

Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden.

Von

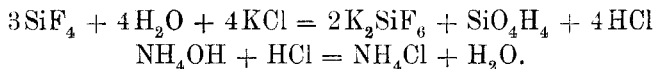
ALBERT HILEMAN.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die Fehler bei den Verfahren zur Fluorbestimmung, wo das Element als Siliciumfluorid abgeschieden und dann volumetrisch bestimmt wird, zerfallen naturgemäfs in zwei Arten. Zunächst sind Fehler vorhanden, die auf unvollständige Entfernung und Sammlung des in dem Zersetzungsapparat entwickelten Siliciumfluorids beruhen und zweitens sind durch die Titration Fehler bedingt. Für den vorliegenden Zweck ist es am besten, diese letzteren zuerst zu betrachten.

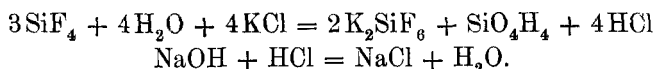
Das Titrationsverfahren.

Wie bereits gesagt, sind für die Bestimmung von Siliciumfluorid volumetrische Verfahren ausgearbeitet worden. Zunächst ist die Methode von PENFIELD zu erwähnen, die darauf beruht, dafs das Siliciumfluorid in einer alkoholischen Lösung von Kaliumchlorid aufgefangen wird und die freigemachte Salzsäure zur Titration kommt, ohne dafs das ausgefällte Kaliumfluorsilikat entfernt wird. Es wird dabei angenommen, dafs in der alkoholischen Lösung Fluorkieselsäure und Kaliumfluorsilikat nicht merklich hydrolisiert sind, und dafs andererseits die Salzsäure durch Ammoniak genau neutralisiert werden kann, ohne dafs das gefällte Kaliumfluorsilikat angegriffen wird. Als Indikator ist Cochenille zu verwenden.

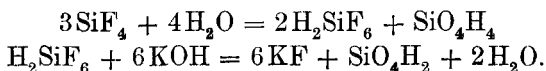


¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Die zweite Methode zur Titration des Siliciumfluorids ist der von PENFIELD ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, daß an Stelle von Ammoniak bei der Titration der freien Säure Natriumhydroxyd- oder Kaliumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt verwendet wird. Dies Verfahren von BULLNHEIMER,¹ das von TREADWELL und KOCH verwendet wurde, beruht auf ganz ähnlichen Reaktionen.

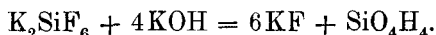


Die dritte Methode von OFFERMANN³ unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, daß das Siliciumfluorid auf Wasser einwirkt und die dabei gebildete Fluorkieselsäure und Fluorwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd titriert werden, bis das Fluorsilikat vollständig zu Fluorid hydrolysiert ist.



Bei diesem Verfahren ist die verbrauchte Alkalimenge dreimal so groß wie bei den ersteren Verfahren.

Nach einer vierten Methode, welche von TAMMANN⁴ vorgeschlagen wurde, und die nützlich ist, wenn Fluoride in Gegenwart von Carbonaten zu bestimmen sind, wird das Kaliumfluorsilikat ausgefällt und vorsichtig abgeschieden und dann selbst mit Kaliumhydroxyd titriert, wie soeben erwähnt.



Diese Methode ist der zweiten in bezug auf die stattfindende Reaktion sehr ähnlich, doch werden nur zwei Einheiten des für die Neutralisation verwendeten Alkalis der Alkalilösung von bekanntem Gehalt entnommen. Für die vorliegenden Zwecke wird es deswegen genügen, die ersten drei Methoden in bezug auf die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten und zwischen den nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Mittelwerten zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden gemessene Mengen einer Lösung von Fluorkieselsäure nach verschiedenen Methoden behandelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹ *Z. angew. Chem.* **1901**, 101.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **43** (1904), 444.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* **1890**, 615.

⁴ *Zeitschr. analyt. Chem.* **24** (1885), 328.

Tabelle 1.
Titration in alkoholischer Lösung.

H_2SiF_6 in ccm	Nach PENFIELD NH_4OH -Lösung in ccm	KOH- Lösung in ccm	Nach BULLNHEIMER $NaOH$ -Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g	Mittel in g
25	7.3	—	—	0.1433	0.1428
25	7.3	—	—	0.1433	
25	7.27	—	—	0.1426	
25	7.23	—	—	0.1429	
25	7.29	—	—	0.1431	
25	—	10.67	—	0.1412	0.1411
25	—	10.72	—	0.1419	
25	—	10.64	—	0.1408	
25	—	10.67	—	0.1412	
25	—	10.60	—	0.1403	
25	—	—	9.11	0.1416	0.1415
25	—	—	9.12	0.1418	
25	—	—	9.07	0.1410	
25	—	—	9.10	0.1414	
25	—	—	9.12	0.1418	

Die Unterschiede zwischen den bei den einzelnen Bestimmungen nach derselben Methode gefundenen Fluoridwerten sind im allgemeinen nur gering. Die Mittelwerte der Bestimmungen mit Kalium- und Natriumhydroxyd stimmen gut überein; sie ergeben nämlich 0.1411 g und 0.1415 g Fluor. Der Mittelwert der Titration mit Ammoniumhydroxyd ist etwas höher, nämlich 0.1428 g. Dafs die Unterschiede zwischen diesen Mittelwerten durch graduelle Änderung der abgelesenen Übergangsfarbe bedingt sind, ergibt sich durch Vergleich dreier Titrationsen, die nach Möglichkeit gleichzeitig ausgeführt wurden und bei denen die grösste Sorgfalt aufgewendet war, alle auf dieselbe Endfarbe zu titrieren.

Tabelle 2.
Vergleich gleichzeitiger Titrationsen in alkoholischer Lösung.

	Angew. Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g
Titration mit NH_4OH	7.2	0.1414
„ „ KOH	10.71	0.1418
„ „ NaOH	9.13	0.1419

Demnach scheint es, daß die Ergebnisse bei der Neutralisation von Fluorkieselsäure praktisch nach allen drei Methoden dieselben sind. Es muß jedoch betont werden, daß alle einem gemeinschaftlichen und konstanten Fehler unterworfen sind, der auf die Gegenwart von Fluorwasserstoff neben Fluorkieselsäure zurückzuführen ist. Wenn die erstere Säure vorhanden ist, so wird dadurch der scheinbare Wert der letzteren erhöht.

Mit diesen Titrationen in alkoholischer Lösung sind die Ergebnisse zu vergleichen, die durch Titration in wässriger Lösung erhalten wurden, wobei das Fluorsilikat vollständig in Fluorid verwandelt wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Werte:

Tabelle 3.

Titration von Fluorkieselsäure in wässriger Lösung (nach OFFERMANN).

Angew. H_2SiF_6 in ccm	KOH- Lösung in ccm	NaOH- Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g	Mittel in g
25	30.9	—	0.1358	} 0.1355
25	30.8	—	0.1353	
25	30.9	—	0.1358	
25	30.79	—	0.1353	
25	—	26.2	0.1357	} 0.1358
25	—	26.15	0.1355	
25	—	26.25	0.1360	
25	—	26.2	0.1357	
25	—	26.13	0.1354	
25	—	26.14	0.1354	

Es ist klar, daß die Titration von Fluorkieselsäure in wässriger Lösung mit Kalium- und Natriumhydroxyd übereinstimmende Resultate ergibt; der für Fluor gefundene Wert ist jedoch viel niedriger als bei Titration in alkoholischer Lösung. Dieses würde der Fall sein, wenn die Fluorkieselsäure Fluorwasserstoffsäure enthält, wie natürlich ist.

Bei dem analytischen Verfahren, wo Siliciumfluorid in eine alkoholische Lösung von Kaliumfluorid eingeleitet wird, ist die Bildung von Fluorwasserstoffsäure auf ein Minimum beschränkt und demnach muß die Titration der bei dieser Umsetzung freigemachten Salzsäure genau der tatsächlich vorhandenen Fluormenge entsprechen. Wird jedoch das Siliciumfluorid anstatt in die alkoholische Kaliumchlorid-

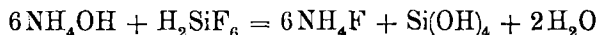
lösung in Wasser eingeleitet, so ist es erforderlich, die Reaktionsprodukte Fluorkieselsäure und Fluorwasserstoffsäure zusammen bis zur Bildung von Alkalifluorid zu titrieren, damit der erhaltene Wert richtig sei.

Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Fluorkieselsäure in wässriger Lösung erweist sich als mit der von Natriumhydroxyd vergleichbar, und demnach ebenso mit der von Kaliumhydroxyd, obwohl die Hydrolyse des Fluorsilikats nicht ganz so vollständig zu sein scheint. In der Tabelle sind die Ergebnisse der vergleichenden Titrationen zusammengestellt.

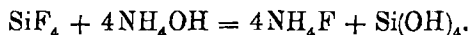
Tabelle 4.

Angew. H_2SiF_6 in ccm	NH_4OH [1 ccm = 0.006547] in ccm	Fluor, gef. durch NH_4OH in g	Fluor, gef. durch NaOH in g
25	31.04	0.2030	0.2057
25	31.00	0.2030	0.2057
10	12.39	0.0811	0.0823
10	12.42	0.0816	0.0823
10	12.42	0.0811	0.0823

Die folgende Gleichung stellt die Reaktion dar:



Wenn Siliciumfluorid in ammoniakhaltiges Wasser eingeleitet wird, wie in LIVERSIDGES Methode¹ zur Analyse von Fluoriden vorgeschlagen wurde, so findet offenbar fast vollständige Hydrolyse statt unter Bildung gefällter oder kolloidaler Kieselsäure nach der Gleichung:



Nach LIVERSIDGE kann Kaliumfluorsilikat durch Zusatz von Kaliumchlorid gefällt werden, nachdem die niedergeschlagene Kieselsäure durch Erhitzen der ammoniakalischen Flüssigkeit in Lösung gebracht ist. Nach meiner Erfahrung ist es nie möglich gewesen, auf diese Weise alle Kieselsäure zu lösen und der durch Zusatz von Kaliumchlorid mit oder ohne Alkohol enthaltene Niederschlag scheint Kieselsäure zu sein, die aus ihrer kolloidalen Lösung durch Zusatz von Elektrolyten gefällt wird.

¹ *Chem. News* 24, 266.

Die Abscheidung von Siliciumfluorid.

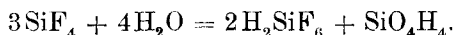
Bezüglich der Fehlerquellen, die auf unvollständige Abscheidung und Sammlung des Siliciumfluorids zurückzuführen sind, haben wir die Aussagen der bereits erwähnten Chemiker. Die Wichtigkeit, das Fluorid in feinsten Verteilung anzuwenden, Schwefelsäure von höchster Konzentration zu benutzen, die Schwefelsäuredämpfe, welche sich aus der Zersetzungsflasche entwickeln, in geeigneter Weise zu absorbieren und Quarz an Stelle der Kieselsäure bei der Zersetzung zu verwenden, ist von allen betont worden. Es sind verschiedene Formen von Apparaten verwendet worden und die Ergebnisse weichen stark voneinander ab, indem Fehler von 0.0010 bis 0.0050 g bei der Bestimmung von Fluor durch Absorption und Wägung des Siliciumfluorids nicht ungewöhnlich sind.

Beim Beginn der beschriebenen Untersuchung wurde zunächst festgestellt, welche Fehlergrenze zu erreichen ist bei der Anwendung eines einfachen Apparates und einer Schwefelsäure, die eine halbe Stunde lang bis zum Rauchen erhitzt war. Das entwickelte Siliciumfluorid wurde durch Absorption in einer alkoholischen Kaliumchloridlösung nach der Methode von PENFIELD¹ bestimmt und die freigemachte Salzsäure mit Kaliumhydroxyd titriert. Der benutzte Apparat umfaßte folgende Teile: 1. Apparat zur Reinigung des Luftstromes, bestehend aus einer Waschflasche mit Schwefelsäure und zwei großen Trockentürmen mit geschmolzenem Calciumchlorid unten und einer Schicht Natronkalk darüber; 2. ein 100 ccm haltender Zersetzungskolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein Glasrohr vom Trockenzyylinder auf den Boden des Kolbens ging, während ein anderes Rohr, welches von der Zersetzungsflasche ausging, zu einem großen leeren U-Rohr führte, in dem alle Schwefelsäure, die aus dem Zersetzungskolben entwich, kondensiert werden sollte; 3. ein Absorptionssystem, verbunden mit dem äußeren Schenkel des U-Rohres zur Kondensation der Schwefelsäure, das dem von BURK² beschriebenen sehr ähnlich war. Es bestand aus einem Probierrohr von 34 cm Länge und 2 cm Durchmesser, das einige Kubikzentimeter Quecksilber enthielt, in das ein Einleitungsrohr mit kapillarer Öffnung eintauchte. Das Reagenzrohr war im Winkel aufgestellt, um den Druck im System zu erniedrigen.

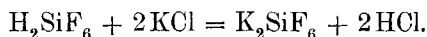
¹ *Amer. Chem. Journ.* **1**, 27.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* **23** (1901), 825.

Vor Ausführung der Bestimmung wurde der Apparat zuerst sorgfältig getrocknet und das Absorptionsrohr mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid im 50% Alkohol gefüllt; sodann wurde das zu analysierende Material, das auf einem Uhrglas abgewogen war, durch einen Trichter mit kurzem Hals in den Zersetzungskolben gebracht und mit seinem 15fachen Gewicht von geglühtem Quarz und 50 ccm ausgekochter und im Exsikkator ausgekühlter Schwefelsäure versetzt. Der Zersetzungskolben wurde auf einer Eisenplatte erhitzt, und zwar in der Weise, daß ein Gefäß mit Schwefelsäure, welches dieselbe Wärmemenge empfangt wie der Zersetzungskolben, eine Temperatur von 150° bis 160° hatte. Während des Erhitzens ging ein langsamer Luftstrom durch den Apparat. Bei der Reaktion im Zersetzungskolben entstand Fluorwasserstoffsäure, aus der sich bei Einwirkung auf das Siliciumdioxid Siliciumfluorid bildete. In den Absorptionsröhren reagierte Siliciumfluorid auf Wasser nach der Gleichung:



In Gegenwart von Kaliumchlorid und Alkohol wird die Fluorkieselsäure als Kaliumfluorsilikat gefällt, wobei eine entsprechende Menge Salzsäure entsteht.



Die Salzsäure titrierte man sodann mit einer Kaliumhydroxidlösung, wobei Cochenille als Indikator diente. Eine Reihe von Versuchen wurde in der angegebenen Weise mit gewöhnlichem pulverisierten Fluorit ausgeführt. Das Erhitzen wurde in jedem Falle länger als zwei Stunden fortgesetzt, worauf alle Gasblasen aus der Säurelösung verschwunden waren; hieran läßt sich nach FRESSENIUS¹ und OFFERMANN² das Ende der Zersetzung erkennen.

Nach PENFIELD sind für die Zersetzung von 0.2 bis 1 g Fluorit zwei Stunden erforderlich. Nach FRESSENIUS sind zwei Stunden für 0.1 g, vier Stunden für 1.0 g notwendig.

(S. Tabelle 5, S. 165.)

Die Ursache für die Abweichungen in den Resultaten und die bisweilen großen Fehler in der obigen Versuchsreihe war nicht fest-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 6, 190.

² l. c.

Tabelle 5.

Nr.	CaF ₂ in g	Kiesel- säure in g	KOH in ccm (1 ccm = 0.01045 F)	Fluor berechn. in g	Fluor gefund. in g	Fehler bez. auf Fluor in g
1	0.5000	7.0	22.7	0.2432	0.2372	−0.0060
2	0.5000	7.0	22.56	0.2432	0.2357	−0.0075
3	0.5000	7.0	22.7	0.2432	0.2372	−0.0060
4	0.5000	7.0	23.15	0.2432	0.2419	−0.0013
5	0.5000	7.0	22.4	0.2432	0.2340	−0.0092
6	0.5000	7.0	21.7	0.2432	0.2277	−0.0155
7	0.5000	7.0	22.0	0.2432	0.2299	−0.0133
8	0.5000	7.0	21.7	0.2432	0.2267	−0.0165
9	0.5000	7.0	22.5	0.2432	0.2351	−0.0081

zustellen, als die Versuche ausgeführt wurden. Es wird jedoch später über diesen Punkt gesprochen werden.

Weiterhin wurden vollkommen klare schwachgrüne Fluoritkristalle untersucht. Das gepulverte Mineral gab bei der Behandlung mit Schwefelsäure die theoretische Menge von Calciumsulfat.

Tabelle 6.

Nr.	CaF ₂ in g	KOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler in Fluor in g	Zeit in Stund.	Temp. in °
(1 ccm = 0.01045 F)							
1	0.5000	21.77	0.2432	0.2274	−0.0158	6	150
2	0.5000	22.00	0.2432	0.2299	−0.0133	6	
3	0.5000	31.77	0.2432	0.2274	−0.0158	3.25	160
4	0.5000	23.6	0.2432	0.2466	−0.0034	6	
5	0.5000	22.15	0.2432	0.2314	−0.0118	6	180
6	0.5000	22.19	0.2432	0.2318	−0.0114	6	
7	0.5000	19.37	0.2432	0.2014	−0.0418	6	siedend
8	0.5000	16.2	0.2432	0.1692	−0.0740	3	
9	0.5000	22.2	0.2432	0.2325	−0.0107		siedend
10	0.5000	21.25	0.2432	0.2220	−0.0212		

Bei Versuch 1 dauerte das Erhitzen sechs Stunden bei 150 bis 160°, bei Versuch 2 wurde das gepulverte Mineral mit Natriumkarbonat geschmolzen und das Gemisch in den Zersetzungskolben gebracht. Bei den Versuchen 2—8 liefs man die Temperatur auf 180° Grad steigen, wobei das leere U-Rohr in eine Kältemischung von Salz und Eis eingetaucht wurde. Blindversuche zeigten, dafs

unter diesen Umständen etwas Schwefelsäure mit übergang. Bei den Versuchen 9 und 10 wurde die Säure zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt, bevor der Luftstrom hindurchging.

Der Einfluß gefällter Kieselsäure an Stelle von Quarzsand wurde sodann untersucht. Bei Versuch 1 war die Kieselsäure lufttrocken, bei 2 war sie stark geglüht:

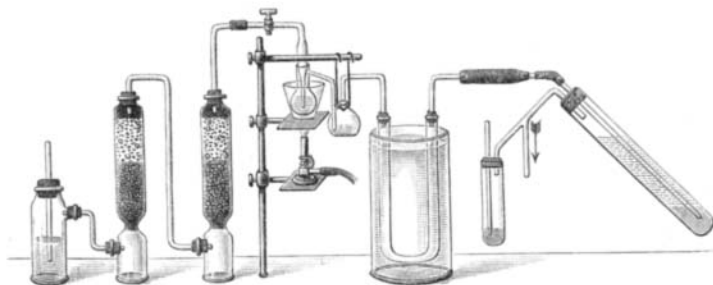
Tabelle 7.

Nr.	CaF ₂ in g	Kieselsäure in g	KOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler in Fluor in g
1	0.5000	7.0	6.4	0.2432	0.0668	0.1764
2	0.5000	7.0	21.2	0.2432	0.2215	0.0217

Diese Versuche zeigen, daß die geringe Wassermenge in der lufttrockenen Kieselsäure große Fehler in der gefundenen Fluoridmenge bedingen kann; sie legen den Gedanken nahe, daß sogar die geringe Wassermenge, die bei der Reaktion zwischen Schwefelsäure, Fluorid und Kieselsäure auftritt, die Ursache von Störungen sein kann.

Ein besonders für hohe Temperaturen geeigneter Apparat.

Da die Versuche, bei denen die Zersetzung bei Temperaturen von 150 bis 160° erfolgte, nur wenig Erfolg hatte, wurde ein Versuch gemacht, eine einfache und zweckmäßige Form eines Apparates zu finden, in dem die saure Mischung bis zum Sieden erhitzt



werden konnte, um dadurch die Entfernung des Siliciumfluorids und seine Überführung in das Absorptionssystem zu erleichtern. Nach einer Reihe von Versuchen, die zu diesem Zwecke ausgeführt waren, erwies sich das folgende Modell als am besten geeignet. Ein Glas-

stopfen, hergestellt durch Ausziehen eines Glasrohres von 1 cm Durchmesser und Anschmelzen enger Glasröhren an beiden Enden wird in einen Kolben von 70 ccm Inhalt mit Seitenrohr eingeschliffen. An einem Ende ist ein Glashahn angeblasen, das andere Ende reicht bis auf den Boden des Kolbens und das Seitenrohr des Kolbens ist mit einer Voitflasche verschmolzen. Die Länge des Rohres zwischen den beiden Kolben beträgt 17 cm, 12 cm von der Voitflasche entfernt, ist es im rechten Winkel gebogen. Das aus der Voitflasche herausleitende Rohr steht in Verbindung mit einer großen leeren **U**-Röhre durch einen Gummistopfen. Ein anderes Rohr vom anderen Schenkel des **U**-Rohres geht in ein Schutzrohr mit Phosphorperoxyd. Eine Gummiverbindung vereinigt das Schutzrohr mit dem oben beschriebenen Absorptionsapparat. In Verbindung mit dem letzteren ist ein Druckregulator, welcher aus einem **T**-Rohr besteht, dessen eine Öffnung durch einen Gummistopfen in ein Gefäß mit Quecksilber mündet. Die zweite Bohrung des Gummistopfens ist durch ein Glasrohr verschlossen, das im Quecksilber gehoben oder gesenkt werden kann. Die dritte Öffnung des **T**-Rohres führt zu einer Saugpumpe.

Vor der Ausführung einer Bestimmung ist der Apparat sorgfältig zu trocknen. Die Spitze des Einleitungsrohres wird dann unter die Oberfläche des Quecksilbers im Absorptionsrohr gebracht und in dieses destilliertes Wasser eingefüllt, wobei darauf gesehen wird, daß hinreichend Raum bleibt für die Erhöhung des Niveaus, wenn die Luftblasen in der Flüssigkeit aufsteigen. Sodann wird der Druckregulator mit dem Absorptionsrohr verbunden und so eingestellt, daß eine Drucksteigerung im Apparat vermieden wird, dagegen kein merkliches Vakuum eintritt. Nachdem das **U**-Rohr in ein Gefäß mit kaltem Wasser eingetaucht und mit dem Schutzrohr verbunden ist, wird das Mineral mit ungefähr der dreifachen Menge Quarzpulver in den Zersetzungskolben gebracht. Sodann wird soviel Schwefelsäure in die Voitflasche gebracht, daß das Einleitungsrohr vom Seitenansatz des Zersetzungskolbens verschlossen ist. Die zwei Flaschen werden so geneigt, daß die Säure die Verbindungsrohre bis zur Biegung benetzt. Ungefähr 40 ccm Schwefelsäure und einige Kapillarröhrchen von einem Millimeter Durchmesser, die 1 cm vom offenen Ende entfernt und am andern Ende verschlossen sind,¹ und zur Verhinderung des Stossens dienen, werden in den Zersetzungs-

¹ SCUDDER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25, 113.

kolben gebracht, der Stopfen schnell aufgesetzt und mit einem Tropfen Schwefelsäure geschmiert. Die verwendete Säure war eine halbe Stunde gekocht worden und während des Erkaltes mit einem trockenen Luftstrom behandelt. Um den Hals der Flasche wird ein dünner Streifen Asbest gewickelt und nach dem Schließen des Hahnes erhitzt man den Kolben in einem Radiator, der oben mit einem Stück Asbestpappe verschlossen ist.

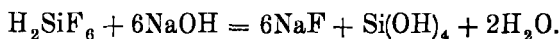
Beim Erhitzen werden Gasblasen abgegeben, die feste Masse steigt an die Oberfläche und weiterhin zeigt sich eine ölige Schicht im oberen Teil des Kolbens und im Überleitungsrohr. Beim Kochen wird diese Schicht durch einen weißen Niederschlag ersetzt, der vor den Säuredämpfen zurückweicht. Der Erfolg der Bestimmung hängt, wie wir gefunden haben, von der Entfernung dieses Niederschlages ab. Wenn das Rohr, nachdem die Säuredämpfe hindurch gegangen sind, klar und durchscheinend ist, so ist die Zersetzung beendet und nach dem Öffnen des Hahnes wird der Zersetzungskolben auf 75° abgekühlt, worauf ein gereinigter Luftstrom zuerst langsam und dann schneller durch den Apparat gesaugt wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Siliciumfluorid sind etwa 6 l Luft erforderlich.

DANIELS Vermutung,¹ daß der erwähnte Niederschlag ein Polymeres von Siliciumfluorid sei, scheint unbegründet zu sein. Viel wahrscheinlicher ist es, daß dieses Produkt durch teilweise Hydrolyse des Siliciumfluorids entsteht, welche durch das Wasser bewirkt wird, das sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Fluorid und SiO_2 wie erwähnt bildet. Der Vorgang der Bildung und der Hydrolyse von Siliciumfluorid wiederholt sich, bis das Wasser schließlich in der kalten Säure der Voitflasche absorbiert ist.

Wenn die saure Lösung vor vollständiger Zersetzung stößt, so kann etwas von dem Niederschlag aus der Röhre in die Voitflasche gelangen und dort unzersetzt bleiben. Das Stößen macht es auch schwierig, die Säuredämpfe durch das Ableitungsrohr zu kochen. Aus diesem Grunde muß das Rohr zwischen den beiden Flaschen so kurz wie möglich sein. Es wurden unzulängliche Resultate erhalten, wenn das Rohr um die Hälfte länger war als angegeben. Wenn die Säure zum Zurücksteigen aus der Voitflasche neigt, so wird sie aufgehalten durch augenblickliches Öffnen des Hahnes, wodurch das Vakuum aufgehoben wird. Wenn bei diesem Punkte des Versuches der Druckregulator nicht in geeigneter Weise eingestellt

¹ Z. anorg. Chem. 38, 257.

ist, so können Säuredämpfe durch den Apparat in das Absorptionsrohr gesaugt werden. Die Zersetzung ist in 15—40 Minuten beendet. Das Ableitungsrohr wird sodann ausgewaschen und die Absorptionslösung in eine Flasche übergespült und mit Natriumhydroxyd¹ aus einer Alkalibürette mit Phenolphthalein als Indikator titriert, nach der Methode von OFFERMANN, die oben an dritter Stelle erwähnt ist.



Die folgenden Resultate wurden in der angegebenen Weise erhalten:

Tabelle 8.

Nr.	CaF ₂ in g	Quarz in g	NaOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler im Fluor in g
(1 ccm = 0.005123 F)						
1	0.3000	0.4	28.2	0.1459	0.1444	—0.0015
2	0.3000	0.4	28.35	0.1459	0.1452	—0.0007
3	0.3000	0.4	28.34	0.1459	0.1451	—0.0008
4	0.2500	0.4	23.5	0.1215	0.1203	—0.0012
5	0.3000	0.4	28.3	0.1459	0.1419	—0.0010
6	0.3000	0.4	28.37	0.1449	0.1453	—0.0006
	NaF					
7	0.3000	0.4	26.2	0.1356	0.1342	—0.0012
8	0.3000	0.4	26.44	0.1356	0.1355	—0.0001
9	0.3000	0.4	26.46	0.1356	0.1356	—0.0000
10	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	—0.0009
11	0.3000	0.4	26.34	0.1356	0.1349	—0.0007
12	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	—0.0009
		geglühte Kieselsäure				
13	0.3000	0.4	26.29	0.1356	0.1346	—0.0010
		Quarz				
14	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	—0.0009
Ca = 40.1 Na = 23.04 F = 19 (Fehler —0.0008)						

Mit dem oben beschriebenen Apparat, in dem die Schwefelsäure in der Zersetzungsflasche gekocht werden kann, geht das gebildete Siliciumfluorid schnell in das Absorptionssystem über. Irgendwelche Produkte der teilweisen Hydrolyse von Siliciumfluorid, die sich im Zersetzungskolben oder der Röhre bilden, werden schließlich in

¹ KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* **41**, 475.

Siliciumfluorid zurückverwandelt und man erhält regelmässige Resultate von ziemlicher Genauigkeit. Bei allen oben erwähnten Versuchen mit Ausnahme von 6 und 14 wurden ungefähr 2 g Phosphor-pentoxyd in die Zersetzungsflasche hineingebracht zu dem Zwecke, das bei der Reaktion gebildete Wasser zurückzuhalten. Die Ergebnisse der angeführten Versuche zeigen jedoch, daß das Phosphor-pentoxyd keine wesentliche Wirkung ausübt.

Bei drei Blindversuchen, wo die Säure in der Zersetzungsflasche bis zum Sieden erhitzt wurde, ergaben sich in jedem Falle Säure-mengen in der Absorptionslösung, die 0.0002 g Fluor entsprechen. Die angeführten Resultate sind demnach mit diesem kleinen Fehler behaftet.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.