

Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid.

(Vorläufige Mitteilung)

von

W. D. Treadwell und D. Chervet.

(28. VI. 22.)

Die Titration des Zinks durch Fällung mit Kaliumferrocyanid als $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ lässt sich nach übereinstimmenden Angaben verschiedener Autoren durch elektrometrische Verfolgung des Vorganges wesentlich rascher und genauer ausführen als durch die Methode der Tüpfelung mit einem Indikator. Am besten beobachtet man das Oxydationspotential der Lösung mit einer Gold- oder Platinelektrode, die man gegen eine konstante Vergleichselektrode, z. B. eine solche aus Silber und Silberchlorid schaltet. Wie in einer frühern Mitteilung gezeigt wurde, genügt es, die gebildete Kette durch ein Millivoltmeter von hohem Widerstand kurzzuschliessen und die relative Spannungsänderung zu verfolgen¹⁾. Eine sehr schroffe Änderung zeigt den Endpunkt der Titration an, wenn auch die Kurve gelegentlich sehr weitgehend von dem üblichen bilogarithmischen Charakter abweicht. Die Titrationskurve zeigte nämlich erst einen langsamen Anstieg, der gegen das Ende der Titration rasch zunahm, um dann zum Schluss in einen sehr schroffen Absturz überzugehen, hervorgerufen durch negative Werte der Titrations-elektrode.

Bei ganz frisch bereiteten Ferrocyanidlösungen wurde indessen der übliche bilogarithmische Verlauf der Potentialkurve beobachtet, ebenso mit einer Lösung, die unmittelbar vor dem Gebrauch reduziert wurde. Dies wurde in vollkommener Weise dadurch erreicht, dass man die schwach alkalische Lösung eine ca. 10 cm hohe Schicht von Aluminiumgries passieren liess. Man erhält so eine farblose Lösung. Der üblichen Reduktion mit Ferrosalz ist dieses Verfahren unbedingt vorzuziehen.

¹⁾ Helv. 2, 694 (1919).

Der erwähnte abnorme Potentialverlauf bei der Titration des Zinks rührte somit daher, dass sich im Verlauf der Zinkfällung das stets vorhandene Ferricyanion in der Lösung anreichert. Die Titrations-elektrode wird dementsprechend positiver. Am Endpunkt der Titration kommt dann plötzlich überschüssiges Ferrocyanid in die Lösung und bewirkt einen schroffen Potentialsturz nach der negativen Seite. Das Ferricyanion wird im Verlauf der Titration, wenn überhaupt, dann nur unvollständig gefällt. Mit weiterem Ferrocyanid tritt aber zum Schluss wieder vollständiger Umsatz zu dem normalen Ferrocyanid-Niederschlag $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ein. Beim Abschluss unserer Versuche fanden wir, dass bereits *E. Müller* mit *Hedrich*¹⁾ die Vorgänge in diesem Sinne erklärt hat.

Ähnlich wie beim Zinksalz beobachtet man, dass die meisten schweren Metalle mit Ferricyanion viel leichter lösliche Salze als mit Ferrocyanion bilden. Die elektrometrische Methode eignet sich daher zu einer allgemeineren Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der Schwermetallferrocyanide. Diese zeigen nun im Vergleich zu den einfachen Salzen sehr auffallende Abweichungen. Abgesehen von der Schwierigkeit, mit der sich das Alkali durch Schwermetall ersetzen lässt, findet man keineswegs ein regelmässiges Abnehmen der Löslichkeit mit zunehmend positivem Charakter des eingeführten Schwermetalls, entsprechend der Regel von *Bodländer*²⁾. Auch die Ersetzbarkeit des Alkalis zeigt sich von Fall zu Fall sehr verschieden. Die Hartnäckigkeit, mit der die Alkalien die Schwermetalle in den Ferrocyaniden begleiten, mag zum Teil mit der sicherlich geringen Dissoziation des dritten und vierten Kations der Alkaliferrocyanode zusammenhängen. Dann aber müsste vor allem die Bildung reiner Schwermetallsalze mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure auf Schwierigkeiten stossen, was nicht der Fall ist. Die Langsamkeit, mit der sich manche Ferrocyanidniederschläge, besonders in der Kälte, ihrem stabilen Zustand nähern, erinnert kaum an Ionenreaktionen und lässt vor allem auf das Vorhandensein von bedeutenden sterischen Hinderungen schliessen. Jedenfalls darf man sich in einem Ferrocyanid die äussere Sphäre, in welcher die Kationen gehalten werden, als recht dicht besetzt vorstellen. Wenn daher die Atomvolumina der Kationen bei der Bildung eines Ferrocyanids schliesslich die Abgabe der freien Energie begrenzen, dann muss offenbar die Natur des anwesenden Alkalis ebenso wie diejenige des Schwermetalls die

¹⁾ Diss. Dresden (1919).

²⁾ Z. ph. Ch. **27**, 55 (1898).

Löslichkeit des Niederschlages bestimmen. Als Mass für die Atomvolumina sind in der folgenden Tabelle die von *Bragg*¹⁾ angegebenen Durchmesser in Angström-einheiten einiger Kationen zusammengestellt.

Atomdurchmesser in 10^{-7} mm.

Li 3,00	Ag 3,55	Be 2,30	Zn 2,65	Mn 2,95
Na 3,55	Tl 4,50	Mg 2,85	Cu 2,75	Cd 3,20
K 4,15		Ca 3,40	Ni 2,70	Pb 3,80
Rb 4,50		Sr 3,90	Co 2,75	
Cs 4,75		Ba 4,20	Fe 2,80	

A. Verhalten des Cadmiums.

1. Bei der Titration von Cadmiumsulfat in neutraler und schwach saurer Lösung mit Kaliumferrocyanid fanden wir die Angaben von *Hedrich*²⁾ bestätigt. Der Titrationsendpunkt wurde durch eine mässig schroffe Potentialänderung nach der negativen Seite angezeigt. Nur in ganz verdünnten Lösungen hatte der Niederschlag die Zusammensetzung $\text{CdK}_2\text{Feoc}^3)$. Bei höherer Konzentration des Cadmiums wurde der Niederschlag um einige Molprocente reicher an Cadmium.

2. Bei Wiederholung von Versuch 1, jedoch unter Zusatz von 1 gr Rubidiumchlorid wurde der Potentialabfall am Ende der Titration entschieden schroffer und verschob sich zugleich derart, dass der Niederschlag jetzt auf ein Atom Cadmium genau ein Mol Ferrocyanid enthielt.

3. Noch wesentlich schärfer erfolgte die Potentialänderung am Ende der Titration bei Zusatz von 0,3 cm³ gesättigter Cäsiumcarbonatlösung. Der Niederschlag enthielt wiederum genau ein Mol Cadmium auf ein Mol Ferrocyanid. Es wird auf diese Weise eine recht scharfe Titration des Cadmiums erreicht. Ein Zusatz von Alkalien mit einem Atomvolumen, das grösser ist, als dasjenige des Kaliums, macht also offenbar den Niederschlag schwerer löslich, ohne jedoch seinen Charakter zu ändern. Dies geschieht ohne Zweifel durch den Eintritt des Alkalis in den Niederschlag.

4. Als nun aber die Titration des Cadmiums mit Natriumferrocyanid ausgeführt wurde, zeigte sich in der neutralen Lösung ein schroffer

¹⁾ Phil. Mag. (1920). Siehe auch *Niggli*, Z. Kr. **61**, 12 und 167 (1921).

²⁾ l. c.

³⁾ Feoc soll nach dem Vorschlag von *E. Müller* als Abkürzung für $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ dienen.

Potentialabfall, genau nach beendeter Fällung des Cadmiums als Cd_2Feoc . Auch in der schwach salzsauren Lösung entstand derselbe Niederschlag, wenn auch der Endpunkt jetzt durch einen wesentlich flacheren Potentialabfall angezeigt wurde. Wenn also die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Bildung von cadmiumreichen Ferrocyaniden begünstigt¹⁾, so hängt das jedenfalls mit dem kleinen Volumen des Ammoniums zusammen.

B. Verhalten des Zinks.

Bei der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid zeigt das Elektrometer wie erwähnt einen scharfen Endpunkt, wenn alles Zink als $\text{Zn}_3\text{K}_2\text{Feoc}_2$ gefällt ist. Mässige Mengen von Säure verändern die Zusammensetzung des Niederschlages nicht. In der Hitze erhält man bei der Titration viel rascher stabile Potentialwerte als Folge der erhöhten Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlages unter diesen Umständen.

Ganz anders verlief dagegen die Titration des Zinks mit Natriumferrocyanid. Der Erwartung entsprechend fiel jetzt das reine Zinksalz aus, von der Zusammensetzung Zn_2Feoc . In der heissen neutralen Lösung war der Titrationsendpunkt durch einen schroffen Potentialsturz gekennzeichnet.

Die Wiederholung der Titration in Gegenwart von 0,5 gr Kaliumchlorid lieferte bereits wieder den Niederschlag $\text{Zn}_3\text{X}_2\text{Feoc}_2$, worin das Alkali X jedenfalls vollständig durch Kalium vertreten ist. Andererseits bewirkte ein Zusatz von 0,2 cm^3 gesättigter Cäsiumcarbonatlösung bei der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid in der heissen, schwach sauern Lösung die Bildung des Niederschlages ZnX_2Feoc . Das Elektrometer zeigte hierbei den Endpunkt sehr scharf an.

Das Bemerkenswerte dieser Versuche tritt besonders hervor wenn man bedenkt, dass *Knauth*²⁾ in den Niederschlag von $\text{Zn}_3\text{K}_2\text{Feoc}_2$ auch bei Anwendung von 5 Molen Zink auf ein Mol Kaliumferrocyanid kein Zink mehr einführen konnte. Ein Überschuss an Kaliumferrocyanid in dem Lösungsgemisch im Verhältnis $\text{Zn}:\text{Feoc} = 0,059$ erzeugte einen Niederschlag mit dem Verhältnis $\text{Zn}:\text{Feoc} = 1,314$. Das ist ein ganz unbedeutender Effekt im Vergleich zu der oben beschriebenen Wirkung des Cäsiums.

¹⁾ Vergl. *Miller und Falk*, Am. Soc. **26**, 952 (1904) und *Hedrich*, l. c.

²⁾ Diss. Dresden (1915) S. 14 und 19.

C. Verhalten des Bleis.

Bleinitrat konnte in neutraler Lösung mit Kaliumferrocyanid recht scharf titriert werden. Hierbei entstand der Niederschlag Pb_2Feoc . Ein Zusatz von 0,2 g Rubidiumchlorid bei derselben Titration blieb ohne merklichen Einfluss auf den Niederschlag. Bei Zusatz von 10 cm³ 0,1-n. CsCl entstand dagegen der Niederschlag $\text{Pb}_3\text{X}_2\text{Feoc}_2$, worin das Alkali X jedenfalls vollständig durch Cäsium vertreten ist.

Das Bleiferrocyanid ist derart säureempfindlich, dass sich Zink mit Kaliumferrocyanid in Gegenwart von beträchtlichen Mengen Blei noch recht genau in der heissen sauern Lösung titrieren lässt.

Die mitgeteilten Versuche beweisen den entscheidenden Einfluss der Natur des Alkalis auf die Zusammensetzung der Schwermetallferrocyanide. In den wässrigen Lösungen der Alkaliferrocyanide wird man *ceteris paribus* sehr ähnliche Dissoziationsverhältnisse annehmen dürfen, so dass die Atomvolumen der anwesenden Kationen entscheidend für die Zusammensetzung und Löslichkeit eines entstehenden Niederschlages sein werden. Die obigen Versuche zeigen nun, dass der Eintritt eines Schwermetallions in ein Alkaliferrocyanid um so leichter erfolgt, je kleiner das Atomvolumen des Alkalis ist; sie lassen auch erwarten, dass mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure vorwiegend Schwermetallsalze von Typus $\text{R}_2^{\text{II}}\text{Feoc}$ gebildet werden, wenn auch gelegentliche Abweichungen vorauszusehen sind, bedingt durch die verschiedenen Dissoziationsverhältnisse der freien Ferrocyanwasserstoffsäure und ihrer Alkalisalze.

Schwieriger lassen sich dagegen Regelmässigkeiten im Verhalten der Schwermetallionen einem bestimmten Alkaliferrocyanid gegenüber erkennen. An den behandelten Beispielen lässt sich, auch wenn man noch die Ferro- und Cuprisalze des Ferrocyanions hinzufügen würde, ein Einfluss der Spannungsreihe auf die Löslichkeit nicht wahrnehmen.

Dagegen scheint es kein Zufall zu sein, dass das Zinkion mit dem Ferrocyanion die schwerstlöslichen Salze bildet, während es gleichzeitig in der Reihe der zweiwertigen Schwermetalle das kleinste Atomvolumen aufweist. Im Sinne dieser Vorstellung würde es dann auch ohne weiteres verständlich, dass die Ionen der Eisengruppe und das zweiwertige Kupfer sehr schwerlösliche Ferrocyanide bilden. Das Beryllium und wohl auch das Magnesium werden wahrscheinlich durch sehr starke Hydratation ihrer Ionen an der Bildung schwerlöslicher Ferrocyanide verhindert.

Die alkalihaltigen Ferrocyanide der Schwermetalle scheinen dagegen um so schwerer löslich zu sein, je grösser das Atomvolumen des anwesenden Alkalis ist. Die Versuche werden fortgesetzt. Die Bildungsverhältnisse der Ferrocyanide dürften durch diese Betrachtungsweise eine wesentliche Klärung erfahren haben.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Titrationen zusammengestellt.

Verhalten des Cadmiums.

No.	Vol.	CdSO ₄ 0,05 - m.	Feoc 0,033 - m.	Theoret.	Temp.	Acidität	Zusätze	Endpunkt
1	100	18,60	K ₄ Feoc 27,60	Cd K ₂ Feoc 27,90	75	neutral	—	scharf
2	100	3,72	K ₄ Feoc 5,60	Cd K ₂ Feoc 5,58	75	10 cm ³ 2-n. HCl	—	flau
3	100	3,72	K ₄ Feoc 5,60	Cd K ₂ Feoc 5,58	60	10 cm ³ 2-n. HCl	1 gr RbCl	scharf
4	100	3,72	K ₄ Feoc 5,60	Cd K ₂ Feoc 5,58	60	10 cm ³ 2-n. HCl	0,1 gr RbCl	scharf
5	100	3,72	K ₄ Feoc 5,55	Cd K ₂ Feoc 5,58	55	10 cm ³ 2-n. HCl	0,3 cm ³ Cs ₂ CO ₃ gesätt. Lösung	sehr scharf
6	100	7,44	Na ₄ Feoc 5,60	Cd ₂ Feoc 5,58	70	neutral	—	scharf
7	100	7,44	Na ₄ Feoc 5,50	Cd ₂ Feoc 5,58	70	5 cm ³ 2-n. HCl	—	flau

Verhalten des Zinks.

No.	Vol.	ZnSO ₄ 0,1 - m.	Feoc 0,033 - m.	Theoret.	Temp.	Acidität	Zusätze	Endpunkt
8	100	2,50	K ₄ Feoc 5,00	Zn ₃ K ₂ Feoc ₂ 5,00	60	10 cm ³ 2-n. HCl	—	scharf
9	100	5,00	Na ₄ Feoc 7,40	Zn ₂ Feoc 7,50	65	neutral	—	scharf
10	100	5,00	Na ₄ Feoc 9,60	—	70	neutral	0,5 gr KCl	sehr scharf
11	100	5,00	Na ₄ Feoc 9,90	Zn ₃ K ₂ Feoc ₂ 10,00	70	10 cm ³ 2-n. HCl	0,5 gr KCl	sehr scharf
12	100	5,00	K ₄ Feoc 7,45	ZnCs ₂ Feoc 7,50	60	10 cm ³ 2-n. HCl	0,2 cm ³ Cs ₂ CO ₃	sehr scharf

Verhalten des Bleis

No.	Vol.	Pb(NO ₃) ₂ 0,1 - m.	Feoc 0,033 - m.	Theoret.	Temp.	Acidität	Zusätze	Endpunkt
13	100	5,00	7,55	Pb ₂ Feoc 7,60	70	neutral	—	scharf
14	100	8,44	13,00	Pb ₂ Feoc 12,70	60	neutral	—	scharf
15	100	2,11	4,40	Pb ₃ X ₂ Feoc ₂ 4,22	65	neutral	25 cm ³ 0,1-n. CsCl	ziemlich scharf
16	100	2,11	4,30	Pb ₃ X ₂ Feoc ₂ 4,22	65	neutral	10 cm ³ 0,1-n. CsCl	ziemlich scharf
17	100	2,50	Na ₄ Feoc 3,65	Pb ₂ Feoc 3,75	75	neutral	—	sehr scharf
18	100	2,50	Na ₄ Feoc 3,70	Pb ₂ Feoc 3,75	80	1 cm ³ 2-n. HCl	—	scharf
19	120	2,50 + 5 cm ³ ZnCl ₂ 0,1 - m.	10,00	Pb ₂ Feoc 10,00	60	10 cm ³ 2-n. HCl	—	scharf

Zusammenfassung.

Der Einfluss der Alkalien auf die Zusammensetzung und die Löslichkeit einiger Schwermetallferrocyanide wird elektrometrisch untersucht und mit dem Atomvolumen der betreffenden Ionen in Beziehung gebracht.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.