Maßanalytische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Ferri- und Cyanion.

Von

Erich Müller und Friedrich Seidel.

Ausser nach de Haën¹⁾ durch Titration mit Permanganat nach voraufgehender Reduktion mit Ferrohydroxyd in alkalischer Lösung kann man die Ferricyanwasserstoffsäure, wie früher gezeigt wurde²⁾, sehr bequem und genau in der Weise maßanalytisch bestimmen, dass man ihre nur schwach saure Lösung mit Jodkalium und Zinksulfat versetzt und das dabei ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärke als Indikator titriert.

Dies ist natürlich nicht mehr ohne weiteres möglich, wenn die Lösung Ferriion enthält — zum Beispiel in den braunen Lösungen, welche durch Vermischen von Ferricyan- und Ferrisulfatlösungen entstehen — weil auch dieses aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit setzt. Nun konnte früher gezeigt werden³⁾, dass letzteres bei Gegenwart von Fluorkalium nicht mehr der Fall ist, und wir versuchten daher, durch dieses Salz den störenden Einfluss von Fe^{+++} bei der jodometrischen Bestimmung der Ferricyanide auszuschalten. Die folgenden Resultate zeigen, dass das sehr gut gelingt.

Zur Verwendung kamen:

1) Eine zirka $\frac{1}{10}$ -molare Lösung von Ferricyankalium, von welcher 25 ccm nach Versetzen mit Jodkalium und Zinksulfat 26,24 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat gebrauchten.

2) Eine zirka $\frac{1}{10}$ -molare Lösung von Ferrisulfat, äquivalent $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure, von welcher 25 ccm nach Neutralisation und Versetzen mit Jodkalium 25,55 ccm Thiosulfat gebrauchten.

3) Eine Lösung von Fluorkalium, die pro Kubikzentimeter 0,386 g KF enthält. Das Fluorkalium war aus dem sauren Salz durch Glühen im Platintiegel erhalten worden.

25 ccm der Ferricyankaliumlösung 1) wurden mit y ccm der Ferrisulfatlösung 2) und x ccm der Fluorkaliumlösung 3) versetzt, darauf

1) Annalen d. Chemie 90, 160; diese Zeitschrift 50, 382 (1911).

2) Mohr, Annalen der Chemie u. Pharmazie 105, 60 (1858). Erich Müller und Otto Diefenthaler, Zeitschrift f. anorg. Chem. 67, 418; diese Zeitschrift 50, 383 (1911).

3) Erich Müller, Zeitschrift f. Elektrochemie 14, 81.

nach Durchschütteln 3 g Jodkalium und 5 g Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$, zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titriert.

Übersicht.

Versuchs- Nr.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y ccm	KF x ccm	d. i. Mole KF auf 1 Mol. Fe^{+++} zirka	Zur Titration von Jod be- nötigt ccm Thiosulfat	Sollten für K_3FeCy_6 verbrauchen
1	25	2,14	6	26,60	26,24
2	25	3	8,4	26,30	26,24
3	25	6,3	18	26,24	26,24
4	25	13	36	26,23	26,24
5	10	5,5	36	26,24	26,24
6	50	26	36	26,24	26,24
7	100	48	36	26,24	26,24

Wie von verschiedenen Seiten¹⁾ gezeigt wurde, bildet das Eisen mit den Fluoralkalien ein komplexes, schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung Me_3FeF_6 . Es scheint auch das Verhältnis $\text{F}:\text{Fe} = 6:1$ zu genügen, um die Wirkung des Fe^{+++} auf Jodion zu unterbinden. Denn der etwas zu hohe Verbrauch an Thiosulfat bei Versuch 1 ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass eine geringfügige Bildung von Berlinerblau das Erkennen des Verschwindens der blauen Jodstärkefärbung bei der Titration mit Thiosulfat sehr erschwert. Dies ist nicht mehr der Fall bei einem grösseren Verhältnis von $\text{F}:\text{Fe}$, weshalb die Anwendung eines solchen nötig wird.

Die auf Ferricyanid zu untersuchende Fe^{+++} -haltige Lösung muss zuerst mit Fluorkalium und danach mit Jodkalium und Zinksulfat versetzt werden, da die Tatsache besteht, dass eine mit überschüssigem Fluorkalium versetzte Ferrisalzlösung aus Jodkalium kein Jod in Freiheit setzt, während in einer mit Jodkalium versetzten Ferrisalzlösung durch überschüssiges Fluorkalium das ausgeschiedene Jod nicht vollständig verschwindet. Auch ist es zweckmäßig, das Jodkalium vor dem Zinksulfat zuzugeben, da sonst zunächst Zinkferricyanid gebildet wird, welches sich mit dem Jodkalium langsamer umsetzt.

¹⁾ O. Christensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **34**, 41; **35**, 161. — Wagner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1886, S. 896. — Peters, Zeitschrift f. phys. Chemie **26**, 206 (1898). — Alfred Greef, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1913, S. 2511.

Die Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure gibt in jedem Falle fehlerhafte Resultate, wenn gleichzeitig Blausäure gegenwärtig ist, (wie das beispielsweise zutrifft, wenn saure Ferrisalz und Ferricyankalium enthaltende Lösungen längere Zeit stehen). Reduziert man nämlich dann mit Ferrosulfat und Alkali, so reagiert das Cyanion mit Ferrohydroxyd unter Bildung von Ferrocyanid, und man findet bei der Titration der angesäuerten Lösung mit Permanganat zu viel. Titriert man andererseits das nach Zusatz von Jodkalium und Zinksulfat ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat — natürlich bei Gegenwart von Fe^{+++} nach Fällung desselben mittels Fluorkaliums — so findet man je nach dem Säuregehalt zu wenig, da das Jod mit der Blausäure nach der umkehrbaren Gleichung:

reagiert.¹⁾

Es bleibt dann nichts anderes übrig, als die Ferricyanidlösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure anzusäuern und die Blausäure bei etwa 50° durch einen Kohlensäurestrom — den man, um ihn von reduzierenden Gasen zu befreien, durch Permanganatlösung leitet — auszutreiben.²⁾ Wenn man die Blausäure in Silbernitratlösung auffängt, kann man sie hier quantitativ bestimmen. Aus einer cyanidfreien, schwach sauren Ferricyanidlösung wird durch Kohlensäure unter diesen Umständen keine Blausäure ausgetrieben.

Hat man sich davon überzeugt, dass alle Blausäure entfernt ist, so kann man die Ferricyanidlösung jodometrisch bestimmen.

Liegt eine Ferrisalz Cyanid enthaltende Ferricyanidlösung vor, so treibt man die Blausäure zweckmäßig nach vorherigem Zusatz überschüssigen Fluorkaliums aus, da ohne einen solchen Berlinergrün entstehen kann.

Der Einfluss des Cyanides auf die jodometrische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure erhellt aus den Resultaten der Übersicht 2. Bei jedem Versuch wurden gemischt 25 *ccm* der Ferricyankaliumlösung 1 mit 25 *ccm* der Ferrisulfatlösung 2 und 10 *ccm* der Fluorkaliumlösung 3.

¹⁾ E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie **36**, 292; diese Zeitschrift **27**, 227. — Fordos und Gélis, Journ. de Chim. et de Pharm. **23**, S. 48; Journ. f. prakt. Chemie **59**, 255; diese Zeitschrift **33**, 35.

²⁾ In analoger Weise bestimmt W. Treadwell Ferrocyanid neben Cyanid. Zeitschrift f. anorgan. Chemie **71**, 219 (1911).

Übersicht 2.

Versuchs-Nr.	Zusatz	Nach Zugabe von KJ + ZnSO ₄ ver- braucht Thiosulfat ccm
8	kein	26,24
9	10 ccm $\frac{m}{10}$ -KCN-Lösung	23,81
10	10 " " " " + 6 Tropfen $\frac{m}{10}$ H ₂ SO ₄	25,93
11	10 " " " " + 6 " " "	25,35
12	5 " " " " + 6 " " "	25,55
13	1 " " " " + 6 " " "	26,16
14	10 " " " " + 10 " " "	26,23
	1 Stunde bei 50° CO ₂ bis zum Verschwinden der Blausäure durchgeleitet	

Wenn man eine Cyanid enthaltende Ferricyanidlösung nach Zugabe von Jodkalium und Zinksulfat mit Thiosulfat austitriert hat, bis zum Verschwinden der Jodstärkefärbung, so verbraucht sie zum Wiederauftreten der letzteren mehrere Tropfen Jodlösung.

Die Bestimmung des nicht als Komplex vorhandenen Eisens in einer Ferri-Ferricyanidlösung etwa durch Fällern als Hydroxyd beim Erhitzen mit Alkalien ist nicht ganz einwandfrei, weil nach G. Grube¹⁾ dabei das Ferricyanid unter Bildung von Ferrihydroxyd und Ferrocyanid zerlegt wird. Man kann freilich bei Benutzung von Ammoniak diesen Fehler sehr klein machen: Wenn aber Cyanid gegenwärtig ist, so ist diese Bestimmungsmethode schon deshalb nicht angängig, weil Cyanion in alkalischer Lösung mit Ferrihydroxyd in Reaktion tritt.

Man könnte daran denken, nach Vertreibung der Blausäure das gesamte Eisen, komplexes und nicht komplexes, ohne Fluorkalium und dann das komplexe allein nach Zusatz von Fluorkalium, jodometrisch zu bestimmen. Allein es bildet sich beim Versetzen einer Ferri-Ferricyanidlösung mit Jodkalium und Zinksulfat zunächst Berlinerblau, das beim Schütteln nur langsam in Ferro-Ferrocyanid übergeht. Zudem kann man, da letzteres immer bläulich bleibt, den Endpunkt der Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat nicht scharf er-

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie 84, 190.

kennen. Es ist daher am besten, in einer Probe das Gesamteisen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure zu bestimmen und von diesem den in oben geschilderter Weise ermittelten Ferricyanidgehalt abzuziehen.

Dresden.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie.

Über die Empfindlichkeit einiger Bleireagenzien.

Von

Edwin Eegriwe.

Die Literaturangaben über die Empfindlichkeit ein und derselben Bleireagenzien¹⁾ weisen ziemlich bedeutend abweichende Werte auf. Der Grund hierfür liegt in den verschiedenen Versuchsbedingungen, welche in der Hauptsache zurückzuführen sind auf: 1. die Anwendung verschieden grosser Volumina der Bleisalzlösung (bei Fällungsreaktionen), 2. die Anwendung ungleich dicker Flüssigkeitsschichten (bei Farbenreaktionen), 3. die Nichtberücksichtigung aller Faktoren, welche für die Empfindlichkeit einer Reaktion von Bedeutung sind. Zu den letzteren gehören, worauf schon C. Pfaff²⁾ hinweist, ausser der Reinheit und Menge der Reagenzien auch die Zeitdauer der Reaktion und die Temperatur. Aus den veröffentlichten Werten gewinnt man daher kein deutliches Bild von der verschiedenen Empfindlichkeit der Bleireagenzien, und infolgedessen mangelt es an einer einheitlich durchgeführten Bestimmung einer solchen.³⁾

1) C. Pfaff, Handb. d. analyt. Chemie, Bd. I, S. S. 68, 150, 161 (1821) Bd. II, S. 290 (1822); Lassaigne, Journ. de Chim. med. VIII, S. S. 513, 577; R. Wildenstein, diese Zeitschrift 2, 9 (1863); Wells, The Analyst 1887, S. 173; B. Neumann, Chemiker-Zeitung 1896, S. 763, die Grenzen der Empfindlichkeit verschiedener Reaktionen auf Metalle.

2) Ibid. I, S. S. 41—46.

3) Die Versuche in dieser Richtung von Wells und Neumann (vide 1) erstrecken sich nur auf eine kleine Anzahl von Reagenzien.