Durch den Verlust eines Protons in alkalischem Medium, möglicherweise in einer langsameren Stufe, spaltet das Zwischenprodukt (II) das Silber mit einem Elektronenpaar ab:

danach:

Der vorgeschlagene Mechanismus könnte die Bildung der anionischen Kohlenoxidkomplexe aus Metallcarbonylen und Alkalien [5] erklären, wobei CO das Molekül als Carbonat verläßt und die Bindungselektronen beim Metall bleiben:

Schnellbestimmung von Fluorid nach Aufschluß mit Lithiumtetraborat

Rapid Determination of Fluoride after Decomposition with Lithium Tetraborate

Best. von Fluorid; Photometrie; Aufschluß mit Lithiumtetraborat.

W. Rechenberg

Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

Eingegangen am 30. September 1972

Die bisher üblichen Verfahren, fluoridhaltige Materialien alkalisch aufzuschließen, können bereits bei 950°C zu Fluoridverlusten führen [2]. Praktisch alle Substanzen, die sich alkalisch aufschließen lassen, werden auch von Lithiumtetraborat aufgeschlossen. Dabei treten keine Verluste von Fluorid ein, wenn die Aufschlußzeit bei einer Temperatur von 1000°C 15 min, bei 1100°C 10 min und bei 1200°C 5 min nicht übersteigt [5]. Wird der Aufschluß in einem Gold-Platin-Tiegel 5/95 durchgeführt, so löst sich die Aufschlußtablette nach Abkühlen auf Raumtemperatur rückstandslos aus dem Tiegel. Die Tablette wird unmittelbar in den Kolben einer Wasserdampfdestillationsapparatur nach Seel [6] übergeführt. Nach Zusatz von gelförmigem SiO₂ (Aerosil) und 60%iger Perchlorsäure wird unter Einwirkung überhitzten Wasserdampfs das Fluorid vollständig in die Vorlage destilliert. Bei Fluoridmengen bis zu 240 µg werden dazu etwa 20 min benötigt. Dabei fallen etwa 220 ml Destillat an. Bei der bisher üblichen Tananajev/Willard-Winter-Destillation [7, 8] beträgt der Zeitbedarf für die gleiche Fluoridmenge etwa 3 h [3]. Nach Auffüllen des Destillats zu 250 ml wird das Fluorid in einem 25 ml-Aliquot nach dem von

Literatur

1. Ciuhandu, G., Bockel, V.: *Chim. Analyt.* **52**, 525 (1970); diese Z. **256**, 369 (1971).
2. Ciuhandu, G., Chicu, A.: diese Z. **255**, 35 (1971).
3. Ciuhandu, G., Chicu, A.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **249**, 133 (1972).
4. Ciuhandu, G., Krall, G.: diese Z. **172**, 81 (1960).
5. Hieber, W., Beck, M., Braun, G.: *Angew. Chem.* **72**, 795 (1960).
6. Manchot, W., König, J.: *Ber. Deut. Chem. Ges.* **60**, 2163 (1927).

Dr. G. Ciuhandu und Dipl.-Chem. A. Chicu
Piața Plevnei 5,
Timișoara, Rumänien

Leonard u. West [4] bzw. Belcher u. West [1] angegebenen Verfahren photometrisch als Alizarinkomplexon-Lanthan-Fluorid bestimmt. Der günstigste pH-Wert für die Bildung des Farbkomplexes beträgt $4,30 \pm 0,05$. Mit diesem Verfahren läßt sich Fluorid im Konzentrationsbereich von rund 0,03 Gew.-% mit einer Wiederholstreuung von $s = 0,0002$ Gew.-% und in den Konzentrationsbereichen von rund 0,07 Gew.-% bzw. 0,25 Gew.-% mit einer Wiederholstreuung von $s = 0,0004$ Gew.-% bzw. $s = 0,004$ Gew.-% bestimmen. Diese Methode wurde zur Bestimmung des Fluorids in Rohstoffen, Klinkern und Stäuben der Zementherstellung ausgearbeitet. Sie dürfte jedoch allgemeine Bedeutung für alle Stoffe haben, die sich mit Lithiumtetraborat aufschließen lassen. Darüber hinaus dürfte sich das Fluorid im Destillat auch mit anderen Mitteln, wie z.B. ionensensitiven Elektroden, bestimmen lassen.

Literatur

1. Belcher, R., West, T. S.: *Talanta* **8**, 863/870 (1961).
2. Bock, R., Ali, S. L.: diese Z. **258**, 12–15 (1972).
3. Lehmann, H., Locher, F. W., Seebach, H. M. v.: *Tonind.-Ztg.* **89**, 49–54 (1965).
4. Leonard, M. A., West, T. W.: *J. Chem. Soc.* **1960**, 4477–4486.
5. Rechenberg, W.: *Zement-Kalk-Gips* **9**, 410–416 (1972).
6. Seel, F., Steigner, E., Burger, J.: *Angew. Chem.* **76**, 532–534 (1964).
7. Tananajev, I.: *Ž. Prikl. Chim.* **5**, 834–842 (1932).
8. Willard, H. H., Winter, O. B.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7–10 (1933).

Dr. W. Rechenberg
Forschungsinstitut der Zementindustrie
D-4000 Düsseldorf 30
Tannenstr. 2
Bundesrepublik Deutschland