Über die Verwendung von Antimontrichlorid zur maßanalytischen Bestimmung von Hypochloriten, Ferri- und Ferrocyaniden.

Von

F. Feigl und **O. Schummer.**

II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.

Bekanntlich stellen Sb (III)-Salze infolge ihrer leichten Überführbarkeit in Sb (V)-Verbindungen energische Reduktionsmittel dar, wobei die Beständigkeit des $SbCl_3$ gegen den Luftsauerstoff analytisch von besonderer Bedeutung ist, da hierdurch in der wässerigen Lösung dieses Salzes eine beständige Maßflüssigkeit gewonnen wird. Es haben daher schon F. Kessler[1]) und F. Grillitsch[2]) das $SbCl_3$ zur Wertbestimmung des Braunsteins sowie zur Bestimmung von Chloraten und Chromaten vorgeschlagen.

Eine volumetrische Bestimmung mit Hilfe von $SbCl_3$ lässt sich nur in Form einer Restmethode durchführen, da für das Erkennen des Endpunktes der Oxydation von $SbCl_3$ kein Indikator zur Verfügung steht. Für die Bestimmung eines Restes von Antimontrichlorid kann aber die ausgezeichnete bromometrische Methode nach St. Györy[3]) verwendet werden. Dieselbe beruht auf der Umsetzung:

$$3\,SbCl_3 + KBrO_3 + 6\,HCl = 3\,SbCl_5 + KBr + 3\,H_2O$$

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,Br + 6\,KCl + 3\,H_2O,$$

wobei der Endpunkt der Reaktion durch die Entfärbung von Methylorange oder Indigo[4]) durch das freigemachte Brom erkannt wird.

I. Die Bestimmung von Hypochloriten.

Was die Wechselwirkung zwischen Hypochloriten und $SbCl_3$ anlangt, so lässt sich feststellen, dass in saurer Lösung bei einem Überschuss einer der beiden Verbindungen eine sofortige und vollständige Oxydation, bezw. Reduktion der anderen eintritt, nach der Gleichung:

$$NaOCl + SbCl_3 + 2\,HCl = NaCl + H_2O + SbCl_5.$$

Für die maßanalytische Bestimmung von NaOCl mittels $SbCl_3$ ist folgendermaßen zu verfahren:

[1]) Diese Ztschrft. **18**, 1 (1879).

[2]) G. Vortmann, Übungsbeispiele, Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1922, S. 61.

[3]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893).

[4]) H. Nissenson und Ph. Siedler, Chem. Ztg. **27**, 749 (1903); vergl. diese Ztschrft. **43**, 117 (1904).

Zu der zu untersuchenden Hypochloritlösung wird ein gemessener Überschuss einer salzsauren Antimonchloridlösung zugegeben; die Lösung wird mit einigen *ccm* verdünnter Salzsäure versetzt und gut durchgeschüttelt, um etwa entstehende basische Antimonsalze in Lösung zu bringen. Die Reduktion des Hypochlorits erfolgt momentan, und es kann nach Zugabe von 2—3 Tropfen Methylorange das überschüssige Antimontrichlorid mit Kaliumbromat sofort zurücktitriert werden.

Berechnung:

1 NaOCl ..... 2 wirksames Cl ..... 1 $SbCl_3$,

d. h. 226,58 *g* $SbCl_3$ entsprechen 70,92 *g* Cl.

Beleganalysen:

Die Analysenresultate, die in nachstehenden Tabellen eingetragen sind, wurden bei NaOCl- und $CaOCl_2$-Lösungen verschiedener Konzentration erhalten; sie sind den Werten für das aktive Chlor, die nach der jodometrischen Methode von R. Bunsen (Titration des in HCl-saurer Lösung freigemachten Jods mit $Na_2S_2O_3$) erhalten wurden, gegenübergestellt.

1 *ccm* $SbCl_3$, nach Györy gestellt, enthält 0,00989 *g* $SbCl_3$, entsprechend 0,00309 *g* Cl.

a) NaOCl-Lösungen.

Tabelle 1.

ccm NaOCl	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$	umger. auf 10 *ccm* NaOCl	Cl-Gehalt in *g*	umger. auf 10 *ccm* NaOCl	Cl-Gehalt in *g* für 10 *ccm* NaOCl nach Bunsen	Differenz in *g* Cl
10	10,47	10,47	0,03240	0,03240	0,03236	+ 0,00004
15	15,77	10,51	0,04879	0,03253	0,03236	+ 0,00017
20	20,98	10,49	0,06492	0,03246	0,03236	+ 0,00010
25	26,23	10,49	0,08120	0,03248	0,03236	+ 0,00012
30	31,43	10,48	0,09727	0,03242	0,03236	+ 0,00006

Tabelle 2.

ccm NaOCl	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$	umger. auf 10 *ccm* NaOCl	Cl-Gehalt in *g*	umger. auf 10 *ccm* NaOCl	Cl-Gehalt in *g* für 10 *ccm* NaOCl nach Bunsen	Differenz in *g* Cl
10	8,07	8,07	0,02497	0,02497	0,02482	+ 0,00015
15	12,03	8,02	0,03723	0,02482	0,02482	0,00000
20	16,05	8,03	0,04967	0,02484	0,02482	+ 0,00002
25	20,05	8,02	0,06205	0,02482	0,02482	0,00000
30	24,05	8,02	0,07443	0,02481	0,02482	— 0,00001

Tabelle 3.

ccm Na OCl	Verbraucht *ccm* Sb Cl_3	umger. auf 10 *ccm* Na OCl	Cl-Gehalt in *g*	umger. auf 10 *ccm* Na OCl	Cl-Gehalt in *g* für 10 *ccm* Na OCl nach Bunsen	Differenz in *g* Cl
10	14,20	14,20	0,04395	0,04395	0,04392	+ 0,00003
15	21,24	14,16	0,06574	0,04383	0,04392	— 0,00009
20	28,48	14,24	0,08792	0,04396	0,04392	+ 0,00004
25	35,45	14,18	0,10970	0,04388	0,04392	— 0,00004
30	42,45	14,15	0,13138	0,04379	0,04392	— 0,00013

b) Chlorkalklösung.

Chlorkalk wurde in einer Porzellanschale mittels eines Pistills mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und letzterer in einem Kolben auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Die trübe Lösung wurde nach vorherigem, guten Durchschütteln des Kolbeninhaltes direkt zur Bestimmung verwendet.

Tabelle 4.

ccm $CaOCl_2$	Verbraucht *ccm* Sb Cl_3	umger. auf 10 *ccm* $CaOCl_2$	Cl-Gehalt in *g*	umger. auf 10 *ccm* $CaOCl_2$	Cl-Gehalt in *g* für 10 *ccm* $CaOCl_2$ nach Bunsen	Differenz in *g*
10	5,15	5,15	0,01594	0,01594	0,01586	+ 0,00008
15	7,74	5,16	0,02396	0,01597	0,01586	+ 0,00011
20	10,20	5,10	0,03156	0,01578	0,01586	— 0,00008
25	12,91	5,16	0,03996	0,01598	0,01586	+ 0,00012
30	15,43	5,14	0,04776	0,01592	0,01586	+ 0,00006
35	17,85	5,10	0,05524	0,01578	0,01586	— 0,00008

Tabelle 5.

ccm $CaOCl_2$	Verbraucht *ccm* Sb Cl_3	umger. auf 10 *ccm* $CaOCl_2$	Cl-Gehalt in *g*	umger. auf 10 *ccm* $CaOCl_2$	Cl-Gehalt in *g* für 10 *ccm* $CaOCl_2$ nach Bunsen	Differenz in *g*
5	9,59	19,18	0,02968	0,05936	0,05950	— 0,00014
10	19,15	19,15	0,05927	0,05927	0,05950	— 0,00023
15	28,81	19,21	0,08916	0,05944	0,05950	— 0,00006
20	38,44	19,22	0,11897	0,05949	0,05950	— 0,0001
25	48,03	19,21	0,14865	0,05946	0,05950	— 0,0004

II. Die Bestimmung von Kaliumferricyanid.

$K_3Fe(CN)_6$ oxydiert eine salzsaure Lösung von $SbCl_3$ zu $SbCl_5$, indem es selbst zu $K_4Fe(CN)_6$ reduziert wird, nach:

$$2K_3Fe(CN)_6 + SbCl_3 + 4HCl = H_4Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 + SbCl_5 + 2KCl.$$

Die vollständige Umsetzung des roten Blutlaugensalzes erfolgt in stark saurer Lösung unter gelindem Erwärmen in wenigen Minuten. Die Rücktitration des überschüssigen $SbCl_3$ mit $KBrO_3$ nach Györy würde in der lichtgelben, $Fe(CN)_6''''$ enthaltenden Lösung undeutlich sein. Durch einen Zusatz von Zinksalzen entsteht jedoch weisses unlösliches Kaliumzinkferrocyanid, das gegen $KBrO_3$ unempfindlich ist und damit auch eine farblose Lösung, in welcher die Titration nach Györy leicht gelingt.

Analysenvorschrift.

Zu der zu untersuchenden Ferricyankaliumlösung lässt man einen gemessenen Überschuss von Antimontrichloridlösung zufliessen, setzt konzentrierte Salzsäure zu, wobei die Flüssigkeit sich braunrot färbt, und erwärmt schwach unter fortwährendem Umrühren, bis die Flüssigkeit nahezu farblos wird. Sollte die Entfärbung schwer vor sich gehen, so ist noch etwas konzentrierte Salzsäure zuzusetzen. Nach Abkühlen der Flüssigkeit (Eintauchen in kaltes Wasser) wird zur Bindung des gebildeten Ferrocyankaliums ein Überschuss einer konzentrierten, eisenfreien Zinksulfatlösung zugesetzt, wodurch weisses Kaliumzinkferrocyanid ausfällt. Nach Zugabe von etwas Methylorange bis zur schwachen Rosafärbung der Flüssigkeit wird das überschüssige Antimontrichlorid mit Kaliumbromat zurücktitriert.

Tabelle 6.

1 *cm* $SbCl_3$ enthält nach Györy 0,01272 *g* $SbCl_3$, entsprechend 0,03696 *g* $K_3Fe(CN)_6$.

ccm $K_3Fe(CN)_6$	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$	umger. auf 10 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$	Gehalt an K_3FeCN_6 in *g*	umger. auf 10 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$	Gehalt an $K_3Fe(CN)_6$ in 10 *ccm* nach Mohr	Differenz in *g*
10	1,69	1,69	0,06247	0,06247	0,06244	+ 0,00003
15	2,53	1,68	0,09352	0,06235	0,06244	— 0,00009
20	3,38	1,69	0,12493	0,06246	0,06244	+ 0,00002
25	4,20	1,68	0,15526	0,06211	0,06244	— 0,00033
30	5,08	1,69	0,18778	0,06259	0,06244	+ 0,00015

Tabelle 7.

1 *ccm* enthält nach Györy 0,01193 *g* $SbCl_3$, entsprechend 0,03468 *g* $K_3Fe(CN)_6$.

ccm $K_3Fe(CN)_6$	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$	umger. auf 10 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$	Gehalt an K_3FeCN_6 in *g*	umger. auf 10 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$	Gehalt an $K_3Fe(CN)_6$ in *g* in 10 *ccm* nach Mohr	Differenz in *g*
10	2,91	2,91	0,10090	0,10090	0,10070	+ 0,00020
15	4,36	2,91	0,15122	0,10081	0,10070	+ 0,00011
20	5,80	2,90	0,20117	0,10050	0,10070	− 0,00020
25	7,26	2,90	0,25181	0,10072	0,10070	+ 0,00002
30	8,69	2,90	0,30140	0,10047	0,10070	− 0,00023

Tabelle 8.

$SbCl_3$-Lösung wie Tabelle 7.

ccm $K_3Fe(CN)_6$	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$	umger. auf 10 *ccm* $K_3Fe(CN_6)$	Gehalt an $K_3Fe(CN)_6$ in *g*	umger. auf 10 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$	Gehalt an $K_3Fe(CN)_6$ in *g* in 10 *ccm* nach Mohr	Differenz in *g*
5	3,41	6,82	0,11827	0,23654	0,23652	+ 0,00002
10	6,83	6,83	0,23689	0,23689	0,23652	+ 0,00037
15	10,24	6,83	0,35516	0,23675	0,23652	+ 0,00027
20	13,64	6,82	0,47308	0,23654	0,23652	+ 0,00002
25	17,04	6,82	0,59102	0,23641	0,23652	− 0,00011
30	20,44	6,81	0,70894	0,23631	0,23652	− 0,00021

III. Die Bestimmung von Ferrocyaniden.

Es war naheliegend, die vorstehend beschriebene Methode auch auf Ferrocyanide auszudehnen, um so mehr als mit Ausnahme der Methode von W. Mecklenburg[1]) eine exakte und dabei schnell durchführbare Titration von Ferrocyaniden derzeit fehlt.

Die Oxydation des $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe(CN)_6'''$ gelingt leicht in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$. Da sich ein Überschuss an $KMnO_4$ mittels Oxalsäure leicht entfernen lässt, etwa anwesende Oxalsäure aber weder Ferricyanid reduziert, noch die Sb-Rücktitration mittels $KBrO_3$ beeinträchtigt, so liess sich folgende Analysenvorschrift ausarbeiten:

Analysenvorschrift.

Eine gemessene Menge gelber Blutlaugensalzlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) angesäuert und mit überschüssigem Kalium-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **67**, 322 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 381 (1911).

permanganat zu Ferricyankalium oxydiert. Durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten Oxalsäurelösung unter Umschütteln wird das überschüssige Permanganat schon in der Kälte zerstört. Das rote Blutlaugensalz wird dann, wie bereits angegeben, mit Antimontrichlorid bestimmt.

Berechnung.

$2\,K_4Fe(CN)_6$, ... $2\,K_3Fe(CN)_6$, ... $1\,SbCl_3$,

$736{,}6\,g$ $K_4Fe(CN)_6$, entsprechen $226{,}58\,g$ $SbCl_3$.

Die zu titrierende $K_4Fe(CN)_6$-Lösung soll nicht mehr als $25\,g$ $K_4Fe(CN)_6$ im Liter enthalten, da bei stärkeren Lösungen störende Nebenreaktionen eintreten, die zur Bildung unlöslicher Manganferri- und Ferrocyanide führen können.

Beleganalysen.

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate der Bestimmung von gelbem Blutlaugensalz nach der neuen Methode denen nach dem jodometrischen Verfahren von Mecklenburg gegenübergestellt.

1 *ccm* $SbCl_3$, enth. nach Györy 0,01193 *g* $SbCl_3$, entsprechend 0,03880 *g* $K_4Fe(CN)_6$.

Tabelle 9.

ccm $K_4Fe(CN)_6$	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$		Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ in *g*		Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ in *g* in 10 *ccm* nach Mecklenburg	Differenz in *g*
		umger. auf 10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$		umger. auf 10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$		
10	2,70	2,70	0,10476	0,10476	0,10442	+ 0,00034
15	4,04	2,69	0,15676	0,10451	0,10442	+ 0,00009
20	5,37	2,68	0,20837	0,10419	0,10442	— 0,00023
25	6,73	2,69	0,26114	0,10445	0,10442	+ 0,00003
30	8,07	2,69	0,31314	0,10438	0,10442	— 0,00004

Tabelle 10.

ccm $K_4Fe(CN)_6$	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$		Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ in *g*		Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ in *g* in 10 *ccm* nach Mecklenburg	Differenz in *g*
		umger. auf 10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$		umger. auf 10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$		
10	4,34	4,34	0,16840	0,16840	0,16836	+ 0,00004
15	6,50	4,33	0,25222	0,16814	0,16836	— 0,00023
20	8,67	4,33	0,33642	0,16821	0,16836	— 0,00015
25	10,85	4,34	0,42101	0,16840	0,16836	+ 0,00004
30	13,00	4,33	0,50444	0,16815	0,16836	— 0,00021

Tabelle 11.

ccm $K_4Fe(CN)_6$	Verbraucht *ccm* $SbCl_3$	umger. auf 10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$	Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ in *g*	umger. auf 10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$	Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ in *g* in 10 *ccm* nach Mecklenburg	Differenz in *g*
5	3,02	6,04	0,11718	0,23436	0,23462	− 0,00026
10	6,05	6,05	0,23474	0,23474	0,23462	+ 0,00018
15	9,07	6,04	0,35192	0,23461	0,23462	0,00000
20	12,09	6,05	0,46913	0,23457	0,23462	− 0,00005
25	15,11	6,04	0,58627	0,23441	0,23462	− 0,00010

Durch eine sinngemäße Anwendung der hier beschriebenen Methoden dürften sich zweifellos auch Ferro- und Ferricyanide nebeneinander bestimmen lassen.

Die Titerstellung des Permanganats mit verschiedenen Ursubstanzen.

Von

J. M. Kolthoff.

Obgleich Natriumoxalat oder Oxalsäure die am meisten verwendeten Substanzen zur Titerstellung von Permanganat sind, ist es doch von Interesse, ihren Wirkungswert mit dem anderer Urstoffe zu vergleichen. Wir haben gesehen [1]), dass nur unter bestimmten Verhältnissen die Oxalsäuretitration ein Resultat liefert, das in guter Übereinstimmung steht mit dem nach der jodometrischen Titrierung erhaltenen Wert. Die früheren Ableitungen waren also darauf gegründet, dass die jodometrische Titration ganz zuverlässige Resultate liefert.

1. Mohrsches Salz als Ursubstanz.

Von den verschiedenen Eisenzubereitungen wird Mohrsches Salz am meisten als Ursubstanz verwendet. Aus den Literaturangaben [2]) ergibt sich, dass man bei Verwendung von Klavierdraht oder Elektrolyteisen keine Sicherheit hat, dass der Gehalt genau 100 % ist. Aber

[1]) Vergl. meine Abhandlung in dieser Ztschrft. **64**, 185 (1924).

[2]) Vergl. besonders A. Skrabal, diese Ztschrft. **42**, 359 (1903); A. Classen, ebenda **42**, 516 (1903); **43**, 97 (1904); H. Thiele und H. Deckert, Ztschrft. f. angew. Chem. **14**, 1233 (1901); vergl. diese Ztschrft. **42**, 174 (1903). H. Verwer, Chem. Ztg. **25**, 792 (1901); G. Lunge, Ztschrft. f. angew. Chem. **17**, 265 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 156 (1905); F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. **2**, 77 (1907); H. Kinder, Chem. Ztg. **31**, 69 (1907); vergl. diese Ztschrft. **46**, 792 (1907).