

Zur maßanalytischen Bestimmung von Ferrieisen mit Permanganat. nach Reduktion mit Zink.

Von

Erich Müller und **Gustav Wegelin.**

In verschiedenen Lehrbüchern der analytischen Chemie¹⁾ wird bei der Reduktion von Ferrieisen mit Zink, zwecks Titration mit Permanganat, empfohlen, das Zink mit Platin in Berührung zu bringen und dadurch die Reduktion zu beschleunigen.

Die Richtigkeit dieser Angabe schien uns aus theoretischen Gründen zweifelhaft und der Prüfung wert. Gelegentlich derselben fühlten wir uns veranlasst, die günstigsten Bedingungen bezüglich der Geschwindigkeit und des Nutzeffektes bei der Reduktion von Ferrisalzlösungen mit Zink ausfindig zu machen. Die Resultate sollen hier mitgeteilt werden.

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zweier fester Körper mit einer Lösung ist nur dann genau, wenn die Oberflächen gleich sind und für ein gleichmäßiges Rühren gesorgt wird. Beides ist bei unsern Versuchen nicht streng der Fall, die Resultate besitzen daher nur praktische Bedeutung. Von reinem Zink geht zum Beispiel in Berührung mit einer sauren Ferrisalzlösung weit mehr in Lösung als von amalgamiertem, wodurch die Oberflächen, selbst wenn sie zu Anfang gleich gewählt wurden, sich während der Reduktion in nicht übereinstimmender Weise ändern, und auch (zufolge der Verschiedenheit in der Stärke der Wasserstoffentwicklung) eine sehr ungleiche Mischung der Lösung herbeigeführt wird. Der erste Umstand spielt bei den kurz andauernden Versuchen eine zu vernachlässigende Rolle, der letztere wurde dadurch möglichst unschädlich gemacht, dass während der einzelnen Versuche ein kräftiger Strom Kohlensäure durch die zu reduzierende Lösung geleitet wurde.

Sämtliche Versuche wurden in einem weiten Reagensglas ausgeführt, welches sich in einem siedenden Wasserbad befand. Der Zutritt der Luft wurde dadurch verhindert, dass das Zuleitungsrohr für die Kohlensäure an einer Stelle zu einer Kugel ausgeblasen war, welche auf dem oberen Rand des Reagensglases auflag. In allen Fällen, in welchen nur aliquote Teile der Lösung zur Titration gelangten, wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt.

Die Resultate sind in folgender Übersicht 1 zusammengestellt.

¹⁾ Mohr, Titrieranalyse 6. Aufl., S. 218; Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Band I, S. 287; Classen, quant. Analyse, 3. Aufl., S. 92.

Übersicht I.

Lösung: je 100 *ccm* zirka n_{10} -Eisenaalun¹⁾, schwach mit H_2SO_4 angesäuert.

Zinkstab: Länge 5 *cm*, Durchmesser 0,6 *cm*.

Zur Titration gelangten stets nach $\frac{1}{4}$ -stündiger Einwirkung 10 *ccm*, die heiss eingenommen wurden. Wäre alles Fe^{III} reduziert worden, so hätten diese 18,63 *ccm* n_{20} -Permanganat verbraucht.

Vers. No.	Reduktor	Zu 100 <i>ccm</i> zugesetzt <i>ccm</i> H_2SO_4 konzentrierte	Nach $\frac{1}{4}$ Std. in Lösung gegangen <i>g</i> Zink ²⁾	Verbrauch an n_{20} -Permanganat pro 10 <i>ccm</i>	A. Geschwindigkeit: $\frac{0}{100} Fe^{III}$ reduziert	B. Nutzefekt: $\frac{0}{100}$ Zink zur Reduktion verwandt	A + B	Leistung	Rhodanreaktion
1.	Zink	5	2,82	15,48	83,1	9,4	46,2	ziemlich stark	
2.	Zink mit Platindraht	5	3,25	15,47	83,0	8,18	45,6	dito	
3.	" H_2PtCl_6 1 <i>ccm</i>	5	2,59	15,05	80,0	10,02	45,0	gering	
4.	" 2 mol. $CuSO_4$ 1 <i>ccm</i>	5	4,19	17,25	92,3	7,07	49,7	stark	
5.	" 10 Prozent. $AgNO_3$ 1 <i>ccm</i>	5	2,76	17,60	94,2	11,0	52,6	schwach	
6.	Zink amalgamiert	5	0,15	7,76	41,6	88,8	65,2		
7.	"	15	0,16	6,36	34,1	74,8	54,4		
8.	"	15	0,15	6,66	35,6	83,5	59,6		
9.	Zink amalgam. + 10 Trpf. $CuSO_4$ (2 mol.)	5	0,17	9,44	50,7	95,3	73,0		
10.	" + 1 <i>ccm</i>	5	0,24	12,12	65,0	86,8	75,9		
11.	" + 10 Trpf. $AgNO_3$ (10 Proz.)	5	0,15	8,55	45,8	97,9	71,8	kaum merklich	
12.	" + 1 <i>ccm</i>	5	0,28	12,52	67,6	76,8	72,2		
13.	" + Zinn	5	0,37	7,55	40,6	35,0	37,8		
14.	" + "	5	0,18	8,35	44,7	79,7	62,2		
15.	" + 1 <i>ccm</i> $PdCl_2$ (2 Prozent.)	5	0,14	6,86	36,8	84,1	60,4		

1) Bei Verwendung von Chloridlösungen ändern sich die Resultate nur wenig.

2) Aus dem Gewichtsverlust des Metalls berechnet.

Das verwendete Zink war chemisch rein. Nach jedem beendigten Versuch wurde die Oberfläche desselben nach sorgfältigem Waschen mit einem Glasscherben abgeschabt, die abgeschabte Masse in Schwefelsäure gelöst und auf Eisen untersucht (siehe unter Rhodanreaktion). Die Leistung wäre 100, wenn in der $\frac{1}{4}$ Stunde, welche der Versuch dauerte, sämtliches dreiwertige Eisen ohne Wasserstoffentwicklung reduziert worden wäre.

Die Amalgamation des Zinkes geschah mit metallischem Quecksilber.

Aus der Übersicht geht hervor, dass, wenigstens unter unseren Versuchsbedingungen, die Berührung des Zinkes mit Platin die Geschwindigkeit der Reduktion und die Ausnutzung des Reduktors nur verhältnismässig wenig ändert. Wenn die letztere mit und ohne Platin (Versuche 1—3) etwa 10 % betrug, so sind zirka 90 % des Zinkes unter Wasserstoffentwicklung nutzlos in Lösung gegangen.

Es ist überraschend, dass der Umfang der Wasserstoffentwicklung beim reinen Zink derselbe ist wie in dem Falle, in welchem es mit Platin in Berührung ist. Die hohe Temperatur, wir arbeiten bei 100° C., ist hierfür nicht verantwortlich zu machen, denn das reine Zink entwickelt mit reiner Schwefelsäure von der Konzentration, wie sie bei unsern Versuchen herrschte, bei 100° C. nur träge Wasserstoff. Erst wenn in der Schwefelsäure Eisensalz gelöst wird, tritt kräftige Gasentwicklung auf. Es kann dies nur dem Umstand zugeschrieben werden, dass sich metallisches Eisen auf dem Zink abscheidet, an dem ja bekanntlich die Wasserstoffentwicklung besonders leicht stattfindet. In der Tat konnten wir auch stets Eisen auf dem Zink nachweisen. Auf dem amalgamierten Zink blieb die Abscheidung von Eisen aus — kaum merkliche Rhodanreaktion — an ihm fand auch eine sehr geringe Wasserstoffentwicklung statt. Besteht somit auch zweifelsohne ein Zusammenhang zwischen Wasserstoffentwicklung und Eisenabscheidung, so ist doch nicht recht erklärlich, warum am amalgamierten Zink kein Eisen abgeschieden wird.

Kupfer und Silber beschleunigen die Reduktion, ersteres drückt aber den Nutzeffekt etwas herab, letzteres ein wenig hinauf.

Die Amalgamation steigert — wegen der verminderten Wasserstoffentwicklung — die Ausnutzung des Reduktors ganz bedeutend, drückt indessen die Geschwindigkeit herab, doch so, dass die Leistung eine grössere ist als bei reinem Zink. Kupfer und Silber erhöhen hier

die Leistung ganz beträchtlich, und zwar wirken sie in jedem Fall beschleunigend, während sie nur dann die Nutzung des Zinkes vergrößern, wenn sie in sehr geringer Menge vorhanden sind.

Man könnte auf Grund dieser Versuche geneigt sein, dem reinen Zink vor dem amalgamierten den Vorzug zu geben, weil für die Zwecke der Analyse die Geschwindigkeit ein maßgeblicher Faktor ist. Man wird aber — sofern man genaue Resultate anstrebt — nicht vergessen dürfen, dass sich an reinem Zink Eisen abscheidet, eine Gefahr, die um so eher vorhanden ist, als nicht amalgamiertes Zink unter reichlicher Wasserstoffentwicklung reduziert und dadurch Säure vernichtet, welche, wenn sie im Überschuss vorhanden ist, einer Abscheidung von Eisen entgegenwirkt.

Will man diese Fehlerquellen vermeiden, so muss man, wie auch in den meisten Lehrbüchern vorgeschrieben wird, die reduzierte Lösung so lange auf das Zink wirken lassen, bis letzteres vollständig gelöst ist¹⁾, was aber wieder Zeit erfordert.

Dies hat man beim amalgamierten Zink nicht nötig, weil — wie erwähnt — an ihm Abscheidung von Eisen nicht stattfindet, und man kann infolgedessen hier die Geschwindigkeit leicht durch Vergrößerung der Zink-Oberfläche²⁾ ausserordentlich steigern, wie das zum Beispiel in dem Reduktor von Blair³⁾ geschieht.

Die beschleunigende Wirkung, welche Kupfer und Silber auf die Reduktion durch Zinkamalgame ausüben (Versuche 9—12), ist offenbar darauf zurückzuführen, dass diese Metalle selbst mit beträchtlicher Geschwindigkeit Fe^{III} reduzieren und danach wieder durch das Zink ausgefällt werden u. s. f.

In der Tat zeigen dies die Versuche der Übersicht 2. Bei diesen wurde die Eisenlösung mit Silber-, respektive Kupferstäben behandelt, deren Oberfläche den bisher verwendeten, so gut zugänglich, gleich gemacht wurde.

1) Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl., Band 1, S. 287; Mitscherlich, diese Zeitschrift 2, 72.

2) Mohr, Titrimethoden 6. Aufl., S. 218.

3) Blair, Chem. Unters. d. Eisens übers. v. Rump, S. 164.

Übersicht 2.

Versuche, wie bei Übersicht 1 angegeben, ausgeführt.

Vers. No.	Reduktor	Zu 100 <i>ccm</i> Lösung zugesetzt <i>ccm</i> konzentrierte H_2SO_4	Nach $\frac{1}{4}$ Std. in Lösung gegangen <i>g</i> Reduktor	Verbrauch an $\frac{n}{200}$ Permanganat pro 100 <i>ccm</i>	A. Geschwindigkeit $\%$ Fe^{III} reduziert	B. Nutzung $\%$ Metall zur Reduktion verwandt	$\frac{A+B}{2}$ Leistung
1.	Zink	5	2,82	15,48	88,1	9,4	46,2
6.	Zinkamalgam	5	0,15	7,76	41,6	88,8	65,2
16.	Kupfer	5	0,268	16,00	85,9	99,0 ¹⁾	92,5
17.	Silber	5	0,733	12,67	68,0	98,1 ¹⁾	83,1

¹⁾ Die Nutzung des Reduktors sollte, da hier keine Wasserstoffentwicklung auftritt, 100 sein. Wenn dies nicht zutrifft, so kommt das teils daher, dass die zur Titration benutzten 10 *ccm* der heißen Lösung entnommen wurden, teils — wenigstens beim Silber — daher, dass sich während der bis zur Titration eintretenden Abkühlung Silber unter Rückbildung von Fe^{III} aus der Lösung wieder abschied.

Die Übersicht zeigt, dass die Leistung des Kupfers und Silbers diejenige des Zinks und Zinkamalgams weit übertrifft. Es könnten daher diese Metalle zur Reduktion sehr geeignet scheinen.

Indessen verläuft beim Silber die Reaktion



wie schon bekannt, nicht zu Ende. Sie führt vielmehr zu einem Gleichgewicht, welches ausserordentlich stark von der Temperatur beeinflusst wird.

Wenn man eine nicht zu verdünnte, saure Ferrisalzlösung mit metallischem Silber einige Zeit zum Sieden erhitzt, so entsteht Fe^{++} , beim Erkalten scheiden sich grosse Mengen metallisches Silber aus der Lösung in Kristallen ab, während gleichzeitig Fe^{+++} zurückgebildet wird. Das Silber wird dadurch zur Reduktion zwecks Bestimmung von Eisen ungeeignet.

Kupfer vermag dagegen eine Ferrisalzlösung vollständig zu reduzieren und ist erst neuerdings wieder hierzu an Stelle des Zinks vorgeschlagen worden¹⁾. Die von uns angestellten Versuche zeigen jedoch, dass diese Methode nicht genau ist.

Je 25 *ccm* Eisenalaunlösung wurden unter Zusatz von 5 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und 60 *ccm* Wasser bei 100° C. bis zum Verschwinden der Rhodanreaktion reduziert.

Vers. No.	Reduktor	Verbrauch <i>ccm</i> $\frac{n}{20}$ -Permanganat	Mittel
18	amalgamiertes Zink	50,29	50,26
19	«	50,24	
20	«	50,25	
21	reines Kupfer käuflich	51,34	
22	«	53,84	
23	«	53,44	
24	«	elektr. 50,79	
25	«	50,94	
26	«	51,49	
27	«	50,79	

Man sieht, dass die Resultate mit Kupfer zu hoch und ausserdem ganz unregelmässig ausfallen. Der Grund dafür liegt nicht daran, dass das in Lösung gegangene Cuprisalz die Titration mit Permanganat be-

¹⁾ W. Colet-Birch, Chem. News **99**, 273; Chem. Zentralblatt 1909, II, S. 1009.

einflusst; denn eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter einer gegebenen Ferrosalzlösung verbrauchte mit und ohne Kupfersulfatzusatz praktisch dieselbe Menge Permanganat. Vielmehr reagiert dasselbe mit dem Kupfer unter Bildung von Cuprosalz nach:



welch' letzteres gleich dem Ferrosalz ebenfalls Permanganat verbraucht. So lange noch Ferrisalz in Lösung ist, findet, wie wir uns überzeugten, eine Cuprosalzbildung nicht statt, erst wenn alles Ferrisalz reduziert ist, tritt dieselbe in Erscheinung, genau so, wie wenn man eine eisenfreie Kupfersulfatlösung, welche an sich kein Permanganat verbraucht, mit chemisch reinem Kupfer eine Zeitlang erwärmt.

Versuch Nr. 28.

Lösung: 1 g $\text{CuSO}_4 + 90 \text{ ccm H}_2\text{O} + 5 \text{ ccm H}_2\text{SO}_4$ (konzentriert), behandelt mit einer Winkler'schen Drahtnetzelektrode, auf welcher elektrolytisch Kupfer aus Kupfersulfatlösung niedergeschlagen war, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei 100°C . Nach Entfernung des Kupfers je 30 ccm titriert.

1. 30 ccm abpipettiert verbrauchten . . . 0,40 ccm $\frac{n}{20}$ -Permanganat.
2. 30 « « mit Zink behandelt 0,08 « «
3. Rest von etwa 36 ccm verbrauchte . . . 1,80 « «

Der geringe noch verbleibende Verbrauch der Lösung von Permanganat nach der Behandlung mit Zink beruht möglicherweise darauf, dass beim Abkühlen gebildetes Cuprosalz nach



wieder zerfällt. Das dabei abgeschiedene, fein suspendierte Kupfer wird natürlich durch Zink nicht entfernt, verbraucht aber Permanganat.

Der grosse Unterschied zwischen 1) und 3) rührt daher, dass bei 1 durch Luftzutritt das Cuprosalz zum grössten Teil wieder oxydiert war. Welchen Einfluss der Zutritt von Luft auf die Ergebnisse ausüben kann, mag noch folgender Versuch zeigen.

Zwei weite Reagensgläser wurden mit obiger Lösung beschickt und mit je einer verkupferten Netzelektrode in gleicher Weise $\frac{1}{4}$ Stunde bei 100° behandelt. Nach Entfernung der Elektroden wurde die Lösung in dem einen Reagensglase sofort mit Permanganat titriert und verbrauchte 7,5 ccm davon, während die im anderen Reagensglas, nach 2 Minuten andauerndem Schütteln, nur 0,5 ccm benötigte.

1) F. Foerster, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 14, 100.

Aus alledem folgt, dass die Reduktion mit Kupfer ungenau sein muss. Da indessen durch Zink nach obigem Versuch der durch Behandeln mit Kupfer bewirkte Permanganatverbrauch auf einen sehr geringen Betrag herabgedrückt wird, so kann man bei der Anwendung von amalgamiertem Zink zur Reduktion von Ferrisalzlösungen ohne Gefahr für die Genauigkeit der Eisenbestimmung zweckmäßig einige Tropfen einer molaren CuSO_4 -Lösung zusetzen, um die Reduktion zu beschleunigen, weil ja hier das Zink gar kein Cu aufkommen lässt.

Wegen der Cuprosalzbildung kann auch die Fuchs'sche Methode¹⁾ nicht fehlerfrei sein, die darin besteht, aus dem Gewichtsverlust des Kupfers bei dessen Einwirkung auf Ferrisalzlösung den Eisengehalt zu ermitteln. Dagegen dürfte sich gegen die analytische Bestimmung des Kupfers durch Lösen desselben in überschüssiger Ferrisalzlösung und Titration des gebildeten Ferrosalzes mit Permanganat²⁾ kein Einwand erheben, da hier beim Vorhandensein eines Überschusses von Ferrisalz Cuprosalz nicht messbar auftreten kann.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Reduktion von Ferrisalzlösungen mit reinem Zink verläuft bei 100°C . zwar ziemlich schnell, aber unter schlechter Ausnutzung des Reduktors (zirka 10 %). Für die Zwecke der Analyse ist es zur Erlangung genauer Resultate nötig, nach beendeter Reduktion sämtliches Zink in Lösung zu bringen, da sich auf letzterem stets Eisen abscheidet.

2. Es bietet keinen Vorteil, das Zink mit Platin in Berührung zu bringen.

3. Die Verwendung von amalgamiertem Zink statt nicht amalgamiertem bietet folgende Vorteile:

Man braucht nur so lange das Metall einwirken zu lassen, bis sämtliches Eisen reduziert ist — also nicht alles Metall in Lösung zu bringen (was übrigens schwierig sein würde).

Die Ausnutzung des Reduktors ist eine 8—9 mal so grosse; da infolgedessen wenig Zink in Lösung geht, so ist die Gefahr, dass kleine Mengen Eisen, welche als Verunreinigung in demselben enthalten sein können, Fehler verursachen, eine geringere.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie **17**, 160; Löwe und König, ebenda **72**, 28 und 36.

²⁾ Mohr, Titriermethoden 6. Aufl., S. 231.

Die Geschwindigkeit der Reduktion ist bei gleicher Oberfläche des Reduktors zwar geringer als bei reinem Zink; man kann dieselbe aber vergrößern durch Vergrößerung der Oberfläche, ohne dass die in Lösung gehende Menge wesentlich steigt, oder indem man etwas Kupfersulfat zusetzt.

Will man nicht mit dem Blair'schen Reduktor arbeiten, was sich nur bei fortlaufenden Eisenanalysen empfiehlt, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

100 *ccm* der Ferrisalzlösung (oder eine geringere Anzahl Kubikzentimeter zu 100 verdünnt) werden mit 5 *ccm* H_2SO_4 und 5—10 Tropfen molarer $CuSO_4$ -Lösung versetzt. Nach Zugabe von 3—4 Stangen amalgamiertem Zink (Länge 5 *cm* Durchmesser zirka 0,6 *cm*) wird unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf 100° C. erhitzt. Nach etwa 2 Stunden ist die Reduktion beendet. Natürlich braucht das Kupfersulfat nur bei der ersten Bestimmung zugesetzt zu werden.

Stuttgart, März 1911.

Über Silberfluorid und Silbersubfluorid.

Von

L. Vanino und **Paula Sachs**.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

A. Über Silberfluorid.

Gay-Lussac und Thénard waren die ersten, welche Silberfluorid darstellten, indem sie Silberoxyd oder Silberkarbonat mit wässriger Flusssäure eindampften. Später beschäftigten sich mit der Darstellung Fremy¹⁾, Pfaundler²⁾, Gore³⁾ und endlich Moissan⁴⁾.

Über das Aussehen von Silberfluorid finden wir in der Literatur die widersprechendsten Angaben. Nach Berzelius⁵⁾ bildet Fluorsilber

1) Jahres-Berichte 1856, S. 305.

2) Ber. der Wiener Akademie (2) 46, 259; Jahres-Berichte 1862, S. 86.

3) Jahres-Berichte 1870, S. 375.

4) Bull. de la soc. chim. (3) 5, 456.

5) Poggendorff's Annalen 1, 35 (1824).