

Über die maßanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titrestellung für Chamaeleon.

Von **Dr. Wilh. Friedr. Gintl**,

Assistenten an der Lehrkanzel für Chemie der Universität zu Prag.

Ich bin gelegentlich einer Arbeit über eine interessante Ferrocyanverbindung, deren Resultate ich demnächst einer hohen k. Akademie vorzulegen die Ehre haben werde, wiederholt in die Lage gekommen, Bestimmungen des Ferrocycans ausführen zu müssen. Da die bekannten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden, ziemlich viel Zeitaufwand erfordern, versuchte ich die nothwendigen Bestimmungen auf dem Wege der Maßanalyse durchzuführen, und griff zu der von E. de Haen (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160) angegebenen Methode der Bestimmung mittelst Chamaeleon. Da indeß, die mit dieser Methode erzielbaren Resultate, sich, selbst bei noch so aufmerksamer Durchführung, als für Bestimmungen von wissenschaftlichem Werthe viel zu unsicher erwiesen, wie dies übrigens schon F. Mohr in seinem Lehrbuche der Titrirmethode, ausführlich erörtert hat, war ich bemüht die Methode wenn möglich, dahin abzuändern, daß sie eine größere Übereinstimmung der Resultate zuließe, was mir denn in der That auch gelang. Ich fand, daß wenn man, statt Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuern, der zu messenden Ferrocyanlösung zu verwenden, Schwefelsäure anwendet, jene milchige Trübung der Flüssigkeit, die bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, (außer bei sehr starker Verdünnung) schon nach Zusatz weniger Tropfen der Chamaeleonlösung zum Vorschein kommt, und die, da ihr Vorhandensein, die sichere Erkennung der Endreaction äußerst schwierig, ja unmöglich macht, die eigentliche Quelle des Fehlers in sich schließt; nicht, oder doch nur in verhältnißmäßig concentrirten Lösungen auftritt. Da die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, wenn sie circa 0·2 — 0·25 Gramme der Ferrocyanverbindung in 100 CC. Wasser gelöst enthält, vom Anfange bis zum Ende der Operation völlig klar bleibt, so ist man bei einiger

Übung schon hier leicht in der Lage, das Eintreten einer durch die ersten Spuren des überschüssigen Chamaeleons bedingten röthlichen Färbung der Flüssigkeit mit größter Schärfe wahrzunehmen. Da indeß bei dem Umstande, daß die Flüssigkeit nach dem Zusatze der ersten Tropfen von Chamaeleonlösung eine deutliche und zwar gesättigt gelbe Färbung annimmt, der Übergang der Färbung aus gelb in gelbroth zu beobachten ist, was einem minder Geübten immerhin noch einige Schwierigkeit bereiten kann, so läßt sich diesem Uebelstande noch dadurch leicht abhelfen, daß man, der zu titirenden Lösung einer Ferrocyancyanverbindung, eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zusetzt. Die Flüssigkeit nimmt dann wie begreiflich eine blaue Färbung an die nach dem Zusatze von Schwefelsäure in ein reines Blau-grün übergeht. Diese letztere Färbung erhält sich nun so lange als noch unverändertes Ferrocyancyan zugegen ist, und geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur desselben, in eine gelbe über, die durch weiteren Zusatz von Chamaeleonlösung endlich in Roth hinüberzieht. Mit dem Verschwinden der grünen Färbung ist sonach ganz präcis das Ende der Operation angezeigt, und es bedarf, sofern nicht überflüssig viel von dem Eisenoxydsalze zugesetzt wurde, keiner besonderen Übung, um den Übergang derselben in Gelb, mit Sicherheit wahrzunehmen.

Behufs der Ermittlung der Brauchbarkeit, der so modificirten Methode, stellte ich zunächst, durch sechsmaliges Umkrystallisiren von käuflichem Blutlaugensalz, und durch wiederholtes partielles Ausfällen desselben, aus seiner wässerigen Lösung mit reinem Alkohol, ein möglichst reines Ferrocyancyanium dar. Eine mit, zuletzt noch aus Wasser krystallisirtem, dann zerriebnem und zwischen Filtrirpapier abgepreßtem lufttrockenem Salze, vorgenommene Wasserbestimmung, ergab einen Wassergehalt von 12·67 Pct., entsprechend der Formel $\text{Cy Fe} + 2(\text{Cy K}) + 3 \text{HO}$, welche 12·78 Pct. Wasser fordert. Andererseits verwendete ich Chamaeleonlösungen von verschiedenem Werthe, der jedesmal kurz vor Ausführung des Versuches durch vergleichende Stellung des Titres gegen Eisen, sowie gegen schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und Oxalsäure mit größter Genauigkeit ermittelt wurde. Zur Messung des jedesmaligen Verbrauches an Chamaeleonlösung, bediente ich mich einer Meßpipette von 20 CC. Inhalt mit $\frac{1}{10}$ Theilung und solcher Länge, daß sie auch das Ablesen von $\frac{1}{20}$ CC. mit Sicherheit gestattete. Die Regulirung des

Ausflusses, wurde durch ein am oberen verengten Ende der Pipette aufgesetztes mit einem Quetschhahn und einem in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhrchen versehenes Cautchoucrohr bewerkstelliget ¹⁾).

I. Versuchsreihe.

I. Es wurden 1.78725 Grm. des reinen Ferrocyankaliums in circa 900 CC. Wasser gelöst, und die Lösung mit 5 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, hierauf Chamaeleonlösung tropfenweise zufließen gelassen. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen, trat eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, die nach Verbrauch von 10.3 CC. der Chamaeleonlösung, eine deutlich wahrnehmbare bleibende Nuancirung in Roth zeigte, 1 CC. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel

¹⁾ Ich nehme hiebei Gelegenheit, die Anwendung einer derartig adjustirten Meröhre für Chamaeleonlösungen zu empfehlen, da sie trotz der wiederholt gegen dieselbe geltend gemachten Bedenken, weit bequemer ist, als die einer Ausgubürette, und zudem ein schärferes Ablesen zuläßt. Da bei Benützung eines innen vollkommen glatten (etwa eines nicht vulcanisirten) Cautchoucrohrens, und eines gut schließenden Quetschhahnes, ein ungenügender Verschu (den Blondlot [Journal de Pharmacie et de Chemie 40, 31] überdies noch durch An fetten der Innenwand des Cautchoucrohres beseitigt wissen will) ohnedies nicht zu besorgen ist, so bleibt nur der so oft erwähnte Übelstand zu bekämpfen, daß durch Temperaturschwankungen leicht ein Austropfen von Flüssigkeit stattfinden kann. Da es keineswegs rathsam ist, die Chamaeleonlösung lange in Büretten herumstehen zu lassen so können die Temperaturschwankungen, denen eine solche Bürette ausgesetzt ist, wenn man sie nicht selbst provocirt, ohnehin nur unbedeutend sein, inde kann man einem unliebsamen Einflusse derselben, dadurch leicht ausweichen, daß man sowohl beim Einstellen auf den Nullpunkt der Scala, sowie bei der Ausführung der Bestimmungen selbst, die letzten Tropfen, nicht durch das Öffnen des Quetschhahnes ausfließen lät, sondern den Abflu derselben dadurch bewerkstelliget, daß man den mit Luft erfüllten Theil der Meröhre mit der Hand anfat, wo dann durch die hiedurch bedingte Temperaturerhöhung, in Folge der Ausdehnung der Luftschichte ein Austreten von Flüssigkeit aus der Bürette erfolgt. Hat sich nach Entfernung der Wärmequelle, die in der Röhre eingeschlossene Luftsäule, wieder auf die Zimmertemperatur abgekühlt, so erscheint die Flüssigkeit in der Röhre (deren Ende allmählig spitz zulaufen und mit einer feinen Öffnung versehen sein muß) um etwas gehoben, und die Spitze der Röhre ist mit Luft gefüllt, ohne daß dieselbe, irgend ein Bestreben hätte aufzusteigen. Es ist klar daß eine Pipette oder Bürette bei Anwendung dieses Kunstgriffes, leicht Differenzen in der Temperatur bis 12° C. verträgt, ohne daß ein Eindringen von Luftblasen und ein unbeabsichtigtes Austreten von Flüssigkeit zu besorgen wäre.

- 0.02304 Grm. metallischen Eisens dies mit 10·3 multiplicirt gibt 0.237312 Grm. Eisen und diese mit dem Factor für Ferrocyankalium 7.5435 ¹⁾ multiplicirt gibt 1.79016 Grm. Ferrocyankalium statt 1.78725 somit 100·13 Pct. statt 100.
- II. 1.14625 Grm. reines Ferrocyankalium zu 500 CC. Flüssigkeit gelöst, mit 5 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, verbrauchten, 6·6 CC. obiger Chamaeleonlösung = 1.147093 Grm. Ferrocyankalium, somit 100·07 statt 100.
- III. 2.7195 Grm. Ferrocyankalium zu 1500 CC. Flüssigkeit gelöst, und mit 10 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 15·7 CC. obiger Chamaeleonlösung, diesen entspricht 2.728691 Grm. Ferrocyankalium, somit 100·34 statt 100.

2. Versuchsreihe.

1 CC. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0.016239 Grm. metallischen Eisens.

- IV. 1.83975 Grm. reines Ferrocyankalium, zu 600 CC. Flüssigkeit gelöst, mit 4 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit einer Spur Eisenchloridlösung blau gefärbt, verbrauchten bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung 15 CC. Chamaeleonlösung.

Hieraus berechnet sich 1.837483 Grm. Ferrocyankalium somit gefunden 99·88 statt 100.

- V. 1.9565 Grm. Ferrocyankalium, zu 500 CC. Flüssigkeit gelöst mit 6 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und Eisenchlorid gefärbt, verbrauchten bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung 16 CC. Chamaeleonlösung.

Gefunden 1.95996 Grm. Ferrocyankalium, somit 100·17 statt 100.

- VI. 1.0555 Grm. Ferrocyankalium zu 400 CC. Flüssigkeit gelöst, mit 3 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit Eisenchlorid gefärbt, verbrauchten 8·6 CC. Chamaeleonlösung.

Diesen entsprechen 1.053482 Grm. Ferrocyankalium, somit gefunden 99·98 statt 100.

¹⁾ In Mohr's Lehrbuch der Titirmethode (1862) findet sich irriger Weise der Factor 7.541 angeführt.

3. Versuchsreihe.

1 CC. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0.014307 Grm. metallischen Eisens.

VII. 0.662 Grm. Ferrocyankalium zu 300 CC. Flüssigkeit gelöst, mit 2 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert. verbrauchten 6.15 CC. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0.663732 Grm. Ferrocyankalium, somit 100.26 statt 100.

VIII. 0.6245 Grm. Ferrocyankalium zu 600 CC. Flüssigkeit gelöst mit 6 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 5.8 CC. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0.625959 Grm. Ferrocyankalium, somit 100.23 statt 100.

IX. 0.8785 Grm. Ferrocyankalium zu 500 CC. Flüssigkeit gelöst mit 3 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten 8.15 CC. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0.87958 Grm. Ferrocyankalium, somit 100.12 statt 100.

Aus den Resultaten der hier angeführten Versuche ergibt sich ohne Zweifel, daß die Methode mit der angegebenen Modification, eine ziemliche Genauigkeit erreichen läßt, denn die Zahl 0.46 als größte Differenz ist immerhin zulässig. Es ist aus den angeführten Versuchen zugleich zu entnehmen, daß weder die Quantität der zum Ansäuern verwendeten Schwefelsäure, sofern sie nicht unter das Minimum von 1 Grm. auf 0.2 Grm. der Ferrocyanverbindung herabsinkt, noch auch der Grad der Verdünnung, irgendwie einen störenden Einfluß nimmt, sowie, daß auch der zur Bestimmung zu verwendenden Menge der Substanz nicht sehr enge Grenzen gezogen sind. Es ist klar, daß die erörterte Methode auch für die Bestimmung von löslichen Ferrideyanverbindungen Anwendung finden kann, wenn man dieselben durch Reduction vorher in Ferrocyanverbindungen übergeführt hat, und es ist nur zu erwähnen, daß, sich zum Zwecke dieser Reduction, Natrium-Amalgam weit besser eignet, als die übrigen gewöhnlich vorgeschlagenen Mittel, von denen Bleioxyd, schon wegen der nachherigen Anwendung von Schwefelsäure, selbstverständlich hier ohnedies nicht mit Vortheil angewendet werden kann. Man hat bei Anwendung von Natrium-Amalgam nichts weiter

nöthig, als ein paar erbsengroße Stücke desselben, in die, in einem mehr hohen als weiten Gefäße befindliche ferridecyanhaltige Lösung¹⁾ einzutragen, wo dann ohne Anwendung von Wärme die Reduction sehr rasch erfolgt, und in längstens 10 Minuten beendet ist.

Da es nach dem gesagten keiner Schwierigkeit unterliegt, Ferrocyankyanverbindungen mit Sicherheit maßanalytisch zu bestimmen, so besitzen wir anderseits in diesen, und zwar in Sonderheit in dem Ferrocyankalium eine schätzenswerthe Substanz, zur Ermittlung des Titres einer Chamaeleonlösung. Es eignet sich das Ferrocyankalium hiezu um so besser, als es sich verhältnißmäßig leichter rein darstellen läßt als das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak mit dem es die Beständigkeit bei der Aufbewahrung gemein hat, während es vor dem metallischen Eisen und der Oxalsäure das voraus hat, daß es im Gegensatze zu ersterem, weniger Zeit und Vorsicht zur Auflösung erheischt, im Gegensatze zu letzterer aber, ein weit rascheres und sichereres Titriren zuläßt. Ein weiterer nicht zu verkennender Vortheil liegt in dem hohen Äquivalente der Verbindung das etwa vorkommende Fehler bei der Umrechnung auf Eisen ziemlich klein erscheinen läßt. Berechnet man z. B. aus der oben angeführten Bestimmung III, die die größte Abweichung von dem richtigen Resultate zeigt, aus der Menge des verwendeten Ferrocyankaliums, den Titre des Chamaeleons gegen Eisen, so ist:

$$\frac{2.7195}{7.5435} = 0.360509 \text{ Eisen}$$

und dies getheilt durch die Zahl der verbrauchten CC. = 15.7, gibt 0.022962 als die einem CC. der Chamaeleonlösung entsprechende Eisenmenge, während der directe auf Eisen gestellte Titre, nach der Correctur = 0.02304 ist. Die aus einer minder genauen Bestimmung berechnete Zahl zeigt demnach gegen die durch directe Stellung auf Eisen ermittelte, eine Differenz die, da ihr Werth erst mit der fünften Decimale beginnt, für gewöhnliche Bestimmungen ganz außer Acht gelassen werden kann. Zum Schlusse sei es mir noch erlaubt darauf hinzuweisen, daß es zur Vereinfachung der Berechnungen, von mit Hilfe von Chamaeleon ausgeführten Bestimmungen, sehr vortheilhaft ist, den Werth der Chamaeleonlösung, statt ihn durch die einem CC. entsprechende Eisenmenge auszudrücken, auf $H = 1$ zu beziehen

¹⁾ Die Reduction muß jedoch immer in neutraler oder beziehungsweise alkalisch reagirender Lösung vorgenommen werden.

und für 100 CC. zu berechnen. Man hat dann nur nöthig das Product aus den jeweilig verbrauchten CC. der Chamaeleonlösung und dem Werthe von 100 CC. gegen $H = 1$, mit dem Äquivalente der gesuchten Verbindung, zu multipliciren und den Decimalpunkt um zwei Stellen nach links zu rücken, und erfährt ohne Anwendung von Factoren, deren Richtigkeit man doch immer zu controliren bemüssigt ist, die gesuchte Zahl.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

Autor(en)/Author(s): Gintl Wilh. Friedr.

Artikel/Article: [Über die maßanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titrestellung für Chamaeleon. 841-847](#)