



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

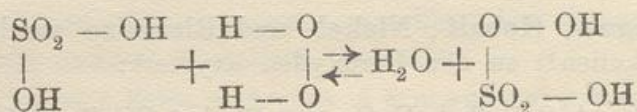
**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Gruppe VI

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)



Unterwirft man die Lösung der Caroschen Säure, bei Anwesenheit von wenig Wasser der Destillation unter Minderdruck, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Im Destillat läßt sich leicht  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachweisen.

Die Sulfomonopersäure kristallisiert in durchsichtigen Prismen, die bei  $45^\circ \text{C}$  unzersetzt schmelzen. Sie unterscheidet sich von Wasserstoffperoxyd dadurch, daß sie Permangansäure nicht reduziert, mit Titansäure keine Gelbfärbung und mit Chromsäure keine Blaufärbung gibt. Von der Perschwefelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie aus Jodkaliumlösungen sofort schwarzes Jod ausfällt und Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert.

## Gruppe VI.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

Bariumchlorid gibt weiße, in Säuren fast unlösliche Fällungen.

### Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die reine konzentrierte Schwefelsäure, auch Monohydrat genannt, ( $\text{SO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$ ), ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.84. Beim Erhitzen gibt diese Säure schwere weiße Dämpfe von  $\text{SO}_3$  ab, wobei der Siedepunkt sehr rasch von  $331.7^\circ$  auf  $338^\circ$  ansteigt. Bei dieser Temperatur geht dann 98%ige Säure über vom spezifischen Gewicht 1.84. Das ist die konzentrierte Schwefelsäure des Handels. Säure dieser Konzentration kann aus der verdünnteren Bleikammersäure von 53—57% durch Eindampfen erhalten werden.

Bis zu hohen Konzentrationen ist die Schwefelsäure ein guter Leiter der Elektrizität. Die Säure mit maximaler spezifischer Leitfähigkeit ( $\alpha = 0.738$ ) ist ca. vierfach normal. Erst in der Nähe von 100% geht die Leitfähigkeit sprunghaft auf kleine Werte herab.

In konzentrierter Lösung zeigt die Schwefelsäure stufenweise Dissoziation und bildet dementsprechend auch saure und neutrale Salze.

In verdünnter Lösung dagegen verhält sich die Schwefelsäure wie ein starker Elektrolyt mit totaler Dissoziation. (Vgl. S. 15.)

Das Sulfation bildet komplexe Anionen, besonders mit den drei- und vierwertigen Kationen der seltenen Erden. Die Bildung solcher Komplexe zeigt sich durch die stark verzögerte oder ausbleibende



Fällung mit Ba-Ion. In alkalischer Lösung werden die Komplexe zerstört.

Konzentrierte Schwefelsäure wird häufig als Trockenmittel verwendet. Der Wasserdampfdruck von 82%iger Schwefelsäure ist zwischen 20 und 95° rund  $\frac{1}{80}$  von demjenigen des reinen Wassers.

Das Monohydrat kann mit beliebigen Mengen des Anhydrides  $\text{SO}_3$  gemischt werden. Man bezeichnet solche Gemische als Oleum, wegen der öligen Beschaffenheit, oder als rauchende Schwefelsäure, weil sie in Berührung mit Luft weiße Nebel bilden. Einige physikalische Daten von häufig verwendeten Schwefelsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäure	Spezifische Leitfähigkeit x	Spezifisches Gewicht	Mol. $\text{H}_2\text{O}$ pro Mol. $\text{SO}_3$	Smp.
4n $\text{H}_2\text{SO}_4$ bestleitende Säure	0.738	1.22	23.3	—
Kammersäure 53—57% $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.49—0.42	1.43—1.47	5.83—5.13	—30 bis —25
Dihydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 85.5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.098	1.79	2	+ 9
konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ des Handels 98%ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.06	1.84	1.11	ca. 0
Monohydrat 100%ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.0157	1.83	1	+ 10.4
25%iges Oleum	—	1.93	0.71	ca. 0
45%iges Oleum	—	1.97	0.50	ca. + 35
60%iges Oleum	—	1.99	0.35	0

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate. Die meisten Sulfate sind löslich in Wasser, schwer löslich ist das Calcium-



sulfat, sehr schwer das Strontium- und Bleisulfat und so gut wie unlöslich das Bariumsulfat. Außerdem sind verschiedene basische Sulfate (Hg, Bi, Cr) in Wasser unlöslich, lösen sich aber meist leicht nach Zusatz von Säure.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelsäure gibt selbstverständlich keine Reaktion.
2. Silbernitrat erzeugt in verdünnter Lösung keine Reaktion, in konzentrierter Lösung entsteht eine weiße, kristallinische Fällung (100 Teile Wasser lösen bei 18° 0.58 Teile Salz).
3. Bariumchlorid fällt aus den verdünntesten Lösungen weißes, in Säuren unlösliches Bariumsulfat.
4. Bleiacetat fällt weißes Bleisulfat, löslich in konzentrierter Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Ammonacetat und Ammontartrat (vgl. S. 207), auch in Natriumthiosulfat.

Um in den unlöslichen Sulfaten das  $\text{SO}_4$ -Ion nachzuweisen, behandelt man sie mit Soda, wobei unlösliches Karbonat und lösliches Natriumsulfat entsteht.

Bleisulfat (auch Calcium- und Strontiumsulfat) wird durch Kochen mit Sodalösung leicht zersetzt, Bariumsulfat auf diese Weise nur sehr unvollständig, leicht dagegen durch Schmelzen mit der vierfachen Sodamenge (vgl. S. 94).

Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Säure) werden die Sulfate nicht reduziert.

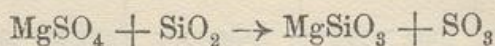
Aus Schwefelsäure, die über zweifach molar ist, wird beim Kochen mit Zink oder Cadmium langsam Schwefelwasserstoff entwickelt.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen Salze der Alkalien schmelzen schwer, ohne Zersetzung ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 1066°,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei 884°); die sauren Sulfate schmelzen sehr leicht ( $\text{KHSO}_4$  bei 200°) unter Abgabe von Wasser und von  $\text{SO}_3$  bei ca. 350° (vgl. S. 120).

Die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies erleiden beim Erhitzen mit der Bunsenflamme keine Zersetzung. Die übrigen Sulfate werden mehr oder weniger stark zersetzt.

Quantitative Zersetzung tritt ein beim Glühen mit Kieselsäure:



Alle Sulfate geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle Natriumsulfid, das auf blankes Silber gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Silbersulfid erzeugt, Heparreaktion.



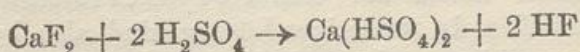
## Fluorwasserstoffsäure HF.

**Vorkommen.** Der Fluorwasserstoff wird in den Exhalationen von Vulkanen angetroffen. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind das Natriumaluminiumfluorid ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) Kryolit, auch Eisstein genannt, monoklin kristallisierend, dann der Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) oder Flußspat, welcher regulär kristallisiert. In kleineren Mengen tritt der Fluorit oft als Begleiter in Zinkblenden, Bleiglanz und Pyriten auf. Ferner ist das Fluor ein wesentlicher Bestandteil des Apatits  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ , auch findet es sich in vielen Silikaten, z. B. Topas ( $\text{SiO}_4\text{F}_2$ ) $\text{Al}_2$ , Lepidolith, Chondroit u. a. m.

Das Fluor ist also immer im Boden zu finden. Fluorgehalt (in mg Fluor pro Liter) im Quellwasser: ca. 1, in seltenen Fällen bis 6; in Fluß- und Seewasser: ca. 0.6 und in Meerwasser 0.2 bis 0.3.

Das Fluor ist auch ein ständiger Bestandteil der Pflanzen und des Tierkörpers. In Getreide- und Grasaschen sind 0.3—1‰ Fluor enthalten; in Knochenaschen 0.4—4‰.

**Bildung.** Der Fluorwasserstoff wird erhalten durch Zersetzung der Fluoride mittels konzentrierter Schwefelsäure in Platin- oder Bleiretorten:



**Eigenschaften.** Der Fluorwasserstoff ist bei Temperaturen über 20° C ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlung leicht zu einer bei 19.4° C siedenden, leicht beweglichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit kondensieren läßt, die aus Doppelmolekülen  $\text{H}_2\text{F}_2$  besteht. Die Dämpfe des Fluorwasserstoffs besitzen einen stechenden Geruch und sind außerordentlich giftig. Auf der Haut erzeugt konzentrierte Flußsäure sehr schmerzhaft Wunden.

Die wässrige Lösung von 35.4% mit dem spez. Gew. 1.15 siedet bei 120° (Siedepunktmaximum).

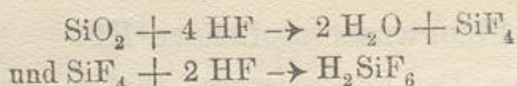
Verdünnere Lösungen lassen sich durch Eindampfen bis zu diesem Gehalt konzentrieren, während konzentriertere Lösungen beim Eindampfen HF verlieren, bis der Gehalt auf 35.4% HF gesunken ist.

Von allen Säuren unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure durch ihre Fähigkeit Kieselsäure aufzulösen, eine Eigenschaft, die in der Technik zum Ätzen von Glas, in der analytischen Chemie zum Nachweis des Fluors und der Kieselsäure und ebenso zur Aufschließung von Silikaten verwendet wird.

Wegen der leichten Angreifbarkeit des Glases muß die Flußsäure in Platin-, Wachs- oder Hartgummiflaschen aufbewahrt und in Platin- oder Bleigefäßen dargestellt werden.

Fluorwasserstoff reagiert mit  $\text{SiO}_2$  wie folgt:





Die Geschwindigkeit des Angriffs ist je nach Korngröße der Kieselsäure sehr verschieden.

So fand Mackintosh<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von 9%iger Flußsäure im Überschuß auf Quarz- und Opalpulver, daß der Quarz nach einer Stunde 1.56%, der Opal dagegen 77.28% seines Gewichtes verloren hatte.

Übergießt man gefällte und geglühte Kieselsäure mit starker Flußsäure, so löst sie sich fast momentan unter Zischen und starker Erwärmung und Schäumen auf, während Quarzpulver nur ganz allmählich in Lösung geht.

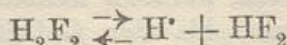
Die meisten Silikate stehen in bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Flußsäure, zwischen der gefällten Kieselsäure und dem Quarz, doch gibt es eine Anzahl Silikate, die noch schwerer als Quarz und sogar einige, die nur unvollständig durch Flußsäure aufgeschlossen werden.

Der hohe Siedepunkt der Fluorwasserstoffsäure, sowie die Bildung saurer Salze lassen auf eine Polymerisation des Fluorwasserstoffs schließen. In wässriger Lösung sind also bei hoher Konzentration neben F'-Ion auch noch HF'<sub>2</sub>-Ion und noch komplexere Ionen vorhanden.

Die Dissoziationskonstante der Fluorwasserstoffsäure hat daher nur für einen kleinen Konzentrationsbereich im Sinne einer einwertigen Säure Gültigkeit. So findet E. Deussen<sup>2)</sup> für den Bereich von 0.01—0.001 normalen Lösungen, in denen die Flußsäure nicht mehr stark assoziiert ist, für die Dissoziationskonstante die Werte:

$$\frac{(\text{H}') \cdot (\text{F}')}{(\text{HF})} = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 7.4 \cdot 10^{-4}$$

während die Dissoziation der dimeren Säure nach:



als sehr weitgehend anzunehmen ist.

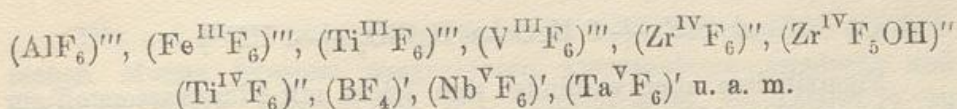
Die Fluorwasserstoffsäure ist also etwa von der Stärke der Ameisensäure. Die Lösungen der Alkalifluoride reagieren daher nur schwach alkalisch.

Charakteristisch für das Fluor ist seine Neigung zur Bildung von Komplexen mit drei- und mehrwertigen Kationen, die zum Teil sehr beständige Anionen darstellen:

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 102 (1886).

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Chem. 44, 315 (1905).





Unter diesen gehören die Zirkonfluoride zu den stabilsten Fluorkomplexen. Zirkonnitrat entzieht daher den meisten Fluorsalzen das Fluorion zur Bildung der oben erwähnten Fluorkomplexe.

Infolge der Komplexbildung mit  $\text{Fe}'''$  und  $\text{Al}'''$  löst sich das  $\text{CaF}_2$  in Ferrichlorid, in Aluminiumchlorid und in Zirkonnitrat. In Aluminiumchlorid löst sich nur gefälltes  $\text{CaF}_2$  vollständig.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Fluoride der Alkalien, des Silbers, Aluminiums, Zinns und des Quecksilbers sind in Wasser löslich. Unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich sind die Fluoride der alkalischen Erden, des Bleis, Magnesiums und Zinks.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende für die Reaktionen 1, 2 und 3 gepulvertes Fluorcalcium und für die Reaktionen 4, 5, 6 und 7 eine Lösung von Fluornatrium.

1. Verdünnte Schwefelsäure<sup>1)</sup> wirkt nur wenig ein.

2. Konzentrierte Schwefelsäure<sup>2)</sup> reagiert leicht in der Wärme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff:<sup>3)</sup>



Wird diese Reaktion im Reagenzglas vorgenommen, so greift der Fluorwasserstoff das Glas an unter Bildung von flüchtigem Fluorsilicium nach



Das bei diesen Reaktionen entstehende Fluorsilicium ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das durch Wasser sehr leicht in Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure gespalten wird, wobei die Metakieselsäure alsbald zur Gallerte polymerisiert.

<sup>1)</sup> Keine Entwicklung von Fluorwasserstoff. Dagegen gibt wässrige verdünnte Fluorwasserstoffsäure eine glatte transparente Glasätzung, während dampfförmiger Fluorwasserstoff das Glas rauh anätzt.

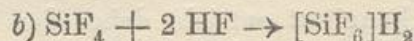
<sup>2)</sup> Nach Ruff u. Braun (B. 1914, S. 646) wendet man zur Darstellung der Flußsäure 90%ige Schwefelsäure an. Bei anhydridhaltiger Schwefelsäure kann die HF-Bildung ganz ausbleiben, indem sich die schwerflüchtige Fluorsulfonsäure ( $\text{SO}_2\text{F}(\text{OH})$ ) bildet.

<sup>3)</sup> Das wasserfreie Aluminiumfluorid ( $\text{AlF}_3$ ) ist unlöslich in Wasser und wird durch Kochen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zersetzt; nur durch Schmelzen mit Soda kann es aufgeschlossen werden. Beim Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Die wasserhaltigen Aluminiumfluoride ( $\text{AlF}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{AlF}_3\text{HF} + 8\text{H}_2\text{O}$ ) sind löslich in Wasser und werden durch Schwefelsäure leicht zersetzt.

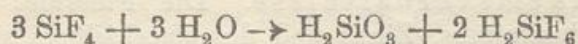




Fluorsilicium aber verbindet sich leicht mit Fluorwasserstoff zur komplexen Kieselfluorwasserstoffsäure:

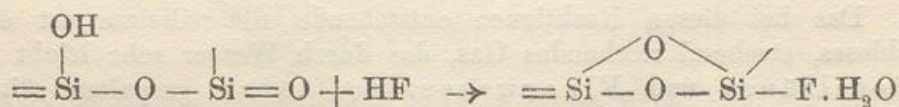


einer Verbindung, die in Wasser ziemlich beständig ist. Es finden demnach bei der Einwirkung von  $\text{SiF}_4$  auf Wasser die in Gleichung a) und b) dargestellten Vorgänge gleichzeitig statt; die Gesamtreaktion ist daher:



Erhitzt man also ein Fluorid im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf Wasser wirken, indem man einen befeuchteten Glasstab in das Reagenzglas hält, so wird das Wasser am Glasstab infolge der Ausscheidung von Kieselsäuregallerte getrübt. Man nennt diese Probe die Tetrafluoridprobe.

Bemerkung. Obwohl die Tetrafluoridprobe bei Anwendung größerer Fluoridmengen nie versagt, so bleibt sie bei gewissen fluorhaltigen Mineralen, wie Topas, Turmalin usw., aus. Sie kann aber auch bei reinem Fluorid ganz ausbleiben, namentlich wenn das Fluorid in geringer Menge gemengt mit einem großen Überschuß der leicht angreifbaren Modifikation der Kieselsäure vorliegt, worauf K. Daniel<sup>2)</sup> zuerst aufmerksam gemacht hat. Das Versagen der Probe ist auf die Bildung von nichtflüchtigen Oxyfluoriden zurückzuführen. In den hochpolymeren Molekülen der noch teilweise hydratisierten Kieselsäure sind genügend reaktionsfähige Stellen anzunehmen, die wie folgt reagieren:



Aus diesem Grunde fällt die Tetrafluoridprobe negativ aus, wenn eine relativ große Menge amorpher, hydratisierter Kieselsäure vorhanden ist. Ebenso kann bei geringen Mengen von Quarz die Probe versagen — auch wenn genügend Fluorid vorhanden ist — infolge der schweren Angreifbarkeit des Quarzes. Man verwende daher für die Tetrafluoridprobe stets feingepulverten Quarz.

Nach Daniel führt man die Tetrafluoridprobe auf Fluor am vorteilhaftesten aus wie folgt:

<sup>1)</sup> Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtes von E. Baur, Z. phys. Ch. 48, 483 (1904).

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Ch. 38, 299 (1904).



Die auf Fluor zu prüfende Substanz wird mit ungefähr der dreifachen Menge feinstem ausgeglühten Quarzpulvers gemischt und dann in einem Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angertührt. Nun verschließt man das Reagenzglas mit einem einfach durchbohrten Kork mit seitlichem Ausschnitt. Durch die Bohrung des Korkes geht ein unten verdickter, mit schwarzem Asphaltlack bestrichener Glasstab, an dessen unterem Ende ein Tropfen Wasser hängt. Man schiebt den Glasstab so weit in die Röhre hinein, daß das untere Ende etwa um den  $1\frac{1}{2}$ -fachen Röhrendurchmesser von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Erwärmt man nun gelinde über einem kleinen Flämmchen, so bildet sich fast momentan ein Kranz von gallertiger Kieselsäure am Wassertropfen, die sich gegen den schwarzen Asphaltlack scharf abhebt. In Röhren von 1 cm Durchmesser lassen sich Fluormengen, entsprechend 1 mg Fluorcalcium, in Röhren von 0.5 cm Durchmesser Fluormengen entsprechend 0.1 mg Fluorcalcium sicher nachweisen.

**3. Die Ätzprobe.** Die auf Fluor zu prüfende, kieselsäurefreie Substanz wird im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und mit einem Uhrglas bedeckt, dessen konvexe Seite mit einem dünnen Wachüberzug versehen ist. An einzelnen Stellen wird das Wachs entfernt. Durch gelindes Erhitzen tritt bei Anwesenheit von Fluor an den betreffenden Stellen Glasätzung auf. Während des Versuches ist für genügende Kühlung des Uhrglases durch Aufgießen von Wasser zu sorgen.

Beim Nachweis von Spuren von Fluor läßt man den Tiegel mit dem Uhrglas 12 Stunden lang kalt stehen und erwärmt erst dann einige Minuten. Bei Anwesenheit von nur 0.0003 g Fluorcalcium läßt sich die Ätzung noch deutlich erkennen, vorausgesetzt, daß man einen Tiegel von passender Größe zum Versuche wählt.

Enthält die Substanz neben Fluorid noch viel amorphe Kieselsäure oder liegt ein durch Schwefelsäure schwer zersetzbares Silikat (Topas usw.) vor, so versagt die Tetrafluoridprobe, wie oben erwähnt. In diesen Fällen muß das Silikat aufgeschlossen werden und nach Abtrennung des Fluors als  $\text{CaF}_2$  wird die Ätzprobe ausgeführt:

Die aufzuschließende Probe wird mit der sechsfachen Menge Soda vermischt, im Platintiegel zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Das Fluor geht dabei als  $\text{NaF}$ , die Kieselsäure als  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in Lösung.

Die Kieselsäure wird nun mit Ammonsalzen, Zinkoxydammoniak oder mit Cadmiumhydroxyd aus der Alkali reagierenden Lösung gefällt (vgl. S. 437). Aus dem neutralisierten Filtrat wird dann das Fluor mit  $\text{CaCl}_2$  als  $\text{CaF}_2$  gefällt. Mit dem getrockneten  $\text{CaF}_2$  wird hierauf die Ätzprobe ausgeführt.

**4. Silbernitrat** erzeugt aus löslichen Fluoriden keine Fällung. ✓



5. Bariumchlorid erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluoriden sowie in freier Flußsäure eine dicke, voluminöse Fällung von Bariumfluorid, das in großen Mengen von Mineralsäure löslich ist. Übersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, so wird kein Bariumfluorid gefällt, auch nicht beim Kochen der Lösung, weil das Bariumfluorid (wie das Calciumfluorid) in viel Ammonsalz löslich ist.

6. Calciumchlorid erzeugt eine weiße, schleimige Fällung, schwer löslich in Salz- und Salpetersäure, fast unlöslich in Essigsäure. Das gefällte Calciumfluorid ist wegen seiner schleimigen Beschaffenheit außerordentlich schwer zu filtrieren.

Leichter filtrierbar wird der Niederschlag, wenn man ihn zusammen mit Calciumkarbonat erzeugt. Wird der gewaschene Niederschlag schwach gegläht und dann mit verdünnter Essigsäure behandelt, so hinterbleibt das Calciumfluorid in dichter Form.

Für die Entfernung kleiner Mengen Calciumfluorid aus einer Lösung verwendet man am besten eine Reagenzglaszentrifuge.

7. Ferrichlorid bildet in ganz schwach saurer Lösung mit Fluorion das farblose komplexe Anion  $\text{FeF}_6'''$ . Infolge der Bildung dieses Ions wird das rote Ferrirhodanid auf Zusatz von Fluorion entfärbt. Das Natriumsalz  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  ist in konzentrierter Natriumchloridlösung schwer löslich.

Durch Laugen und Ammoniak wird der Komplex unter Abscheidung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zersetzt.

8. Bleichlorid. Eine gesättigte Bleichloridlösung erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluorid eine kristalline Fällung von Bleifluorchlorid  $\text{PbFCl}$ , das im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich, in Salzsäure und Essigsäure aber leicht löslich ist<sup>1)</sup>.

9. Zirkonnitrat. Versetzt man eine Fluoridlösung mit Zirkonnitrat, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zirkonfluorid, der sich im Überschuß von Zirkonnitrat löst, unter Bildung des Zirkonfluoridkomplexes, der sehr beständig ist.

Wird zu einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium ca. 10 ccm (ca.  $m/20$ ) ein Überschuß von Zirkonnitrat ca. 100 ccm (ca.  $m/40$ ) gegeben, so entsteht ein selbst in starker Salzsäure beständiger, roter Zirkonalizarinlack. Die so erhaltene Lösung ist haltbar und wird zur Prüfung auf sehr geringe Mengen Fluor ca. 100 mal verdünnt; mit konzentrierter Salzsäure und hierauf mit einer Fluoridlösung versetzt, tritt durch Freisetzen der Alizarinsulfosäure Gelbfärbung ein. Es läßt sich nach geeigneter Versuchsanordnung  $\frac{1}{1000}$  mg Fluor noch erkennen. Gibt man zum salzsauren Reagens festes  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}$  oder Silicofluoride, so tritt selbst mit diesen die Reaktion ein.

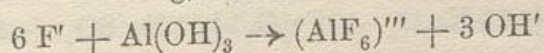
<sup>1)</sup> Vgl. Stark, Z. f. anorg. Ch. 70, 173 (1911).



Die Prüfung mit Alizarinzirkonlack ist meistens einfacher als die Ätzprobe. Phosphorsäure und Schwefelsäure in größerer Menge stören jedoch die Reaktion<sup>1)</sup>.

10. Lantanacetat fällt auch noch aus sehr verdünnten Alkalifluoridlösungen beim Erhitzen weißes basisches Fluorid.

11. Aluminiumhydroxyd. Versetzt man frischgefälltes, bis zur neutralen Reaktion ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd mit einer neutralen Alkalifluoridlösung, so bildet sich der Kryolitkomplex nach:



wobei stark alkalische Reaktion infolge der freiwerdenden Hydroxylionen auftritt. (Rötung von Phenolphthalein.) Diese Probe eignet sich zur Unterscheidung von Aluminium- und Zinkhydroxyd.

#### Aufschließung von unlöslichen Fluoriden.

a) Fluorcalcium läßt sich durch Schmelzen mit Natriumkarbonat nicht vollständig aufschließen. Der wässrige Auszug der Schmelze enthält zwar immer beträchtliche Mengen Fluor, aber nie die Gesamtmenge desselben. Mischt man aber das Fluorid mit Kieselsäure<sup>2)</sup> oder einem Silikat, so findet vollständige Zersetzung statt. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so gehen Fluornatrium und Natriumsilikat in Lösung, während das Calcium als Karbonat ungelöst zurückbleibt und durch Behandeln mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

b) Die Fluoride werden alle leicht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate übergeführt<sup>3)</sup>, die man, wie unter Schwefelsäure angegeben, weiter auf Basen untersucht.

#### Nachweis von Fluor in fluorhaltigen Silikaten.

Der Aufschluß von Topas und ähnlichen Mineralien erfolgt sehr schwer. Erhitzt man sie aber mit Kaliumbisulfat ( $KHSO_4$ ) im schwerschmelzbaren Glasrohr, so zersetzen sie sich leicht unter Abgabe von  $SiF_4$ , das in Natronlauge aufgefangen wird. Mittels den obenerwähnten Reaktionen läßt sich dann Fluor nachweisen.

#### Nachweis von Fluor in Pyriten nach F. P. Treadwell.

Manche Pyrite enthalten geringe Mengen Fluor, was für die Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren schädlich

<sup>1)</sup> Vgl. De Boer, Chem. Weekblad (1924).

<sup>2)</sup>  $CaF_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2 NaF$

Dieses Gleichgewicht wird durch die Anwesenheit von Kieselsäure nach rechts verschoben unter Bildung von Silicofluorid:

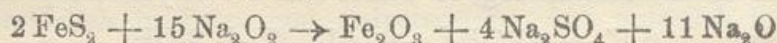
$CaCO_3 + 6 NaF + 4 SiO_2 \rightarrow Na_2SiF_6 + 2 Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + CO_2$

<sup>3)</sup> Ausgenommen  $AlF_3$  (vgl. S. 421, Fußnote 3).



ist. Wegen des hohen Schwefelgehaltes im Pyrit bereitet der direkte Nachweis des Fluors Schwierigkeiten.

Man mischt 2 g fein gepulverten Pyrit mit 12 g Natriumperoxyd und 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,<sup>1)</sup> bringt das Gemisch in einen geräumigen Nickeltiegel, bedeckt die Mischung mit 2 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und erhitzt im bedeckten Tiegel über sehr kleiner Flamme. In wenigen Minuten tritt eine sehr heftige Reaktion ein, wobei der Schwefel quantitativ zu Sulfat und das Eisen in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert wird:

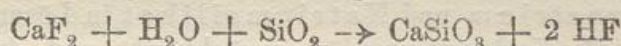


Sobald die Masse ruhig schmilzt, läßt man erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Alles Fluor befindet sich nun im Filtrat, das als Calciumfluorid abgeschieden und mittels der Ätzprobe (S. 423) nachgewiesen wird.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Neutrale trockene Alkalifluoride zersetzen sich beim Glühen nicht, sind aber ebenso wie das Calciumfluorid bei heller Glut schon merklich flüchtig.

Beim Glühen in feuchter Luft, zumal bei Gegenwart von Kieselsäure, tritt langsame Zersetzung ein nach:



Saure Fluoride geben beim Erhitzen leicht Fluorwasserstoff ab, bemerkbar an der starken Ätzung des Reagenzglases, in dem die Erhitzung vorgenommen wird.

### Das freie Fluor F. At.-Gew. = 19.00.

Ordnungszahl 9; Gasdichte 38.0 (Wasserstoff = 2); Dichte (flüssig) 1.14; Schmelzpunkt  $-223^\circ$ ; Siedepunkt  $-187^\circ$ ; Wertigkeit 1; Potential  $\text{F}_2/2\text{F}' = 1.9$ .

Das freie Fluor  $\text{F}_2$  ist ein schwach gelbgrünes Gas von stechendem Geruch.

**Darstellung und Eigenschaften.** Fluor ist als das elektro-negativste Element äußerst reaktionsfähig. Typisch für das Fluor ist seine Fähigkeit, die Elemente, mit denen es sich verbindet, zur Betätigung ihrer höchsten Valenzstufen anzuregen. So entsteht z. B. mit Schwefel  $\text{SF}_6$ , mit Osmium  $\text{OsF}_8$  usw. Außer mit Sauerstoff und den Edelgasen verbindet es sich mit allen Elementen. Mit Sauerstoff bildet es weder Oxyde noch Oxydsäure, es tritt also nie mit positiver Wertigkeit auf. Seine Darstellung gelingt nur durch anodische Oxydation.

<sup>1)</sup> Enthält der Pyrit keine Gangart, so fügt man noch 0.1 g Kieselsäure hinzu.



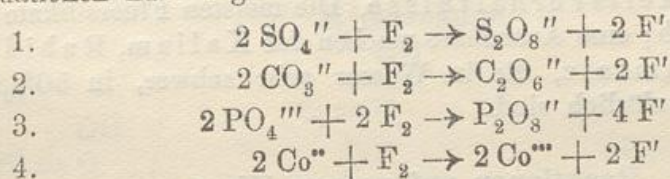
H. Moissan<sup>1)</sup> stellte das Fluor zum erstenmal dar durch Elektrolyse einer Lösung von saurem Kaliumfluorid  $\text{KHF}_2$  in wasserfreier Flußsäure bei  $-23^\circ$ . Er benutzte als Gefäß ein U-Rohr aus Platin und Elektroden aus Platiniridium.

In neuester Zeit wurde die Darstellung des Fluors sehr vereinfacht durch Argo, Mathers, Humiston und Anderson<sup>2)</sup> und dann durch Fr. Meyer und W. Sandow<sup>3)</sup>. Die genannten Autoren erkannten die Notwendigkeit mit vollkommen wasserfreien Elektrolyten zu arbeiten, wodurch die Verwendung von Kupfer und Graphit als Elektrodenmaterial möglich wird. Sie elektrolysierten eine Schmelze von Alkalifluorid bei  $220-300^\circ$ , die leicht vollkommen wasserfrei hergestellt werden kann, mit einer Kupferkathode und einer Graphitanode, wobei das Fluor mit Stromausbeuten bis 77% erhalten wurde. Zur Aufnahme des Elektrolyten diente ein Graphittiegel.

Solange noch Spuren von Wasser im Elektrolyten vorhanden sind, wird anodisch vorwiegend Ozon entwickelt, welches die Graphitanode stark angreift, während an der vollkommen trockenen Anode das Fluor ohne merkliche Verunreinigung durch Tetrafluorkohlenstoff entwickelt wird<sup>4)</sup>.

**Verhalten des Fluors in wässriger Lösung.** Fluor entzieht dem Wasser seinen Wasserstoff unter Bildung von Fluorwasserstoff, während der freigesetzte Sauerstoff je nach den Versuchsbedingungen sich verschieden verhält. Bei Zimmertemperatur wird nach Fr. Fichter<sup>5)</sup> vorwiegend Wasserstoffsuperoxyd gebildet, das sich aber nur bis zu einem Gehalt von 0.2% anreichert. Bei Kühlung und großem Fluorüberschuß wird vorwiegend Ozon gebildet. Für die Oxydationen, die sich mit Fluor in wässriger Lösung ausführen lassen, sei auf die Arbeiten von Fr. Fichter in den *Helv. Chim. Acta* verwiesen.

Im folgenden sind einige der von Fichter untersuchten Oxydationen kurz angeführt:



In Analogie zu den Reaktionen 1 bis 3 entsteht aus dem einwertigen Acetation durch die Oxydation mit Fluor das Diacetylperoxyd:

<sup>1)</sup> Vgl. H. Moissan, *Das Fluor und seine Verbindungen* (1900), 79 ff.

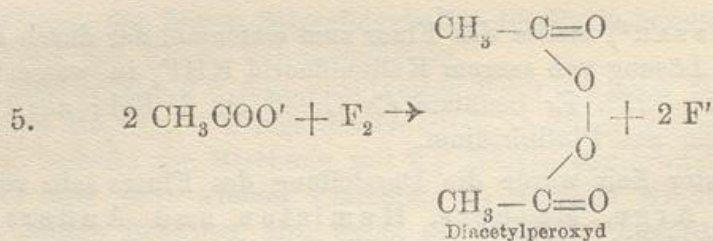
<sup>2)</sup> *Tr. A. Elektrochem. Soc.* 35, 335 (1919); 36, 207 (1919).

<sup>3)</sup> *B.* 54, 759 (1921).

<sup>4)</sup> Vgl. W. D. Treadwell und A. Köhl, *Helv. Chim. Acta* IX. 685 (1926).

<sup>5)</sup> *Helv. Chim. Acta* IX. 1093 (1926).





### Reaktionen auf trockenem Wege.

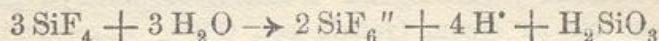
Das Fluor verbindet sich mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unter Feuererscheinung reagiert es mit Silicium zu  $\text{SiF}_4$ , mit Bor zu  $\text{BF}_3$  und mit Holzkohle zu  $\text{CF}_4$ .

Gold und die Platinmetalle werden in der Hitze ebenfalls heftig angegriffen. Kupfer und Silber erhalten bei gewöhnlicher Temperatur einen Überzug von Fluorid, der sie bis gegen  $300^\circ \text{C}$  vor weiterem Angriff schützt. Von ganz trockenem Fluorgas wird auch Glas unter  $100^\circ \text{C}$  nur wenig angegriffen.

### Kieselfluorwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist nur in wässriger Lösung bekannt; ihre Salze sind recht beständig.

**Bildung.** Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat:



Nach dieser Darstellungsweise entstehen nur verdünnte Lösungen der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine 13,3%ige Lösung von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  siedet bei 720 mm Druck noch unzersetzt. Konzentriertere Säure gibt einen  $\text{SiF}_4$  reichen Dampf. Im Kondensat scheidet sich Kieselsäure aus.

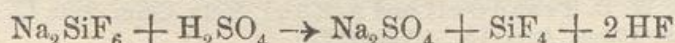
**Löslichkeitsverhältnisse.** Die meisten Fluorsilikate sind in Wasser löslich; eine Ausnahme machen das Kalium, Rubidium und das Bariumsalz, die in Wasser sehr schwer, in 50%igem Alkohol ganz unlöslich sind.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kieselfluornatrium ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ).

1. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur wenig ein.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Fluorsilikate leicht unter Entwicklung von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff:





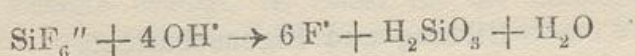
wird diese Reaktion im Platintiegel vorgenommen, so gibt das entweichende Gas die Ätzprobe sowie die Tetrafluoridprobe.

3. Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

4. Bariumchlorid erzeugt eine kristallinische Fällung von  $\text{BaSiF}_6$ . Molare Löslichkeit bei  $17^\circ = 1.0 \cdot 10^{-3}$ .

5. Kaliumchlorid erzeugt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine gallertige Fällung von Kieselfluorkalium ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ). Molare Löslichkeit bei  $17.5^\circ = 1.7$ . Im Überschuß von Kaliumchlorid und in 50%igem Alkohol ist das Kieselfluorkalium so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen ist es in Ammoniumchlorid.

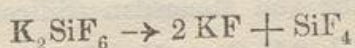
6. Ammoniak zersetzt beim Erwärmen alle löslichen Fluorsilikate unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure:



7. Alkalihydroxyd und Alkalikarbonate zersetzen die Fluorsilikate schon in der Kälte unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Fluorsilikate werden in der Hitze in Fluorid und Fluorsilicium zersetzt:

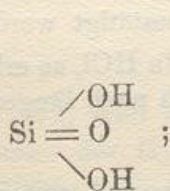


Das entweichende Gas trübt Wasser, der Rückstand gibt alle Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

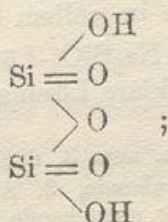
### Gruppe VII.

Feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

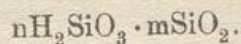
#### Kieselsäure.



Metakieselsäure,



Dikieselsäure,



Polykieselsäure.

Vorkommen. Kieselsäurehydrate finden sich in der Natur als amorphe Stoffe von schwankendem Wassergehalt, so der Wasseroval mit ca. 36% Wasser, der Opal mit 5–12% und der Hyalith