



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Fluorwasserstoffsäure

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

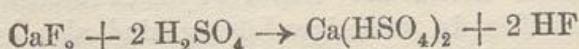
Fluorwasserstoffsäure HF.

Vorkommen. Der Fluorwasserstoff wird in den Exhalationen von Vulkanen angetroffen. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind das Natriumaluminiumfluorid (Na_3AlF_6) Kryolith, auch Eisstein genannt, monoklin kristallisierend, dann der Fluorit (CaF_2) oder Flußpat, 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 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3\text{F}(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$, 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 H_2F_2 besteht. Die Dämpfe des Fluorwasserstoffs besitzen einen stechenden Geruch und sind außerordentlich giftig. Auf der Haut erzeugt konzentrierte Flußsäure sehr schmerzhafte Wunden.

Die wässrige Lösung von 35·4% mit dem spez. Gew. 1·15 siedet bei 120° (Siedepunktmaximum).

Verdünntere 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 SiO_2 wie folgt:



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

So fand Mackintosh¹⁾ 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 geglättete 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 HF²⁻-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. Deussen²⁾ für den Bereich von 0·01—0·001 normalen Lösungen, in denen die Flußsäure nicht mehr stark assoziiert ist, für die Dissoziationskonstante die Werte:

$$\frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{F}'')}{(\text{HF})} = 7 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$$

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:

¹⁾ Chem. News 54, 102 (1886).

²⁾ Z. f. anorg. Chem. 44, 315 (1905).

$(\text{AlF}_6)^{'''}$, $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6)^{'''}$, $(\text{Ti}^{\text{III}}\text{F}_6)^{'''}$, $(\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6)^{'''}$, $(\text{Zr}^{\text{IV}}\text{F}_6)^{''}$, $(\text{Zr}^{\text{IV}}\text{F}_5\text{OH})^{''}$
 $(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{F}_6)^{''}$, $(\text{BF}_4)^{'}\text{, }(\text{Nb}^{\text{V}}\text{F}_6)^{'}\text{, }(\text{Ta}^{\text{V}}\text{F}_6)^{'}\text{ u. a. m.}$

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 CaF_2 in Ferrichlorid, in Aluminiumchlorid und in Zirkonnitrat. In Aluminiumchlorid löst sich nur gefälltes 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 Schwefelsäure¹⁾ wirkt nur wenig ein.
2. Konzentrierte Schwefelsäure²⁾ reagiert leicht in der Wärme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff:³⁾



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 Gallerie polymerisiert.

¹⁾ Keine Entwicklung von Fluorwasserstoff. Dagegen gibt wässrig e verdünnte Fluorwasserstoffsäure eine glatte transparente Glasätzung, während dampfförmiger Fluorwasserstoff das Glas rauh anätzt.

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

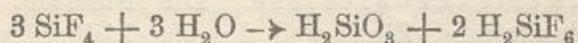
³⁾ Das wasserfreie Aluminiumfluorid (AlF_3) ist unlöslich in Wasser und wird durch Kochen mit konz. H_2SO_4 nicht zersetzt; nur durch Schmelzen mit Soda kann es aufgeschlossen werden. Beim Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Die wasserhaltigen Aluminiumfluoride ($\text{AlF}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 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:

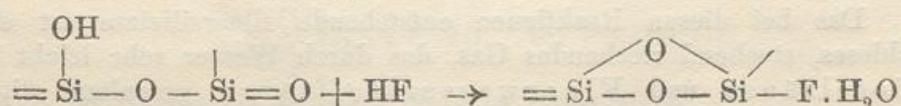


einer Verbindung, die in Wasser ziemlich beständig ist. Es finden demnach bei der Einwirkung von SiF_4 auf Wasser die in Gleichung a) und b) dargestellten Vorgänge gleichzeitig statt; die Gesamtreaktion ist daher:



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 Kiesel säuregallerte 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 Kiesel säure vorliegt, worauf K. Daniel²⁾ zuerst aufmerksam gemacht hat. Das Versagen der Probe ist auf die Bildung von nichtflüchtigen Oxyfluoriden zurückzuführen. In den hochpolymeren Molekülen der noch teilweise hydratisierten Kiesel säure sind genügend reaktionsfähige Stellen anzunehmen, die wie folgt reagieren:



Aus diesem Grunde fällt die Tetrafluoridprobe negativ aus, wenn eine relativ große Menge amorpher, hydratisierter Kiesel säure 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:

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

²⁾ 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 angerührt. 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 Röhrchendurchmesser von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Erwärmst 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 Röhrchen 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 Wachsüberzug 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 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 NaF , die Kieselsäure als Na_2SiO_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 CaCl_2 als CaF_2 gefällt. Mit dem getrockneten 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 Ammonsatz 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 geäugt 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 FeF_6''' . Infolge der Bildung dieses Ions wird das rote Ferrirhodanid auf Zusatz von Fluorion entfärbt. Das Natriumsalz Na_3FeF_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 Bleifluorochlorid PbFCl , das im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich, in Salzsäure und Essigsäure aber leicht löslich ist¹⁾.

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.

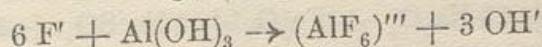
Wird zu einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium ca. 10 ccm (ca. m/20) ein Überschuß von Zirkonnitrat ca. 100 ccm (ca. m/40) gegeben, so entsteht ein selbst in starker Salzsäure beständiger, roter Zirkonalizarinlack. Die so erhaltene Lösung ist haltbar und wird zur Prüfung auf sehr geringe Mengen 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 $1/_{1000}$ mg Fluor noch erkennen. Gibt man zum salzsäuren Reagens festes CaF_2 , AlF oder Silicofluoride, so tritt selbst mit diesen die Reaktion ein.

¹⁾ 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 Reaktion¹⁾.

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

11. Aluminiumhydroxyd. Versetzt man frischgefallenes, 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 Kieselsäure²⁾ 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 übergeführt³⁾, 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.

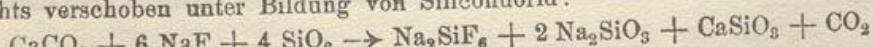
Nachweis von Fluor in Pyriten nach F. P. Treadwell.

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

¹⁾ Vgl. De Boer, Chem. Weekblad (1924).

²⁾ $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2 \text{ NaF}$

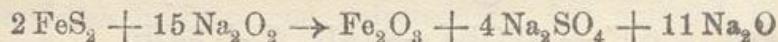
Dieses Gleichgewicht wird durch die Anwesenheit von Kieselsäure nach rechts verschoben unter Bildung von Silicofluorid:



³⁾ 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 Na_2CO_3 ,¹⁾ bringt das Gemisch in einen geräumigen Nickel-Tiegel, bedeckt die Mischung mit 2 g Na_2O_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 Fe_2O_3 oxydiert wird:

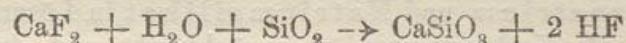


Sobald die Masse ruhig schmilzt, läßt man erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Alles Fluor befindet sich nun im Filtrat, das als Calciumfluorid abgeschieden und mittels der Ätzprobe (S. 423) nachgewiesen wird.

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°; Siedepunkt — 187°; Wertigkeit 1; Potential $\text{F}_2/2\text{F}' = 1.9$.

Das freie Fluor 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 SF_6 , mit Osmium 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.

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