter H_2SO_4 und versetzt dann mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung, so erhält man einen Niederschlag von Turnbullsblau.

Eine quantitative Bestimmung des zweiwertigen Eisens mittels KMnO_4 gelang nicht. Nur ein Drittel des nach der Formel zu erwartenden Gehaltes an zweiwertigem Eisen wurde gefunden. Diese Versuche sind also nur ein weiterer qualitativer Nachweis für das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen.

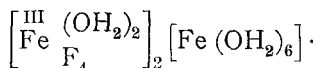
Die Ferrireaktionen gibt die Verbindung erst nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure oder Essigsäure.

Nach alledem dürfte es hinlänglich bewiesen sein, daß das bisher in der Literatur als $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 9 \text{ aq.}$ bekannte Salz eine Ferriferroverbindung von der summarischen Zusammensetzung $\text{F}_3\text{F}_8 \cdot 10 \text{ aq.}$ ist.

Für die Komplexität des Salzes sprechen folgende Gründe: Die Ferrionen sind, wie erwähnt, erst nach Ansäuern nachweisbar. Die Leitfähigkeit in wässriger Lösung ist nach Speranski und Peters¹ gering; das Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktmethode in wässriger Lösung mittels eines Platinapparates von mir bestimmt, beträgt 161, beziehungsweise 165; die Theorie verlangt für Fe_3F_8 den Wert 320. Zur Zeit ist die Annahme sehr wahrscheinlich, daß diese Fluoreisenverbindung ein Ferrosalz einer komplexen Ferrifluorwasserstoffsäure ist.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 26, 223 (1898).

Herr Prof. Dr. A. Werner erteilt dieser Verbindung, wie er auf meine Anfrage gütigst mitteilte, folgende vorläufige Formel:



Ersetzt man in der Verbindung Fe_3F_8 das Fluor durch Sauerstoff, so erhält man die Formel für Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 , ein weiterer Beweis für die Verwandtschaft von Fluor mit Sauerstoff.

Aus den angeführten Daten ergibt sich, daß die Flußsäure mit Eisenoxyd eine ganz anders zusammengesetzte Verbindung eingeht als die übrigen Halogenwasserstoffsäuren und insbesondere die Salzsäure. Die Sonderstellung der Flußsäure tritt wieder deutlich zu Tage.¹

Nicht unerwähnt will ich lassen, daß das von Weinland und Köppen² dargestellte Ferri-Ferrofluorid $\text{FeF}_3 \cdot \text{FeF}_2$ 7 aq. in seinen Eigenschaften ein von der Verbindung Fe_3F_8 10 aq. durchaus verschiedenes Verhalten zeigt, wie ich mich durch vergleichende Kontrollversuche überzeugen konnte und wie aus folgender Tabelle ersichtlich wird.

F_2F_5 7 aq.

Fe_3F_8 10 aq.

Erbsengelbe Kristalle von rhomboederähnlicher Form.

Farblose Kristalle von Oktaederform, in dickerer Schicht fleischfarben bis rötlich.

NH_3 fällt:

schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat.

rotbraune fluorhaltige Fe-Verbindung.

Ferro- und Ferriionen:

schon ohne Säurezusatz nachweisbar.

erst nach Säurezusatz nachweisbar.

¹ Vergl. hiezu meine Ausführungen in der Zeitschr. für anorg. Chemie, 49, 300 (1906).

² Zeitschr. für anorg. Chemie, 22, 266 (1900).

Ferrogehalt:

quantitativ mit KMnO_4 quantitativ nicht be-
bestimmbar. stimmbar.

Zum Schlusse weise ich kurz darauf hin, daß mancherlei frühere Untersuchungen, die sich mit dem Eisenfluorid beschäftigten, einer Nachprüfung unterzogen werden müssen.
