



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

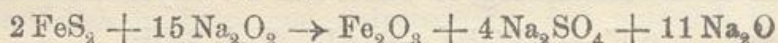
Leipzig [u.a.], 1948

Das freie Fluor

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

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 Nickeltiegel, 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:

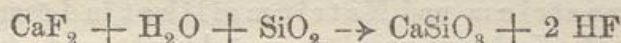


Sobald die Masse ruhig schmilzt, läßt man erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Alles Fluor befindet sich nun im Filtrat, das als Calciumfluorid abgeschieden und mittels der Ätzprobe (S. 423) nachgewiesen wird.

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.

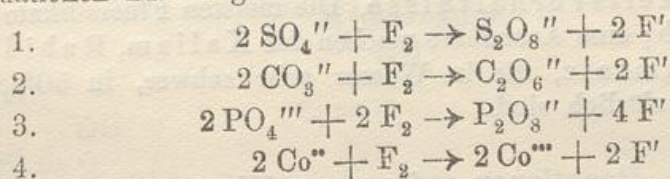
H. Moissan¹⁾ stellte das Fluor zum erstenmal dar durch Elektrolyse einer Lösung von saurem Kaliumfluorid KHF_2 in wasserfreier Flußsäure bei -23° . Er benutzte als Gefäß ein U-Rohr aus Platin und Elektroden aus Platiniridium.

In neuester Zeit wurde die Darstellung des Fluors sehr vereinfacht durch Argo, Mathers, Humiston und Anderson²⁾ und dann durch Fr. Meyer und W. Sandow³⁾. 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 wird⁴⁾.

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. Fichter⁵⁾ 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:

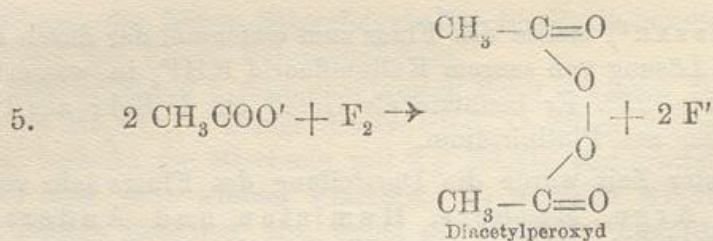
¹⁾ Vgl. H. Moissan, *Das Fluor und seine Verbindungen* (1900), 79 ff.

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

³⁾ *B.* 54, 759 (1921).

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

⁵⁾ *Helv. Chim. Acta* IX. 1093 (1926).



Reaktionen auf trockenem Wege.

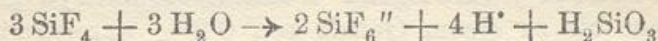
Das Fluor verbindet sich mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unter Feuererscheinung reagiert es mit Silicium zu SiF_4 , mit Bor zu BF_3 und mit Holzkohle zu CF_4 .

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°C vor weiterem Angriff schützt. Von ganz trockenem Fluorgas wird auch Glas unter 100°C nur wenig angegriffen.

Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_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 H_2SiF_6 siedet bei 720 mm Druck noch unzersetzt. Konzentriertere Säure gibt einen 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 (Na_2SiF_6).

1. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur wenig ein.

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

