

Bestimmung von Blei- und Ferrocyanionen mit Hilfe der Fajans'schen Methode.

Von R. BURSTEIN.

Es schien von Interesse, die von FAJANS vorgeschlagene Adsorptionsmethode der Titration von Silber- und Halogenionen¹⁾ auf weitere Kationen und Anionen auszudehnen.

Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß bei Zusatz von AgNO_3 zu einer verdünnten KCl-Lösung in Gegenwart von sauren Farbstoffen der Fluorescein-Reihe beim Äquivalenzpunkt ein Farbumschlag eintritt. FAJANS deutet den Effekt durch den folgenden Mechanismus: Solange in der Lösung überschüssige Cl^- -Ionen existieren, wird die Oberfläche dadurch negativ aufgeladen und es tritt keine Färbung auf.

Sobald aber der Äquivalenzpunkt erreicht ist, wird das Sol $(\text{AgCl})_n\text{Cl}^-$ umgeladen in $(\text{AgCl})_n\text{Ag}^+$, und es beginnt dann die Adsorption des Farbstoffanions, welche von einer plötzlichen Farbänderung begleitet wird. Bei weiterer Zugabe von KCl geht die Färbung wieder zurück, indem das Farbstoffanion durch das stärker adsorbierbare Chlorion aus der Oberfläche verdrängt wird. Zur Titration des Silberions kann auch ein basischer Farbstoff benutzt werden; nach dem Passieren des Äquivalenzpunktes bildet sich dann das negative Sol $(\text{AgCl})_n\text{Cl}^-$, welches die Farbstoffkationen zu adsorbieren vermag. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der neuen von FAJANS angegebenen Titrationsmethoden sowie die dabei erzielte Genauigkeit.

Gute Resultate ergaben nur Farbstoffe der Fluorescein-Reihe.

Da Silber, außer mit den Anionen, mit denen FAJANS gearbeitet hat, auch mit FeCy_6^{4-} und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ schwer lösliche Salze gibt, wurde zunächst versucht, die Methode auf die genannten beiden Anionen auszudehnen. Der Erfolg war negativ. Im Falle des Ag_4FeCy_6 -Sols findet nämlich Koagulation statt, bevor der Äquivalenzpunkt erreicht wird, wodurch der scharfe Farbumschlag ver-

¹⁾ K. FAJANS und O. HASSEL, Z. Elektrochem. 29 (1923), 495; K. FAJANS und WOLFF, Z. anorg. Chem. 137 (1924), 221.

Tabelle 1.

Das analysierte Salz	Der benutzte Farbstoff	Farbenumschlag	Differenz zwischen der berechneten Menge 0,1-Lösung und der gefundenen in cm^3
KCl	Fluorescein-natrium	Gelbgrün-rötlichgelb	0,01—0,02
KBr	Fluorescein-natrium, Eosin natrium-Dibromfluorescein	Gelbgrün-rötlichgelb	0,01
		Gelblichrosa-rotviolett	0,05
KJ	Dimethyldijod-fluorescein	Orangerot-bläulichrot	0,02
	Rose bengale	Karminrot-blaurot	0,04
KCl + KJ	KCl + KJ Fluorescein KJ Rose bengale	Gelbgrün-rötlichgelb Karminrot-blaurot	
AgNO_3	Rhodamin 6 G	Gelbrot-violettrot	0,02
KCNS	Fluorescein	Gelbgrün-rötlichgelb	
	Eosin	Gelblichrosa-rotviolett	

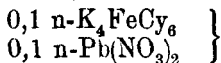
loren geht. Im Falle des $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -Ions tritt die Farbenänderung dagegen viel zu früh ein — nämlich schon nach Zusatz minimaler Mengen von AgNO_3 .

Bei Auswahl der Kationen war für mich zunächst die Analogie zwischen Silber- und Bleisalzen maßgebend. Beide Kationen gehen schwer lösliche Salze mit fast allen Anionen, mit Ausnahme von CH_3CO_2^- und NO_3^- .

Ein Versuch, die Anionen FeCy_6^{-----} , $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ und PO_4^{----} mit Bleinitrat in Gegenwart von Farbstoffen der Fluorescein-Reihe zu titrieren, mißlang, weil in der Nähe des Äquivalenzpunktes kein merklicher Farbumschlag eintrat. Dieses Resultat darf nicht verwundern, denn außer dem kolloiden Zustand besteht noch als weitere Bedingung für die Verwendungsmöglichkeit der Methode die Bildung eines schwer löslichen Salzes Pb-Farbstoffanion, welches anders gefärbt sein soll als der ursprüngliche Farbstoff. Bleinitrat gibt mit Natriumfluorescein ein orange gefärbtes Salz, während Natriumfluorescein selbst in Pulverform orangerot gefärbt ist. Bei der Wahl eines für die Titration mit Bleinitrat passenden Farbstoffes dachte ich an die Beizenfarbstoffe, da bekanntlich stark hydrolysierte Bleisalze als Beizen benutzt werden, wobei die Farbe der sich bildenden Farblacke von der ursprünglichen Färbung ver-

schieden ist. Der erste Versuch wurde mit Alizarin, in Form seines wasserlöslichen Natriumsulfosalzes unternommen, welches mit fast allen Beizen Farblacke gibt. Bei der Bildung des Bleisalzes findet in diesem Falle ein Farbenumschlag von Gelb nach Rosarot statt. Die Titration von Ferrocyankalium mit Bleinitrat in Gegenwart des genannten Indicators lieferte befriedigende Resultate. Die Ausführung war dieselbe wie bei FAJANS.

Wir brauchten die folgenden Lösungen (durch genaue Einwiegen hergestellt):



1 g alizarinsulfosaures Natrium in 250 g Wasser.

Eine gemessene Menge der 0,1 n-K₄FeCy₆-Lösung wurde nach Zusatz einiger Tropfen Farbstofflösung mit Bleinitrat titriert. Dabei wurde folgendes beobachtet. Infolge Hydrolyse des Ferrocyankaliums trat nach Zusatz des Farbstoffes eine Rosafärbung ein, da der benutzte Farbstoff zugleich einen Indicator auf H⁺- und OH⁻-Ionen darstellt. Nach weiterem Zusatz von Bleinitrat kehrt aber die für das verwendete Alizarinpräparat charakteristische gelbe Färbung wieder, welche bis zum Äquivalenzpunkt keine weitere Änderung erleidet. Beim Äquivalenzpunkt tritt, wie erwähnt, ein scharfer Umschlag von Gelb nach Rosarot ein, was auf die Bildung des Salzes Pb-Farbstoffanion an der Oberfläche des Bleiferrocyanids zurückzuführen ist. Nach einiger Zeit setzt sich das Pb₂FeCy₆ ab unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Einige Beispiele, welche die zu erreichende Genauigkeit zeigen, sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Titrierte Menge der 0,098 n K ₄ FeCy ₆ in cm ³	Verbrauchte Menge der 0,0947 n Pb(NO ₃) ₂ in cm ³	Berechnete Menge der Pb(NO ₃) ₂ -Lösung in cm ³
20	20,64	20,69
20	20,70	
20	20,69	
20	20,70	
20	20,70	
20	20,69	
20	20,69	

Tabelle 3.

Titrierte Menge der 0,1 n K ₄ FeCy ₆ -Lösung in cm ³	Verbrauchte Menge der 0,1 n Pb(NO ₃) ₂ -Lösung in cm ³	Berechnete Menge der Pb(NO ₃) ₂ -Lösung in cm ³
10	10,00	10,00
10	10,00	
10	10,02	
10	10,00	
10	10,05	
10	10,03	
10	10,03	

Es wurde ferner der Einfluß der Konzentration der zu titrierenden Lösung auf die Genauigkeit der Analysenresultate untersucht.

Tabelle 4 enthält die diesbezüglichen Ergebnisse. Es wurden jeweils 25 cm³ 0,1 n-K₄FeCy₆-Lösung genommen und mit der nötigen Menge Wasser verdünnt. Das günstigste Konzentrationsgebiet liegt zwischen n/30 und n/60.

Tabelle 4.

Konzentration der K ₄ FeH-Lösung	Anzahl cm ³ 0,1 n K ₄ FeCy ₆ -Lösung	Verbrauchte Menge der 0,1022-Pb(NO ₃) ₂ -Lösung in cm ³
n/30	25	24,45; 24,45; 24,43; 24,45; 24,48;
n/40	25	24,48; 24,47; 24,47; 24,5;
n/60	25	24,5; 24,5; 24,5; 24,48;
		Berechnete Menge der Pb(NO ₃) ₂ -Lösung im cm ³ 24,45

Was die Menge des Farbstoffes anbelangt, so empfiehlt sich ein Zusatz von 5—10 Tropfen der angegebenen Alizarinlösung. Die Methode läßt sich auch zur Bestimmung von Blei verwenden unter Benutzung eines Überschusses von K₄FeCy₆, das sodann mit 0,1 n-Bleinitratlösung zurücktitriert wird.

Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, daß die Verwendungsmöglichkeit der Adsorptionsmethode der Titration an folgende Bedingungen geknüpft ist:

1. Die Anionen des zu bestimmenden Salzes müssen mit dem Kation des benutzten Schwermetallsalzes ein schwerlösliches Salz bilden.
2. Das Kation des Schwermetallsalzes muß mit dem Farbstoffanion ein schwer lösliches Salz bilden, dessen Farbe sich von derjenigen der ursprünglichen Lösung unterscheidet.
3. Die Löslichkeit des Salzes des zu titrierenden Anions mit dem Schwermetallkation muß offenbar geringer sein als die Löslichkeit des Salzes Schwermetallkation-Farbstoffanion.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise bin ich Herrn Prof. W. A. KISTIAKOWSKY zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. K. FAJANS möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die freundliche Überlassung einiger Farbstoffe aussprechen.

Leningrad, Laboratorium für physikalische Chemie des Polytechnischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1927.