Die jodometrische Bestimmung von Fluor.

Von

ALBERT HILEMAN.¹

Die Reaktion, bei welcher Fluorkieselsäure aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat Jod frei macht, kann sowohl bei der Analyse von Fluoriden, wie bei der Bestimmung von Fluorkieselsäure verwendet werden, vorausgesetzt, daß diese Reaktion normal verläuft.

Bei der Prüfung der Einwirkung von Fluorkieselsäure auf das Jodid-Jodatgemisch zeigte sich, daß in der Kälte zwar Jod frei gemacht wird, jedoch eine vollständige Reaktion im Laufe mehrerer Stunden nicht erreichbar ist. Die freigemachte Jodmenge zeigt nämlich, daß eine andere Säure als Fluorkieselsäure als Ganzes wirksam ist. Es ergab sich jedoch, daß beim Kochen des Gemisches fast ein Äquivalent Jod für jedes Äquivalent Fluor, welches als Fluorkieselsäure oder Fluorwasserstoff vorhanden war, reagierte. Die Reaktion kann geschrieben werden:

Zu der in einem Kolben befindlichen Fluorkieselsäure wurde eine neutrale Lösung des Jodid-Jodatgemisches im Überschuß gegeben und der Kolben mit einem Glasstopfen geschlossen, der mit einem Rohr versehen war, welches eine Lösung von Kaliumjodid zum Auffangen des verflüchtigten Jodes enthielt. Die Lösung in der Flasche wurde zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und mit dem Inhalt des vorgelegten Rohres mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

---

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

In dem Teil A der Tabelle 1 sind die mit einer Lösung käuflicher Fluorkieselsäure erhaltenen Werte zusammengestellt, und zwar sind die Titrationen mit Natriumhydroxyd neben den jodometrischen Bestimmungen aufgeführt. In Teil B der Tabelle 1 sind die Werte ähnlicher Versuche mit Fluorkieselsäure mitgeteilt, welche durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf überschüssige Kieselsäure erhalten wurden.

Tabelle 1.

H_2SiF_6 in ccm	NaOH-Lösung in ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ccm	Fluor gefunden in g
		A	
	(1 ccm = 0.005137 g F)	(1 ccm = 0.002335 g F)	
25	10.82	—	0.0556
25	10.87	—	0.0559
25	10.83	—	0.0557
25	—	23.54	0.0549
25	—	23.52	0.0549
25	—	23.48	0.0548
25	—	23.50	0.0548
25	—	23.45	0.0548
25	—	22.48	0.0548
		B	
		(1 ccm = 0.002441 g F)	
25	9.08	—	0.0466
25	9.05	—	0.0464
25	9.05	—	0.0464
25	—	18.78	0.0458
25	—	18.80	0.0459

Die Zahlen nach der jodometrischen Methode sind niedriger als die nach der alkalimetrischen Methode und zwar im Mittel um 0.0008 g. Hieraus würde sich ergeben, daß das freigemachte Jod nicht der vollständigen Hydrolyse von Fluorkieselsäure nach der theoretischen Gleichung entspräche.

In Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt, welche durch Anwendung der jodometrischen Methode auf das aus Calciumfluorid nach dem früher mitgeteilten Verfahren erhaltene Siliciumfluorid gewonnen sind.¹

¹ Z. anorg. Chem. 51, 158.

Das Calciumfluorid behandelte ich in dem beschriebenen Apparat, wobei das Siliciumfluorid in Wasser absorbiert und die Lösung nach der Trennung vom benutzten Quecksilber in einem Scheidetrichter mit dem Jodid-Jodatgemisch versetzt und das freie Jod mit Natriumthiosulfat titriert wurde:

Tabelle 2.

CaF ₂ in g	(1 ccm = 0.002335) Na ₂ S ₂ O ₂	Theorie für Fluor	Gefunden Fluor	Fehler im Fluor
0.2500	51.35	0.1216	0.1199	0.0017
0.2300	46.75	0.1119	0.1091	0.0028
0.2300	47.15	0.1119	0.1100	0.0019
NaF				
0.2000	38.50	0.0903	0.0899	0.0014

Der mittlere Fehler von -0.0019 g ist beträchtlich größer als der der alkalimetrischen Methode mit 0.0008 g. Demnach scheint zwar die jodometrische Methode zur Bestimmung von Fluor in Fluoriden in besonderen Fällen einige Vorteile zu bieten, sie ist aber in bezug auf die Genauigkeit der alkalimetrischen Methode bei richtiger Ausführung, nicht gleichwertig.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1906.