

Über die Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium.

Von

W. D. TREADWELL.

Cyankalium läßt sich neben Chlorkalium und Rhodankalium sehr elegant nach der Methode von LIEBIG bestimmen,¹ die darin besteht, daß man zu der ammoniakfreien, schwach alkalischen Lösung unter beständigem Rühren tropfenweise Silbernitrat zufließen läßt, bis die erste Trübung von Cyansilber auftritt. 1 Mol Silber zeigt hierbei 2 Mole Cyankalium an. Diese schöne Methode versagt leider gänzlich bei der Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium. Es wird stets zu viel Silber für die Titration des Cyankalium verbraucht. Je mehr Ferrocyankalium zugegen ist, desto ungünstiger fallen die Resultate aus. Das Ferrocyankalium wirkt lösend auf das Cyansilber, wie folgende Versuche zeigen:

1. Fügt man zu einer mit Cyansilber getrübbten Lösung einige Tropfen Ferrocyankalium, so entsteht sofort eine klare Lösung.
 2. 20 ccm KCN-Lösung brauchten zur Titration nach LIEBIG 9.39 $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .
- | | | |
|--------------------------|--|--|
| 20 ccm derselb. KCN-Lsg. | + 50 ccm 0.2-n. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 13.65 $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 |
| 20 „ „ „ | + 50 „ 0.05-n. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 12.32 „ AgNO_3 |

Die Gegenwart des Ferrocyankaliums verursacht offenbar eine gewisse Verminderung der Silberionenkonzentration in der Lösung, so daß ein beträchtlicher Überschuss an Silbernitrat erforderlich ist, um eine auch nur spurenweise Fällung zu erzeugen. Cyansilber ist für diesen Fall ein zu unempfindlicher Indikator. Der hier nötige Indikator muß bedeutend geringere Mengen Silberionen anzeigen als Cyansilber. Andererseits darf er aber mit den sehr wenigen Silberionen einer Lösung von KCNAgCN , die nur eine Spur überschüssiges Cyankalium enthält, noch keine Fällung erzeugen. Eine verdünnte Jodkaliumlösung entspricht ganz diesen Forderungen. Verschiedene Chemiker haben diesen Zusatz schon vorgeschlagen. DENIGES² erwähnt ihn lediglich als Verbesserung der LIEBIG'schen

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 77, 102.

² *Ann. Chim. Phys.* [7] 6 (1895), 381.

Methode der Cyantitration. Er führt die Titration in ammoniakalischer Lösung aus (10 ccm NH_3 auf 100 ccm Lösung) unter Zusatz von 10 Tropfen 20%iger Jodkaliumlösung.

SHARWOOD¹ verfährt ganz analog (5 ccm käufliches Ammoniak [10%?] und 2 ccm 5%ige Jodkaliumlösung).

Der Zusatz von Ammoniak ist für das Gelingen der Titration nicht notwendig. Wichtig dagegen ist, daß man in verdünnter (ca. 0.1-norm.) schwach alkalischer Lösung arbeitet.

Im folgenden will ich an Hand von meinen Messungen die Brauchbarkeit der modifizierten LIEBIG'schen Methode und ihre Anwendbarkeit bei Gegenwart von Ferrocyankalium zu zeigen versuchen.

1. 20 ccm einer ca. 0.1-norm. Lösung von reinstem KCN wurde mit 0.1-norm. AgNO_3 nach der ursprünglichen Methode von LIEBIG titriert (vgl. nachstehende Tabelle 1, Versuch Nr. 1).

2. Hierauf wurde die Titration mit derselben KCN-Menge und 0.1 g JK wiederholt (Versuch Nr. 2). Die gelbliche AgJ -Trübung tritt äußerst scharf auf Zusatz eines halben Tropfens überschüssiger Silberlösung auf. Die verbrauchte AgNO_3 -Menge ist praktisch dieselbe wie bei Nr. 1. Gegen Schluß muß die AgNO_3 -Lösung tropfenweise, unter ständigem Umrühren zugesetzt werden, sonst fällt das Silber krümelig aus und löst sich dann nur sehr langsam wieder auf. DENIGES empfiehlt wohl deshalb die Lösung ammoniakalisch zu machen. Dadurch wird in der Tat das Auflösen des vorübergehend ausfallenden Niederschlages beschleunigt, ohne daß das Resultat der Titration beeinflusst wird (vgl. Versuch Nr. 3). Mit dem Zusatz von Ammoniak, der bei der ursprünglichen Methode von LIEBIG ganz unzulässig ist, muß man indessen vorsichtig sein. Größere Mengen Ammoniak (10—15 ccm NH konz.) wirken merklich lösend auf die Jodsilbertrübung und verursachen zu hohe Resultate. Auch fixe Alkalien dürfen in größerer Menge nicht zugegen sein, weil sie bewirken, daß das AgJ nicht als Trübung, sondern in krümeliger Form ausfällt, wodurch der Endpunkt ganz unscharf wird.

SHARWOOD empfiehlt bei der Titration des Cyans mehr KJ zusetzen, wenn Thiosulfate zugegen sind. Dadurch wird deren lösende Wirkung auf das Jodsilber vermindert. Ganz beseitigen läßt sich der Einfluß der Thiosulfate aber nicht (vgl. Versuche 4—7).

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **19** (1897), 400; siehe auch *Zentrbl.* 1897 II, 68.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß die Titration von KCN mit AgNO_3 und KJ als Indikator bei den nötigen Vorsichtsmaßregeln zu denselben Resultaten führt wie die Methode von LIEBIG, schritt ich zur Titration des Cyans bei Gegenwart von Ferrocyankalium.

20 ccm KCN-Lösung wurde mit AgNO_3 bei Gegenwart von 0.1 g KJ genau titriert (vgl. Vers.-Nr. 8). Hierauf wurde die Titration mit der gleichen KCN-Menge bei Gegenwart von Ferrocyankalium wiederholt (vgl. Versuche 8—12).

Tabelle 1.

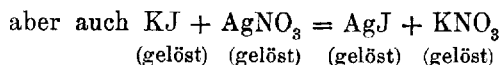
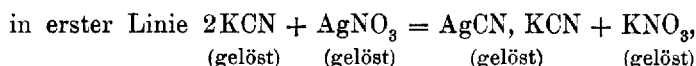
1.	20 ccm KCN	brauchten	9.40 ccm 0.1-n. AgNO_3
2.	20 „ „	+ 0.1 g KJ	9.39 „
3.	20 „ „	+ 0.1 g „ + 2 ccm NH_3 konz.	9.39 „
4.	20 „ „	+ 5 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0.1 g KJ	9.61 „
5.	20 „ „	+ 10 „ 0.1-n. „ „ „	9.89 „
6.	20 „ „	+ 5 „ 0.1-n. „ 1.0 g „	9.41 „
7.	20 „ „	+ 10 „ 0.1-n. „ „ „	9.48 „
8.	20 „ „	+ 0.1 g KJ	9.70 „
9.	20 „ „	+ 0.1 g „ + 50 ccm 0.2-n. ¹ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	9.72 „
10.	20 „ „	+ 0.1 g „ + 25 „ 0.1-n. „	9.70 „
11.	2 „ „	+ 0.1 g „ + 25 „ 0.1-n. „	0.95 „ ²
12.	0 „ „	+ 0.1 g „ + 25 „ 0.1-n. „	1 Tropfen

Diese Versuche zeigen, daß man Cyankalium neben Ferrocyankalium in verdünnter, schwach alkalischer Lösung mittels Silbernitrat und Zusatz von ca. 0.1 g KJ als Indikator genau titrieren kann. Meines Wissens ist dies die einfachste und genaueste Methode.

Bemerkung: Lösliche Ferricyanide wirken auch in alkalischer Lösung oxydierend auf Cyankalium ein. Das sich hierbei bildende Cyanat an sich beeinflusst die Titration des Cyanids nicht.

Theoretische Betrachtungen.

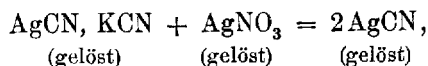
Aus der Tatsache, daß



¹ Unter 0.2-n. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist eine Lösung von 0.2 Molen in Liter verstanden.

² Berechnet 0.97 ccm.

mit höherer Wärmetönung verlaufen als der Vorgang



schließt DENIGES, daß eine Trübung von Jodsilber erst auftreten kann, wenn alles freie Cyankalium gebunden ist. Die Schlussfolgerung entspricht wohl den Tatsachen, ist aber in der von DENIGES gegebenen Form nicht ganz einwandfrei.

Maßgebend für das erste Auftreten einer Silbersalztrübung bei der Titration, ist die Silberionenkonzentration in der Lösung. Sowie durch Vergrößern der Silberionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt des schwerstlöslichen Silbersalzes überschritten wird, entsteht die erste Trübung.

Ein sehr anschauliches Bild vom chemischen Mechanismus der Cyanidtitration ergibt sich, wenn man die Änderung der Silberionenkonzentration während der Titration messend verfolgt. Hierbei tritt auch die Wirkungsweise von Stoffen wie NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auf den Verlauf der Titration klar zutage.

Die Messung der Silberionenkonzentration kann auf elektro-metrischem Wege genau und einfach ausgeführt werden.

Prinzip: Stellt man in die zu titrierende Lösung einen Silberstab, bringt die Lösung durch ein geeignetes Diaphragma hindurch mit einer Silberlösung von bekannter Silberionenkonzentration in leitende Berührung, und stellt in diese wiederum einen Silberstab, so hat man ein galvanisches Element aufgebaut, dessen

$$\text{E.M.K., } E = 0.0002 \ T \log \frac{C_o}{C_x} \quad (1)$$

bei gegebener Temperatur lediglich vom Konzentrationsunterschied der beiden Silberlösungen abhängt. In der Formel bedeutet C_o die Silberionenkonzentration der bekannten Lösung, C_x die der zu titrierenden Lösung, T die absolute Temperatur, E die E.M.K. in Volt. Die E.M.K. kann als Maß für die Silberionenkonzentration der zu titrierenden Lösung gelten, da die rechte Seite der Gleichung (1) außer C_x keine Veränderlichen enthält und wir vor der Hand nur die Änderung der Ag-Ionenkonzentration kennen lernen wollen, nicht ihren absoluten Wert. Das Kriterium für den Endpunkt der Titration ist ein plötzliches, durch 1—2 Tropfen verursachtes, Ansteigen der Ag-Ionenkonzentration, das sich durch ein plötzliches Sinken der E.M.K. anzeigt.

Apparatur: Von einem kleinen, mit KNO_3 -Lösung gefüllten Becherglas aus führten zwei ebenfalls mit KNO_3 -Lösung gefüllte, an den Enden mit Pergamentpapier verschlossene Heber¹ zu den beiden Silberlösungen. Dadurch standen diese in leitender Verbindung, ohne dafs vorzeitige Konzentrationsänderungen zu befürchten waren. Die Messung der E.M.K. wurde nach dem POGGENDORFFSchen Kompensationsverfahren in der OSTWALDSchen Modifikation ausgeführt. Als Gefällsdraht diente ein OSTWALDScher Dekadenrheostat, als Spannungsnormale ein Westonelement, als Nullinstrument ein Galvanoskop nach PASCHEN. Die bekannte AgNO_3 -Lösung war genau 0.1-norm.

1. Titration von reinem Cyankalium.

20 ccm KCN-Lösung, die nach LIEBIG 9.19 ccm 0.1-norm. AgNO_3 brauchten, wurden mit 9.02 ccm AgNO_3 versetzt und nun elektrometrisch zu Ende titriert.

Tabelle 2.

Laufende Nummer	Zugesetzte ccm 0.1-n. AgNO_3	Potential d. Konz.-Kette in Volt	Änderung d. Potentials pro Tropfen	Bemerkungen
13	9.02 ccm	0.855		
14	2 Tropfen	0.825	0.015	
15	1 „	0.724	0.101	
16	1 „	0.523	0.201	
17	1 „	0.503	0.020	Elektrometrischer Endpkt. AgCN-Trübung

Man erkennt sehr deutlich, dafs der Zusatz des zweiten einzelnen Tropfen die Titration beendet hat. Ein weiterer Tropfen erzeugte die AgCN-Trübung, die nach LIEBIG den Endpunkt der Titration anzeigt. Dieser letzte Tropfen ist ein zur Erzeugung der Trübung nötiger Überschufs an Silberlösung. Die Änderungen, die die obigen Potentiale erfahren, wenn man in verdünnterer Lösung arbeitet, sind so klein, dafs man allgemein sagen kann: bei einem Potential von 0.500—0.520 Volt gegen 0.1-n. AgNO_3 tritt Cyansilbertrübung ein. Bei Anwendung von 0.1 g KJ als Indikator auf 50—100 ccm Lösung liegt das Potential für die erste Trübung bei 0.745 bis 0.765 Volt. In obiger Versuchsreihe wäre die Trübung bei Zusatz des zweiten einzelnen Tropfens deutlich erschienen und hätte so

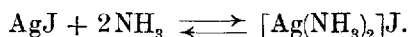
¹ Vgl. R. LORENZ, Elektrochem. Praktikum, S. 163.

denselben Endpunkt wie das Elektrometer angegeben. Diese Angaben sind durch viele Versuche bestätigt worden.

2. Einfluss von Ammoniak.

20 ccm KCN-Lösung wurden auf ca. 40 ccm verdünnt, mit AgNO₃-Lösung bis zur schwachen Trübung versetzt, das Potential gemessen und nun der Einfluss von 10 ccm NH₃ konz. beobachtet.

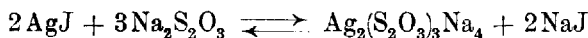
Der Zusatz des Ammoniaks verringerte die Ag-Ionenkonzentration der Lösung und veranlasste ein Steigen des Potentials von 0.503 auf 0.777 Volt. Auf Zusatz von 0.1 g KJ entstand wie zu erwarten keine Fällung, wohl aber nach Zusatz von 3—4 Tropfen 0.1-norm. AgNO₃, die das Potential auf 0.758 Volt herabdrückten. Der Zusatz von nur 2 ccm NH₃ konz. löste eine Cyansilbertrübung sofort, erhöhte aber das Potential nur auf 0.704 Volt, so dass auf Zusatz von 0.1 g KJ sofort eine AgJ-Trübung entstand. Die lösende Wirkung des Ammoniaks auf das Jodsilber hat man sich im Sinne folgender Gleichung zu denken:



Das Gleichgewicht ist freilich sehr weit nach links verschoben.

3. Wirkung von Thiosulfat.

Viel energischer als Ammoniak beeinflusst Thiosulfat die Titration des Cyankaliums. Jodsilber wird bekanntlich von Thiosulfat nach der Gleichung



gelöst.

20 ccm 0.1-norm. KCN, mit AgNO₃ bis zur schwachen Trübung versetzt, gab auf Hinzufügen von 5 ccm 0.1-norm. Na₂S₂O₃ sofort eine klare Lösung. Das Potential stieg dabei von 0.503 auf 0.805 Volt und ging erst auf Zusatz von 2—3 Zehntel Kubikzentimeter 0.1-norm. AgNO₃ soweit herab, dass 0.1 g KJ eine Trübung erzeugte. Die störende Wirkung von kleinen Mengen Thiosulfat kann indessen dadurch sehr vermindert werden, dass man nach dem Vorschlag von SHARWOOD¹ mehr KJ bei der Titration verwendet. Bei Wiederholung des letztgenannten Versuches, nur mit dem Unterschied, dass an Stelle von 0.1 g. 1.0 g KJ verwendet wurde, trübte sich die Lösung mit AgJ schon nach Zusatz von einem Tropfen AgNO₃.

¹ l. c.

4. Wirkung von Ferrocyankalium.

Auch das Ferrocyankalium wirkt lösend auf das Cyansilber, wobei das Potential stark ansteigt, jedoch nicht so sehr, daß KJ kein Jodsilber mehr zu fällen vermöchte.

20 ccm KCN, die mit AgNO_3 eben bis zur Trübung versetzt waren, zeigten auf Zusatz von 50 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ einen Potentialanstieg von 0.515 auf 0.706 Volt. Auf Zusatz von 0.1 g KJ trat deutliche Trübung ein, die auch von 2 ccm NH_3 konz. nicht gelöst wurde. Die lösende Wirkung des Ferrocyankaliums auf Cyansilber muß auf Komplexsalzbildung beruhen. Höchstwahrscheinlich entstehen je nach den Versuchsbedingungen komplexe Salze von verschiedener Zusammensetzung. Besonders auffallend ist die Komplexsalzbildung, wenn man gleiche Volumen KCN- und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung mit einigen Tropfen 0.1-norm. AgNO_3 versetzt und die beiden trüben Lösungen zusammengießt. Unter starker Verminderung der Ag-Ionenkonzentration (resp. Potentialanstieg) entsteht sofort klare Lösung.

2 ccm einer mit AgNO_3 getrühten 0.1-norm. KCN-Lösung

zeigte gegen 0.1 norm. AgNO_3 0.532 Volt.

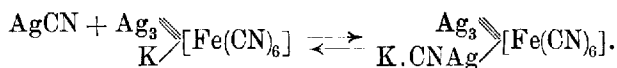
2 ccm einer mit AgNO_3 getrühten 0.1-norm. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung

zeigte gegen 0.1-norm. AgNO_3 0.522 Volt.

Zusammengegossen ergab sich das Potential gegen 0.1-norm. AgNO_3 zu 0.582 Volt.

Das bedeutet einen Rückgang der mittleren Ag-Ionenkonzentration der beiden Lösungen um nahezu das 10fache.

Berücksichtigt man, daß AgNO_3 mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ kaliumhaltige Niederschläge erzeugt,¹ so dürfte im letztgenannten Fall die Komplexsalzbildung in folgender Weise zu denken sein:



¹ Durch Versuche, wie sie auf Veranlassung von E. MÜLLER (E. MÜLLER und T. STANISCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] 79, 81) zur Ergründung der Zusammensetzung von Eisenferro- und -ferricyan-Niederschlägen angestellt wurden, konnte ich feststellen, daß AgNO_3 mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung erzeugt. Bei überschüssigem $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ entsteht zum größten Teil $\text{Ag}_3\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Charlottenburg, Technisch-chemisches Institut der kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1911.