

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

## Eine neue gravimetrische Fluorbestimmung\*

### Die Zweiphasenfällung mit Triphenylzinnechlorid

Von

H. BALLCZO und H. SCHIFFNER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

### Übersicht

Von den vielen bisher bekannt gewordenen gravimetrischen Fluorbestimmungsmethoden konnte kaum ein Verfahren all jenen Anforderungen entsprechen, die man an eine direkte gravimetrische Methode der Fluorbestimmung zu stellen hätte. Immer ist eine vorhergehende Abtrennung des Fluor-Ions selbst oder der meisten seiner Begleit-Ionen erforderlich. Dies wird sowohl durch die große Neigung des Fluor-Ions zur Komplexbildung als auch durch den Umstand, daß eine Reihe von Anionen, die das Fluor-Ion häufig begleiten, von den meisten Fluorfällungsreagentien ebenfalls mitausgefällt werden, verständlich. Die meisten dieser Verfahren sind zeitraubend und in ihrer Wirkung nicht immer befriedigend. So ist z. B. die soviel gerühmte Destillationsmethode zur Abtrennung des Fluor-Ions von seinen Begleit-Ionen keineswegs vollständig, da, wie F. W. CHAPMAN<sup>2</sup> berichtet, neben Bor und Silicium auch Arsen und zu einem geringeren Anteil auch die Fluoride des Chroms, Rheniums, Selens, Antimons und Mangans in perchlorsaurer Lösung in das Destillat gelangen können. Andererseits ist durch eine einfache Fällung der Hydroxyde mit verdünntem Ammoniak nur das Eisen quantitativ aus seinem Fluorkomplex abtrennbar. Aluminium wird hierbei je nach der vorhandenen Fluormenge nur zu einem mehr oder weniger großen Anteil ausgefällt.

Bis jetzt ist für das große Komplexbildungsbestreben des Fluor-Ions noch keine genügend schwer lösliche Fluorverbindung gefunden worden, um dieses direkt bei Anwesenheit störender Anionen bestimmen zu können. Dazu kommt noch, daß in fast allen anorganischen, schwerer löslichen Fluorverbindungen mehr als ein Fluoratom enthalten ist, was sich wieder für die erfaßbare Fluormenge nur im ungünstigen Sinne auswirkt. Dagegen sind schon seit geraumer Zeit eine Reihe schwer löslicher

---

\* Herrn Prof. Dr. A. KURTENACKER zum 70. Geburtstag in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

Trialkyl- als auch Triarylzinnfluoride<sup>5-10</sup> bekannt geworden, die nicht nur ein Fluoratom je Molekül enthalten, sondern außerdem zufolge ihres viel größeren Molekulargewichtes einen viel günstigeren Umrechnungsfaktor besitzen. Von diesen ist das Triphenylzinnfluorid wohl am schwersten löslich und wurde daher auch im Jahre 1932 von N. ALLEN u. N. FURMAN<sup>1</sup> zur quantitativen Bestimmung des Fluor-Ions ausgewertet. Jedoch konnte diese Bestimmungsform bisher keine größere Bedeutung erlangen, da sich bei ihr eine Reihe von Schwierigkeiten ergab. Es wurde daher zunächst untersucht, inwieweit die seit den grundlegenden Arbeiten von E. KRAUSE u. Mitarb. hinlänglich bekannten organischen Fluorverbindungen sich für eine direkte Bestimmung des Fluor-Ions eignen. Wenn auch keine der untersuchten bzw. hier nur angeführten Verbindungen einen Vorteil gegenüber dem von N. ALLEN u. N. FURMAN empfohlenen Triphenylzinnfluorid ergab, so soll doch hier ein kurzer Überblick über diese interessanten Verbindungen gegeben werden.

#### a) Aliphatische Zinnverbindungen

Die meisten Verbindungen der allgemeinen Formen  $R_3SnF$  sind in Wasser schwer löslich. Sie bilden sich beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung von  $R_3SnX$  ( $X = \text{Chlor, Brom}$ ) und einer alkoholisch-wäßrigen Lösung eines Fluorids. Ist  $R$  ein aliphatischer Rest, so sind die Verbindungen in organischen Lösungsmitteln teilweise löslich. Die Löslichkeit in Wasser nimmt im Gegensatz zur Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit steigender Kohlenstoffanzahl ab (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Löslichkeit von Trialkylzinnverbindungen

Verbindung	Löslichkeit in Wasser mg/100 ml	Löslichkeit in Benzol mg/100 ml
Trimethylzinnfluorid . . .	850	50
Triäthylzinnfluorid . . .	180	30
Tripropylzinnfluorid . . .	20	120
Triisobutylzinnfluorid . .	10	100
Triisoamylzinnfluorid . .	3,0	970
Trihexylzinnfluorid . . .	1,3	1180

Von diesen Verbindungen ist außer dem Triisoamylzinnfluorid auch das Trihexylzinnfluorid, welches letzteres wir in analoger Weise erstmalig dargestellt haben, sehr schwer löslich. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte nach E. KRAUSE<sup>5</sup> aus dem entsprechenden Halogenalkyl über die GRIGNARD-Verbindung, welche dann mit Zinntetrachlorid in ätherischer Lösung umgesetzt wurde. Dabei bildet sich die entsprechende Tetraalkylzinnverbindung, welche anschließend unter Kühlung mit Brom versetzt wurde, was zur Bildung von Trialkylzinnbromid führte.

Das Triisoamylzinnbromid ist als Fällungsreagens für Fluor geeignet, wengleich es keine Vorteile gegenüber dem Triphenylzinnchlorid zeigt. Die Fällung wird hier in einer Mischung von Aceton, Alkohol und Wasser durchgeführt, da sonst (nur in Alkohol und Wasser) ein sehr schlecht filtrierbarer Niederschlag entsteht. Die Zusammensetzung von 30 Vol.-% Wasser, 35 Vol.-% Alkohol und 35 Vol.-% Aceton ist weitgehendst einzuhalten, da sonst Störungen durch Mitfällung des Reagenses bzw. Lösung des Niederschlages oder schlechte Filtrierbarkeit die Folge sind. Einige Fluorbestimmungen wurden mit befriedigendem Ergebnis durchgeführt. Die Fällung erfolgte unter heftigem Rühren mit der doppelten stöchiometrischen Menge einer alkoholischen Triisoamylzinnbromidlösung unter Zusatz von Aceton. Nach 6stündigem Stehen wurde durch einen Sintertiegel filtriert und der Niederschlag bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Trihexylzinnbromid erwies sich als Fällungsmittel deshalb unbrauchbar, weil die Reaktion zwischen gelösten Fluoriden und Trihexylzinnbromid zu langsam verläuft. Die Fällung des Fluor-Ions bleibt sowohl bei mehrstündigem Stehen als auch nach dem Erhitzen unvollständig. Als Fällungsmedium wurden Alkohol-Wasser- und Aceton-Wasser-Gemische verschiedener Konzentration verwendet.

#### *b) Aromatische Zinnverbindungen*

Bei den aromatischen Zinnverbindungen, die zur Fällung des Fluor-Ions verwendet werden können, liegen die Verhältnisse nicht so übersichtlich wie bei den aliphatischen Verbindungen. Es handelt sich auch hier um Verbindungen des allgemeinen Typs  $R_3SnX$ , wobei R eine Phenylgruppe oder eine substituierte Phenylgruppe sein kann. Das Triphenylzinnfluorid hat einen verhältnismäßig sehr hohen Schmelzpunkt (357° C) und ist sowohl in Wasser als auch in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Methyl- ebenso wie Methoxylgruppen an den Phenylresten erhöhen die Löslichkeit in Wasser. So ist das Tri-(p-methyl-phenyl)-zinnfluorid in Wasser leichter löslich als das Triphenylzinnfluorid und das Tri-(2,4-dimethyl-phenyl)-zinnfluorid noch löslicher als die beiden anderen Verbindungen. Die Substitution durch die Methylgruppen erhöht auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, so daß die obengenannten Verbindungen in ihnen viel leichter löslich sind als Triphenylzinnfluorid. Eine sehr geringe Löslichkeit zeigt auch das nur schwer filtrierbare Tri-(p-bromphenyl)-zinnfluorid, das außer einem günstigeren Umrechnungsfaktor keine Vorteile gegenüber der Fällung des Fluor-Ions mit Triphenylzinnchlorid aufweist. Tri-(p-anisyl)-zinnfluorid ist in Wasser leichter löslich als Triphenylzinnfluorid und auch als Tri-(p-bromphenyl)-zinnfluorid. Die Darstellung der Triarylzinnhalo-

genide kann nach E. KRAUSE<sup>6, 7, 8, 10</sup> analog der Darstellung der Trialkylzinnhalogenide erfolgen.

Schließlich wurde untersucht, ob die Verwendung anderer Triphenylzinnosalze als die der Chlorwasserstoffsäure irgendwelche Vorteile bietet. So wurden dann Triphenylzinnbromid, -jodid und -hydroxyd auf ihre Eignung als fluorfällende Reagentien geprüft. Das Triphenylzinnbromid ist dem Triphenylzinnchlorid als Reagens durchaus gleichwertig. Die Reaktion des Fluor-Ions mit Triphenylzinnjodid erfolgt etwas langsamer. Eine unmittelbare Bestimmung des freigesetzten Jod-Ions neben dem überschüssigen Triphenylzinnjodid erwies sich als unmöglich, da bei seiner Oxydation mittels Kaliumjodat oder Kaliumnitrit in saurer Lösung auch ein Teil des an das Triphenylzinn gebundenen Jodids mitoxidiert wird. Ebenso ist eine argentometrische Titration des freigesetzten Jodids neben dem überschüssigen Triphenylzinnjodid nicht möglich. Triphenylzinnhydroxyd setzt sich nur äußerst langsam mit Fluor-Ionen um. Außerdem ist diese Reaktion meist nicht vollständig. Nur ein sehr großer Überschuß an Triphenylzinnhydroxyd kann das gesamte Fluorid ausfällen. Diese Verbindung kommt daher als analytisches Reagens ebenfalls nicht in Frage.

Im periodischen System der Elemente steht unter dem Zinn das Blei. Bleiverbindungen sind als Fluorreagentien schon lange bekannt. Neben dem schwer löslichen Bleifluorid finden das noch schwerer lösliche Bleichlor- und Bleibromfluorid als Fällungs- und Wägungsform Verwendung. Wider alles Erwarten sind jedoch die organischen Bleiverbindungen, die den fluorfällenden organischen Zinnverbindungen analog gebaut sind, wegen ihrer viel größeren Löslichkeit für eine Fluorbestimmung ungeeignet.

### Fällung mit Triphenylzinnchlorid

#### *a) Fällung aus alkoholischer Lösung*

Im Laufe von Untersuchungen über organische Zinnverbindungen stellten E. KRAUSE u. R. BECKER im Jahre 1919 das Triphenylzinnfluorid her<sup>9</sup>. Diese Autoren fanden, daß sich beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung von Triphenylzinnchlorid und einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Kaliumfluorid sofort ein weißer Niederschlag von Triphenylzinnfluorid bildet. Ferner wurde festgestellt, daß das Triphenylzinnfluorid in Wasser eine außerordentlich geringe Löslichkeit aufweist und auch in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Auf Grund dessen wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, Triphenylzinnchlorid als Reagens zur quantitativen Bestimmung von Fluoriden zu verwenden. Diese Idee wurde erst im Jahre 1932 von N. ALLEN u. N. FURMAN<sup>1</sup> aufgegriffen. Von diesen beiden Autoren wurde eine gravimetrische Methode ausgearbeitet. Seither findet man in der

Literatur keine Erwähnung des Triphenylzinnchlorids zur Fluoranalyse, mit Ausnahme von gelegentlichen Hinweisen in Sammelwerken<sup>12, 13</sup>.

Bei der Bestimmung des Fluors nach N. ALLEN u. N. FURMAN wird das Fluor analog der Methode von E. KRAUSE u. R. BECKER in einer wäßrig-alkoholischen Lösung gefällt. Hierbei ergeben sich die ersten Schwierigkeiten, welche durch die Löslichkeitsverhältnisse des Reagenses und des Niederschlages bedingt sind. Das Reagens ist in Wasser nicht löslich und fällt bei einem zu geringen Gehalt der Untersuchungslösung an Alkohol aus. Ein Mitfallen des Reagenses mit einem Niederschlag von Triphenylzinnfluorid erfolgt jedoch auch bei jenen relativ hohen Alkoholkonzentrationen, bei denen das Reagens sonst noch löslich ist. Einmal mitgefallenes Reagens kann, wie eigene Versuche beweisen konnten, auch durch andauerndes Waschen mit organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (in denen Triphenylzinnchlorid leicht löslich ist) nur äußerst schwer entfernt werden. Andererseits darf die Alkoholkonzentration bei der Fällung 70 Vol.-% nicht übersteigen, da das Triphenylzinnfluorid, wie N. ALLEN u. N. FURMAN zeigen konnten, in Alkohol schon eine geringe Löslichkeit von 50 mg/l besitzt. Man ist infolgedessen bei der Fällung auf einen relativ kleinen Konzentrationsbereich der Alkohol-Wassermischung angewiesen. Dadurch tritt sehr leicht ein Mitfallen von Reagens auf, welches dann aus dem Niederschlag nicht mehr entfernt werden kann. Dies ist eine sehr wesentliche Fehlerquelle der Methode. Wegen der Gefahr des Mitfallens von Reagens müssen größere Niederschlagsmengen vermieden werden. Die höchste bestimmbare Fluoridmenge beträgt 40 mg.

Anorganische Salze werden, falls sie in größerer Menge in der Untersuchungslösung vorliegen, durch den Alkoholzusatz ausgefällt. Man kann sie durch Waschen mit Wasser aus dem Niederschlag entfernen. Dies gelingt allerdings meist nicht vollständig, da die ausgefallenen Salze vom stark wasserabweisenden Niederschlag umhüllt sind. Es wird daher empfohlen, nach Zusatz von reinem Alkohol zur Untersuchungslösung zunächst von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen abzufiltrieren. Außerdem begünstigen anorganische Salze das Mitfallen von Triphenylzinnfluorid. Phosphat-, Silicat-, Borat- und Carbonat-Ionen bilden mit dem Reagens ebenfalls schwerlösliche Niederschläge. Weiterhin kommt es bei Anwesenheit von Sulfat-, Nitrat-, Jodid-, Bromid- und Chlorid-Ionen zu einer Mitfällung.

Da die Fällung in der Siedehitze durchgeführt werden muß, wird wegen der Gefahr eines Fluorverlustes von den Autoren der  $p_H$ -Wert der Untersuchungslösung auf 7—9 beschränkt. Im stärker alkalischen Bereich bildet sich Triphenylzinnhydroxyd. Dieses ist zwar in Alkohol leicht löslich, fällt aber doch mit dem Niederschlag leicht mit. Wie eigene Versuche gezeigt haben, besteht ferner die Möglichkeit, daß sich das Reagens

zu einem überwiegenden Teil in das Hydroxyd umwandelt. Das Triphenylzinnhydroxyd reagiert aber nur sehr langsam mit Fluorid. Es ist dadurch möglich, daß die Fällung unvollständig ist oder sogar ausbleibt. Damit man einen gut filtrierbaren Niederschlag erhält, muß man über Nacht stehen lassen.

Die untere Grenze der Methode geben N. ALLEN u. N. FURMAN mit 0,05 mg Fluor an. Hier treten jedoch Fehler von 15% auf. Auch bei 0,1 mg Fluor sind die gefundenen Werte nur auf 10% genau.

Trotz aller oben angeführten Mängel scheint das Triphenylzinnchlorid zur quantitativen Bestimmung des Fluors sehr geeignet zu sein. Seine Löslichkeit wurde mit 0,4 mg/100 ml wäßriger Lösung bestimmt, was rund 0,02 mg Fluorid in 100 ml Wasser gleichkommt. Das Triphenylzinnfluorid gehört so sicherlich zu den schwerstlöslichen Fluorsalzen. Der Niederschlag ist gut filtrierbar und läßt sich bei 110°C leicht trocknen. Das Triphenylzinnfluorid stellt ferner eine geeignete Wägungsform dar, da der Niederschlag nicht hygroskopisch ist und einen geringen Fluorgehalt von nur 5,15% aufweist, wodurch sich ein günstiger Umrechnungsfaktor ergibt.

*b) Fällung aus wäßriger Lösung mit in Chloroform gelöstem Reagens  
(Zweiphasenfällung)*

Im allgemeinen sind bei einer analytischen Fällung das zu bestimmende Ion und das fällende Reagens im gleichen Lösungsmittel leicht löslich, während der Niederschlag in diesem Medium unlöslich ist. Für die Fällung des Fluorid-Ions mit Triphenylzinnchlorid ist kein einheitliches Lösungsmittel bekannt, das die obigen Bedingungen erfüllen würde. Um die Fällung von Fluor mit Triphenylzinnchlorid zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmung zu machen, war es daher notwendig, vollständig neue Wege zu beschreiten. Ausgehend von dem Gedanken, daß das fällende Reagens und das auszufällende Ion sich nicht unbedingt im gleichen Lösungsmittel befinden müssen, um einen Niederschlag bilden zu können, wurde das Triphenylzinnchlorid in einem mit Wasser unlöslichen organischen Lösungsmittel gelöst und durch Rühren in innigem Kontakt mit der wäßrigen Lösung gehalten. Infolge der sehr geringen Löslichkeit des Triphenylzinnchlorids in Wasser und der guten Löslichkeit in dem organischen Lösungsmittel wird sich auf Grund des Verteilungssatzes nur sehr wenig Reagens in der wäßrigen Schicht befinden. Die im Wasser gelösten Fluor-Ionen reagieren nun mit den geringen Mengen an im Wasser gelösten Triphenylzinnchlorid unter Niederschlagsbildung. Da kein Reagensüberschuß in der wäßrigen Phase vorliegt, kann dieser Niederschlag auf keinen Fall mit dem Reagens verunreinigt sein. Das Triphenylzinnchlorid, welches durch die Niederschlagsbildung verbraucht wurde, wird durch den Rührvorgang ständig aus dem organischen

Lösungsmittel nachgeliefert. Während der ganzen Fällung ist kein überschüssiges Triphenylzinnchlorid vorhanden und man erhält daher den Niederschlag vollkommen rein. Zur Durchmischung wird am zweckmäßigsten ein Magnetrührer, das ist ein kleiner Stabpermanenzmagnet, welcher in Glas eingeschmolzen ist, verwendet. Als Fällungsgefäß diente ein einfaches Becherglas, welches mit einem Uhrglas bedeckt wurde.

Das als Trägerphase für das Reagens dienende organische Lösungsmittel muß zunächst folgende Anforderungen erfüllen:

1. soll es in Wasser möglichst wenig löslich sein,
2. soll das Triphenylzinnchlorid darin leicht löslich sein,
3. soll das Triphenylzinnfluorid in diesem Lösungsmittel möglichst unlöslich sein.

Alle drei Bedingungen werden von einer verhältnismäßig großen Anzahl organischer Lösungsmittel erfüllt, so daß eine gewisse Auswahl möglich ist.

Es wurden zunächst Versuche mit Äther angestellt. Infolge der leichten Flüchtigkeit des Äthers ist man gezwungen, entweder von Anfang an mit einem ziemlichen Überschuß an Äther zu arbeiten oder während der Fällung den Äther zu ergänzen, andernfalls besteht die Gefahr des Mitfallens von Reagens. Die Schwerlöslichkeit von Triphenylzinnphosphat in Äther bedeutet weiter einen Nachteil bei der Verwendung dieses Lösungsmittels.

Das nächste Lösungsmittel, das untersucht wurde, war Benzol. Bei diesem ist infolge seines höheren Siedepunktes die Gefahr des Verdunstens nicht so groß. Ferner verläuft bei der Anwendung von Benzol die Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid und Fluorid besonders schnell. Möglicherweise sind die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit durch die verschiedenen Übertrittsgeschwindigkeiten des Reagenses von der organischen in die wäßrige Phase bedingt. Leider zeigt aber das Benzol gewisse Nachteile bei der Filtration. Infolge des relativ hohen Schmelzpunktes des Benzols kommt es beim Absaugen des Niederschlages zu einer Auskristallisation des Benzols an der Unterseite des Filtertiegels, wodurch die Filtration behindert wird. Eine weitere Erscheinung, welche durch die oberflächenaktiven Eigenschaften des Triphenylzinnfluorids hervorgerufen wird, macht sich bei der Filtration unangenehm bemerkbar. Das Triphenylzinnfluorid und in geringem Maße auch das Triphenylzinnchlorid wirken außerordentlich stark wasserabweisend. Bildet sich auf der Filterplatte des Tiegels eine zusammenhängende Schicht von Triphenylzinnfluorid, welche mit Benzol benetzt ist, so läßt sich kein Wasser mehr durchfiltrieren.

Viel befriedigender verliefen die Versuche mit Chloroform. Dieses gelangt infolge seines niederen Schmelzpunktes bei der Filtration nicht mehr zur Auskristallisation. Da die Chloroformschicht zufolge ihrer

größeren Dichte unter die Wasserschicht zu liegen kommt, kann hier zuerst das Wasser samt dem darin suspendierten Niederschlag abdekantiert und mühelos filtriert werden. Außerdem ist der wasser-abstoßende Effekt des Niederschlages bei Chloroform weitaus geringer als bei Verwendung von Benzol. Der niedere Siedepunkt des Chloroforms stört nicht, da dieses, mit einer Wasserschicht bedeckt, vor Verdampfungsverlusten trotz des Rührens im wesentlichen bewahrt bleibt. Ein kleiner Nachteil des Chloroforms gegenüber Benzol ist, daß die Reaktion hier etwas langsamer verläuft. Obwohl Chloroform unter anderem auch eine geringe Löslichkeit für das Triphenylzinnfluorid aufweist, wurde es endgültig als Lösungsmittel für das Triphenylzinnchlorid erwählt. Um diese geringe Löslichkeit noch zu kompensieren, kann man, insbesondere bei sehr genauen Bestimmungen oder bei sehr kleinen Fluormengen, das Chloroform mit Triphenylzinnfluorid sättigen.

Wegen der notwendigen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen ist es verständlich, daß die Fällung nicht momentan erfolgen kann. Die Ergebnisse der dazu angestellten Versuche sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. *Versuche zur Ermittlung der Fällungsdauer*

mg F <sup>-</sup> vorgelegt	mg F <sup>-</sup> gefunden				
	15	30	60	90	120 min
1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
10,0	9,2	9,8	10,0	10,0	10,1
20,0	15,6	18,1	19,0	20,1	20,0
40,0	28,7	33,9	39,2	39,9	40,1

Aus der Tabelle geht hervor, daß Fällungszeiten von einer Stunde für Fluormengen von weniger als 10 mg und eineinhalb Stunden für Mengen über 10 mg ausreichend sind. Man kann hernach sofort filtrieren und erspart das Stehenlassen über Nacht.

Die Untersuchungslösung soll neutral sein. Doch kann auch im ganz schwach sauren Bereich die Fällung erfolgen, da bei der Bestimmung die Lösung nicht erwärmt wird. Eine schwache Alkalität der Untersuchungslösung stört ebenfalls nicht, da das etwa gebildete Triphenylzinnhydroxyd in Chloroform leicht löslich ist und den Niederschlag im Gegensatz zur Fällung aus wäßriger alkoholischer Lösung nicht verunreinigen kann. In einer stark alkalischen Lösung setzt sich das Reagens zu einem wesentlichen Teil zum Hydroxyd um, welches nur äußerst langsam mit Fluor-Ionen reagiert. Demnach kann man als Grenzen für den p<sub>H</sub>-Wert etwa 4 und 9 angeben.

Das Volumen der Untersuchungslösung soll nicht zu groß sein. Zweckmäßig ist es, eine ungefähr gleich große Volumsmenge an Chloroform zu verwenden.

Während bei der Fällung in wäßrig-alkoholischer Lösung die doppelte stöchiometrische Menge an Reagens zur Ausfällung des Fluor-Ions genügt, benötigt man bei der Zweiphasenfällung eine etwas größere Reagensmenge, etwa die 2,5- bis 3fache Menge, was sich dann auch in der etwas größeren Fällungsgeschwindigkeit als günstig erweist.

Ein Ausfallen von Salzen, wie es früher durch die hohe Alkoholkonzentration bedingt war, ist hier bei der Zweiphasenfällung auf keinen Fall zu befürchten. Selbst aus konzentrierten Salzlösungen fällt der Niederschlag, wie Tab. 3 beweist, vollkommen rein aus. Ebenso wenig ist ein Aussalzen des Reagenses zu befürchten.

Tabelle 3. Die Bestimmung von  $F^-$  neben größeren Mengen von Begleit-Ionen

Lösung gesättigt an	mg $F^-$ vorgelegt	mg $F^-$ gefunden
$Na_2SO_4$ . . . . .	10,00	10,01
$KNO_3$ . . . . .	10,00	9,98
$NaCl$ . . . . .	10,00	10,00
$KBr$ . . . . .	10,00	10,02
$KJ$ . . . . .	10,00	10,04

### c) Die Fällung neben Begleit-Ionen

Störungen bei der Fällung von Fluoriden mit Triphenylzinnchlorid sind immer dann zu erwarten, wenn entweder das Fluor-Ion oder das Reagens (bzw. beide) mit Fremd-Ionen durch Fällung oder Komplexbildung Verbindungen eingehen, welche nicht mehr voll reaktionsfähig sind. Danach sind Störungen sowohl durch Anionen als auch durch Kationen zu erwarten.

#### I. Anionen

Von den Anionen stören wirklich nur Carbonat- und Silicat-Ionen, die beide mit dem Triphenylzinnkation schwer lösliche Verbindungen ergeben, die in Chloroform nur wenig oder gar nicht löslich sind.

Das *Carbonat-Ion* gibt mit Triphenylzinnchlorid einen Niederschlag, der in Chloroform schwer löslich ist. Carbonate müssen daher vorher durch Neutralisation in der Hitze (gegen Phenolphthalein) beseitigt werden. *Silicate* geben mit Triphenylzinnchlorid Niederschläge, die in Chloroform nur wenig löslich sind und bilden außerdem verhältnismäßig starke Komplexe mit dem Fluor-Ion. Durch das Zusammentreffen dieser beiden Effekte muß die Hauptmenge der Silicate durch vorhergehende alkalische Abscheidung der Kieselsäure entfernt werden. Die dabei noch

zurückbleibenden kleinen Mengen an Kieselsäure stören die Bestimmung trotz der oben erwähnten geringen Löslichkeit ihrer Triphenylzinnsalze in Chloroform nicht.

Tabelle 4. *Bestimmung von Fluoriden neben Phosphaten*

zugeseztes $\text{PO}_4^{3-}$ mg	F <sup>-</sup> vorgelegt mg	F <sup>-</sup> gefunden mg	Fehler %
10	1,00	1,01	+ 1,0
10	5,00	4,99	- 0,2
10	10,00	10,03	+ 0,3
10	20,00	20,02	+ 0,1
10	40,00	40,07	+ 0,2
1	10,00	10,00	± 0,0
20	10,00	10,01	+ 0,1
50	10,00	10,01	+ 0,1
100	10,00	10,06	+ 0,6

*Phosphate* geben mit Triphenylzinnchlorid einen Niederschlag, der in Chloroform und Benzol, jedoch nicht in Äther, löslich ist. Man kann daher Fluoride neben Phosphaten mit Hilfe der Zweiphasenfällung bestimmen. Das gebildete Triphenylzinphosphat geht dabei sofort im Chloroform in Lösung, reagiert aber mit den Fluoriden viel langsamer als das Triphenylzinnchlorid. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, bei der Fällung des Fluors in Gegenwart von Phosphat-Ionen einen etwas größeren Reagensüberschuß, das ist die 3—3,5fache Menge, zu verwenden. Ferner darf der Niederschlag wegen einer möglichen Okklusion auf keinen Fall längere Zeit stehen gelassen werden. Nach einer Rührzeit von einer Stunde wird sofort filtriert. Fällungen, die über Nacht stehen gelassen wurden, ergaben um 30% zu hohe Werte. Schließlich erfordert diese Bestimmung auch größere Flüssigkeitsmengen. So sollen 10 mg Fluor-Ionen mindestens in 40—50 ml Wasser mit einer ebenso großen Menge an Chloroform-Reagenslösung zur Fällung gelangen.

Tabelle 5. *Bestimmung von Fluoriden neben Boraten*

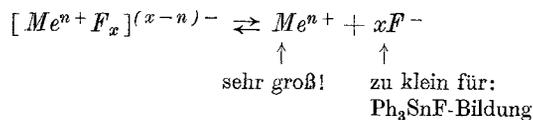
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zugesezt mg	F <sup>-</sup> vorgelegt mg	F <sup>-</sup> gefunden mg	Fehler %
30	1,00	1,00	± 0,0
30	5,00	5,02	+ 0,4
30	10,00	9,99	- 0,1
30	20,00	20,05	+ 0,2
30	40,00	40,11	+ 0,3
5	10,00	10,02	+ 0,2
50	10,00	10,00	± 0,0
100	10,00	10,04	+ 0,4
200	10,00	10,13	+ 1,3

Beim *Borat* liegen die Verhältnisse insofern günstig, als das Triphenylzinnborat in Chloroform löslich ist und ferner das Fluor im Borfluorkomplex nicht sehr stark gebunden ist. Fluor läßt sich bei Anwendung der Zweiphasenfällung quantitativ neben Borat bestimmen. Da aber das Triphenylzinnborat mit Fluoriden nicht reagiert, muß ein genügend großer Überschuß an Reagens angewandt werden, damit sowohl das Borat als auch das Fluorid genügend Triphenylzinnchlorid zur Reaktion zur Verfügung haben. Die Fällung erfolgt analog derjenigen bei Anwesenheit von Phosphaten. Auch hier muß sofort nach Beendigung der Rührzeit filtriert werden.

## 2. Kationen

Einer der stärksten Fluorkomplexe ist der Beryllium-Fluorkomplex. *Beryllium* stört die Fluorbestimmung mit Triphenylzinnchlorid auch in kleinen Mengen. Da für Beryllium kein stärkerer Komplexbildner als Fluor bekannt ist, gibt es auch keine Möglichkeit, das Beryllium zu maskieren.

Die Fluorkomplexe des *Aluminiums*, des *Eisens* und des *Zirkoniums* zeigen insoweit ein einheitliches Verhalten als bei Anwesenheit dieser Ionen die Fällung des Fluor-Ions mit Triphenylzinnchlorid nur solange vollständig ist, als die Metall-Ionenkonzentration den der vorhandenen Fluormenge entsprechenden stöchiometrischen Wert\* nicht erreicht hat. Bei einem Überschuß an Metall-Ionen ist hingegen das Komplexgleichgewicht schon so weit zugunsten des Fluorkomplexes verschoben, daß die für das Löslichkeitsprodukt des Triphenylzinnfluorids notwendige Fluor-Ionenkonzentration nicht mehr erreicht wird und somit auch keine Niederschlagsbildung erfolgen kann. Das Gleichgewicht kann so nicht verändert werden.



Im anderen Fall des Überwiegens der Fluor-Ionen wird jedoch die Bildung des Triphenylzinnfluorids den Metallfluorkomplex zur Nachdissoziation der Fluor-Ionen zwingen und so diesen nach und nach (Zeitreaktion!) vollständig auflösen. Nur daß in diesem Fall die Fluor-Ionenkonzentration in jedem Zeitpunkt beiden Gleichgewichten, das sind sowohl dem des Metallfluorkomplexes als auch dem des Löslichkeitsproduktes des Triphenylzinnfluorids, genügen muß.

Das Aluminium gibt mit dem Fluor einen relativ starken Komplex. Hierbei entspricht 1 mg Aluminium 4,2 mg Fluor. Bei Vorhandensein

\* Bis etwa 90% dieses Wertes.

von mehr Aluminium kann dieses durch Ammoniak ausgefällt werden. Dabei wird das Aluminium zwar nicht quantitativ gefällt, aber dafür eine Aluminiumkonzentration geschaffen, die unter der stöchiometrischen Konzentration für das anwesende Fluor liegt und somit die Fällung des Fluor-Ions mit Triphenylzinnchlorid nicht mehr zu stören vermag.

Tabelle 6. *Bestimmung von Fluoriden neben Aluminium*

Al <sup>3+</sup> zugefügt mg	F <sup>-</sup> vorgelegt mg	F <sup>-</sup> gefunden mg	Fehler %
1,19	10,00	10,03	+ 0,3
1,79	10,00	10,01	+ 0,1
2,14	10,00	10,02	+ 0,2
2,38	10,00	9,13	- 8,7
2,98	10,00	7,94	- 20,6
0,43	2,00	2,00	± 0,0
0,52	2,00	1,87	- 6,5
4,28	20,00	19,96	- 0,2
5,24	20,00	18,31	- 8,4
*2,98	10,00	10,01	+ 0,1
*3,57	10,00	9,98	- 0,2
*4,76	10,00	10,02	+ 0,2

\* Fluorbestimmung nach Fällung des Aluminiums mit Ammoniak.

Ähnlich wie beim Aluminium liegen die Verhältnisse beim Eisen. Die Eisenfluorkomplexe sind wesentlich schwächer als die analogen Aluminiumfluorkomplexe. 1 mg Eisen vermag 2 mg Fluor abzubinden. Eisen kann neben Fluor quantitativ mit Ammoniak ausgefällt werden.

Tabelle 7. *Bestimmung von Fluoriden neben Eisen*

Fe <sup>2+</sup> zugefügt mg	F <sup>-</sup> vorgelegt mg	F <sup>-</sup> gefunden mg	Fehler %
2,5	10,00	9,99	- 0,1
4,4	10,00	10,02	+ 0,2
4,9	10,00	9,22	- 7,8
6,1	10,00	8,34	- 16,6
*26,5	30,00	29,93	- 0,2
* 9,8	10,00	10,01	+ 0,1
*29,4	30,00	30,05	+ 0,2

\* Fluorbestimmung nach Fällung des Eisens mit Ammoniak.

Zirkonium bildet mit Fluor-Ionen Komplexe, deren Stabilität ungefähr gleich groß ist wie die der Aluminiumfluorkomplexe. Die Zirkonfluorkomplexe sind meist sehr gut löslich. Auch hier tritt eine ähnliche Erscheinung wie beim Aluminium auf, nur daß hier noch weit vor dem Erreichen des den vorhandenen Fluor-Ionen entsprechenden stöchiometrischen Wertes an Zirkonium-Ionen die Störung wirksam wird.

Tabelle 8. Bestimmung von Fluoriden neben Zirkonium

Zr <sup>4+</sup> zugefügt mg	F <sup>-</sup> vorgelegt mg	F <sup>-</sup> gefunden mg	Fehler %
6,0	10,00	10,03	+ 0,3
7,2	10,00	9,94	— 0,6
8,0	10,00	9,19	— 8,1
10,00	10,00	8,63	— 13,7

### Durchführung

#### a) *Bereitung der Reagenslösung*

1. *Darstellung des Triphenylzinnchlorids.* Das Triphenylzinnchlorid wird zweckmäßig über das Tetraphenylzinn hergestellt. Zur Darstellung von Tetraphenylzinn wurde die Methode von P. PFEIFFER u. K. SCHNURMANN<sup>11</sup> mit geringfügigen Verbesserungen übernommen.

Danach stellt man aus 1 Mol Brombenzol und 1,1 Molen Magnesiumspänen in 400 ml absolutem Äther die GRIGNARD-Verbindung her. Diese wird mit einer Kautschukballpumpe unter gleichzeitiger Filtration mittels eines Filterstäbchens in einen zweiten Kolben gepreßt. Dabei wird die Luftfeuchtigkeit ferngehalten. In den zweiten Kolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührwerk ausgestattet ist, läßt man nun langsam unter gutem Rühren eine Lösung von 0,15 Molen frisch destillierten Zinntetrachlorids, welches in etwa der doppelten Volummenge (35 ml) Benzol gelöst wurde, zutropfen. Nach vollständiger Zugabe des Zinntetrachlorids läßt man die ätherische Lösung 2 Std am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler kochen. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das nun ausfallende rohe, in Äther schwer lösliche, Tetraphenylzinn wird abfiltriert und aus Pyridin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 75%; der Schmelzpunkt ist 225° C.

Die Überführung des Tetraphenylzinns in Triphenylzinnchlorid läßt sich am besten nach K. A. KOZESCHKOW, M. M. NADJ u. A. P. ALEXANDROW<sup>4</sup> durchführen. Danach werden 0,15 Mole Tetraphenylzinn mit 0,05 Molen frisch destilliertem Zinntetrachlorid im Ölbad am Rückflußkühler innerhalb ½ Std auf 205° C erhitzt, dann 3 Std bei dieser Temperatur (205—210° C) gehalten und schließlich noch bei 150—160° C 3 Std stehen gelassen. Die Reaktionsmasse, welche eine braune Flüssigkeit darstellt und nach dem Erkalten allmählich kristallinisch erstarrt, wird mit der 7fachen Menge siedenden Äthers behandelt und vom unlöslichen Rückstand, der in der Hauptsache aus unverbrauchtem Tetraphenylzinn besteht, abfiltriert. Die Ätherlösung wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft, der erhaltene Kristallbrei scharf abgesaugt, aus der etwa 5fachen Menge Alkohol umgelöst und mit kleinen Mengen Petroläther durchgewaschen.

Der Schmelzpunkt des Triphenylzinnchlorids liegt bei 106° C. Es ist in Alkohol, Äther und Aceton sehr leicht, in Methylalkohol, Benzol und Chloroform leicht, mäßig in Petroläther löslich.

2. *Bereitung der Triphenylzinnchloridlösung.* Zur Ausfällung von 10 mg Fluorionen genügt die Bereitung von 40 ml einer Chloroformlösung, welche rund 0,5 g Triphenylzinnchlorid, das ist die 2½ fache Menge an notwendigem Reagens, gelöst enthält. Weiter ist es ratsam, diese Lösung mit Triphenylzinndifluorid zu sättigen und vor Gebrauch zu filtrieren.

## b) Arbeitsvorschrift

Zur Untersuchungslösung, welche ein Volumen je nach dem Fluorgehalt von 0,1—50 mg zwischen 20 und 100 ml und einen pH-Wert zwischen 4 und 9 haben soll, wird eine Chloroformlösung des Reagenses, welches an Triphenylfluorid gesättigt ist,

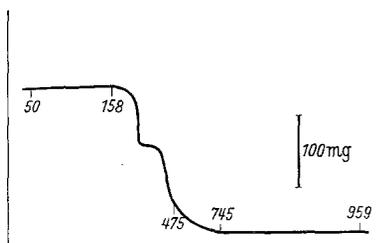


Abb. 1. Pyrolysekurve von Triphenylzinnfluorid nach CL. DUVAL.<sup>2</sup>

zugefügt. Das Volumen der Chloroformlösung soll etwa dem der fluoridhaltigen wäßrigen Phase entsprechen. Je nach den Begleit-Ionen genügt eine 2½—3½ fache Menge an Reagens in Chloroform gelöst. Die beiden Flüssigkeiten werden in einem hohen Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt ist, mittels eines Magnetrührers 1—1½ Std kräftig gerührt. Nach Beendigung der Fällung läßt man kurz absitzen und ergänzt das verdampfte Chloroform. Es handelt sich jedoch meist nur um wenige Milliliter. Es ist daher zweckmäßig, vor Beginn der Fällung den Stand des

Chloroforms mittels Fettstift anzuzeichnen, um so leichter auf die ursprüngliche Menge mit reinem Chloroform ergänzen zu können. Man rührt dann mit geringer Geschwindigkeit noch 5—10 min. Nach dem Absitzen wird durch einen Filtertiegel zuerst die wäßrige Schicht dekantiert und erst, wenn diese vollkommen abgesaugt ist, auch

Tabelle 9. Die Bestimmung von Fluor in reinen Fluoridtestlösungen mittels Triphenylzinnchlorid

F <sup>-</sup> vorgelegt mg	F <sup>-</sup> gefunden mg	Auswaage mg	Fehler in Relativ-%
0,100	0,102	1,98	+ 2,0
0,100	0,094	1,83	— 6,0
0,500	0,490	9,5	— 2,0
1,000	0,990	19,2	— 1,0
1,000	1,005	19,5	+ 0,5
1,000	1,000	19,4	± 0,0
2,00	2,01	39,0	+ 0,5
2,00	2,00	38,8	± 0,0
5,00	5,01	97,2	+ 0,2
5,00	5,00	97,0	± 0,0
10,00	9,99	194,0	— 0,1
10,00	10,00	194,2	± 0,0
10,00	10,02	194,5	+ 0,2
15,00	14,95	290,0	— 0,3
20,00	19,98	387,8	— 0,1
20,00	20,04	388,9	+ 0,2
25,00	25,03	485,8	+ 0,1
30,00	30,02	583,0	+ 0,1
30,00	30,13	584,7	+ 0,4
30,00	30,00	582,6	± 0,0
40,00	40,05	777,6	+ 0,1
50,00	50,05	971,6	+ 0,1
50,00	50,17	973,8	+ 0,3

die Chloroformschicht in den Tiegel gegossen. Man wäscht mit wenig Wasser und mit an Triphenylzinnfluorid gesättigter Chloroformlösung. Der Niederschlag wird bei 110° C etwa ½ Std lang getrocknet. Wie die Pyrolysenkurve von CL. DUVAL<sup>3</sup> (Abb. 1) zeigt, kann jedoch die Trockentemperatur ohne weiteres auch bis 158° C erhöht werden. Eine Reihe von Testanalysen, die nach obiger Vorschrift durchgeführt wurden, ist in Tab. 9 zusammengefaßt.

### c) Analyse von Fluormineralien

Eine Reihe von Mineralanalysen sollte die praktische Verwendbarkeit der ausgearbeiteten Methode beweisen. Zur Untersuchung gelangte reiner Flußspat, grönländischer Kryolith und brasilianischer Topas. Der Aufschluß der Minerale erfolgte durch Schmelzen mit Soda-Kieselsäure. Die feingepulverten Proben wurden mit der 6fachen Menge an Kalium-Natriumcarbonat und der 2½fachen Menge reiner Kieselsäure vermischt. Beim Topas genügte die 1½fache Menge Kieselsäure. Die Gemische wurden im Platintiegel nach vorsichtigem Erhitzen bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung geschmolzen, die Schmelze in Wasser aufgenommen, filtriert und zur Abscheidung der Kieselsäure mit etwa 4g festem Ammoniumcarbonat versetzt. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und zur Abscheidung der restlichen Kieselsäure mit einigen Millilitern einer Zinkoxydammoniaklösung versetzt, die Lösung zur Entfernung des Ammoniaks kurz aufgeköcht und dann filtriert. Nach dem Einengen auf das geeignete Fällungsvolumen wurde zur Vertreibung der Carbonate in der Hitze vorsichtig neutralisiert. Nach dem Auskühlen der Untersuchungslösung erfolgte die Fällung des Fluors wie oben beschrieben.

Um bei der Fällung des Fluors keine zu große Niederschlagsmenge zu erhalten, wurden entweder die Fluormineralien in einem bestimmten Verhältnis mit Cal-

Tabelle 10. Die Bestimmung von Fluor in Mineralen mittels Triphenylzinnchlorid.

1. Die Bestimmung des Fluors im Flußspat. Theoretischer Fluorgehalt: 48,67% Fluor

mg CaF <sub>2</sub> vorgelegt	Auswaage mg	mg F <sup>-</sup> gefunden	% F <sup>-</sup> gefunden	Fehler in Relativ-%
22,63	213,6	10,95	48,48	— 0,39
9,51	89,6	4,59	48,38	— 0,59
25,30	239,7	12,29	48,59	— 0,16

2. Die Bestimmung des Fluors im Kryolith. Theoretischer Fluorgehalt: 54,28% Fluor

mg Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> vorgelegt	Auswaage mg	mg F <sup>-</sup> gefunden	% F <sup>-</sup> gefunden	Fehler in Relativ-%
20,34	215,1	11,03	54,19	— 0,17
18,10	190,7	9,78	54,06	— 0,41

3. Die Bestimmung des Fluors im Topas von Minas Geraes. Genauer Fluorgehalt unbekannt, etwa zwischen 15 und 17%

mg Topas vorgelegt	Auswaage mg	mg F <sup>-</sup> gefunden	% F <sup>-</sup> gefunden	
52,40	167,1	8,57	16,37	
61,60	194,6	9,98	16,21	

ciumcarbonat vermischt oder bei größeren Einwaagen aus den daraus resultierenden Lösungen aliquote Teile zur Bestimmung des Fluor-Ions verwendet.

Eine Zusammenstellung der eben beschriebenen Mineralanalysen findet sich in Tab. 10.

### Zusammenfassung

Mit Hilfe eines methodisch neuen Fällungsverfahrens, der sogenannten „Zweiphasenfällung“, konnte das schon von N. ALLEN u. N. FURMAN zur Fluoranalyse vorgeschlagene Triphenylzinnechlorid für eine direkte Fluorbestimmung mit Erfolg angewandt werden. Das Reagens wird nicht in Alkohol sondern in Chloroform gelöst und nun mit der wäßrigen fluorhaltigen Phase durch kräftiges Rühren in innigen Kontakt gebracht und so das Fluorid ausgefällt (Zweiphasenfällung). Solcherart gelang es, nicht nur den Fluorniederschlag frei von Reagens und okkludierten Salzen zu erhalten, sondern auch neben Phosphat-, Borat- sowie Eisen-, Aluminium- und Zirkon-Ionen eine direkte Bestimmung des Fluor-Ions mit befriedigender Genauigkeit zu ermöglichen. Der Fehler beträgt nur wenige Zehntel-Relativprozent. Die Methode wurde außer an Testlösungen auch an natürlichen Mineralen erprobt.

### Literatur

<sup>1</sup> ALLEN, N., and N. H. FURMAN: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4625 (1932); vgl. diese Z. **96**, 211 (1934). — <sup>2</sup> CHAPMAN jr., F. W., G. G. MARVIN and S. Y. TYREE: Analyt. Chemistry **21**, 700 (1949); vgl. diese Z. **131**, 127 (1950). — <sup>3</sup> DUVAL, CL.: Inorganic thermogravimetric analysis. Amsterdam, Houston, New York, London: Elsevier publishing company 1953. — <sup>4</sup> KOZESCHKOW, K. A., M. M. NADJ u. A. P. ALEXANDROW: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1348 (1934). — <sup>5</sup> KRAUSE, E.: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1453 (1918). — <sup>6</sup> KRAUSE, E.: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 912 (1918). — <sup>7</sup> KRAUSE, E., u. R. BECKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 182 (1920). — <sup>8</sup> KRAUSE, E., u. R. BECKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 187 (1920). — <sup>9</sup> KRAUSE, E., u. R. BECKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 183 (1920). — <sup>10</sup> KRAUSE, E., u. K. WEINBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2235 (1929). — <sup>11</sup> PFEIFFER, P., u. K. SCHNURMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 321 (1904). — <sup>12</sup> PRODINGER, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, Stuttgart: F. Enke 1954. — <sup>13</sup> WELCHER, F. J.: Organic Reagents in Quantitative Analysis. New York: D. van Nostrand Co., Inc. 1948.

Univ.-Dozent Dr. H. BALACZO, Wien IX, Währingerstraße 38 (II. Chem. Institut)