

Über die Berlinerblau- und Turnbolls-Blau-Reaktionen.

Von

L. Szebellédy.

Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.

[Eingegangen am 23. Juni 1928.]

Zur Erkennung der Ferri-Ionen dient, unter anderen, die Berlinerblau- zur Erkennung der Ferro-Ionen die Turnbolls-Blau-Reaktion. 5 *ccm* der auf Ferri-Ionen zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen einer n-Ferrocyankalium-Lösung, 5 *ccm* der auf Ferro-Ionen zu untersuchenden mit einem Tropfen einer n-Ferricyankalium-Lösung versetzt. In beiden Fällen entsteht die bekannte blaue Färbung, bezw. der blaue Niederschlag.

Diese Reaktionen werden nach meiner Beobachtung, durch Gegenwart von Ammonfluorid stark beeinflusst, sogar verhindert. Durch die Ergebnisse meiner hier beschriebenen Versuche lässt sich ein Bild von dieser Wirkung gewinnen. Einerseits wurde eine wässrige 0,02 n-Lösung von Ferrichlorid, andererseits eine mit 0,01 n-Schwefelsäure bereitete 0,02 n-Lösung von Ferrosulfat mit allmählich zunehmenden Mengen von Ammonfluorid versetzt.

Wurden 5 *ccm* der auf Ferri-Eisen zu untersuchenden 0,02 n-Ferrichlorid-Lösung in Gegenwart von Ammonfluorid mit einem Tropfen n-Ferrocyankalium-Lösung versetzt, so ergaben sich folgende Farbenreaktionen:

Zugefügte Menge Ammonfluorid:	Beobachtete Reaktion:
0 <i>cg</i>	dunkelblauer Niederschlag
1 „	dunkelblauer Niederschlag
5 „	dunkelviolettblauer Niederschlag
10 „	violetter Niederschlag
20 „	hell rötlichvioletter Niederschlag
30 „	hellrosa Niederschlag
40 „	sehr schwach gelblichrosa Niederschlag
50 „	weisser Niederschlag.

5 *ccm* der auf Ferro-Eisen zu untersuchenden 0,02 n-Ferrosulfat-Lösung in Gegenwart von Ammonfluorid mit einem Tropfen n-Ferricyankalium-Lösung versetzt, ergaben sich folgende Farbenreaktionen:

Zugefügte Menge Ammonfluorid:	Beobachtete Reaktion:
0 <i>cg</i>	dunkelblauer Niederschlag
1 „	blauer Niederschlag
2 „	hellblauer Niederschlag
4 „	graublauer Niederschlag
6 „	hell fleischfarbener Niederschlag
8 „	gelber Niederschlag
10 „	hellgelber Niederschlag
20 „	schwach hellgelber Niederschlag
30 „	weisser Niederschlag.

Meine Versuche zeigen, dass bei Anwendung von 5 *ccm* Lösung 0,02 n-Konzentration, bei der Berlinerblau-Reaktion 30 *cg*, bei der Turnbulls-Blau-Reaktion aber schon 6 *cg* Ammonfluorid zur Verhinderung des Entstehens des charakteristischen, bläulichen Farbentons genügen. Die Turnbulls-Blau-Reaktion wird also etwa 5-mal so stark durch die Gegenwart von Ammonfluorid beeinflusst, als die Berlinerblau-Reaktion.

Ersetzen wir das Ammonfluorid durch Ammonchlorid, so gehen beide Reaktionen ungehindert vor sich. Die beobachtete Wirkung ist also nicht dem Ammonium-, sondern dem Fluor-Ion zuzuschreiben.

Bei meinen weiteren Versuchen habe ich Proben von 0,02 n-Ferri-chlorid-Lösung (je 5 *ccm*) zuerst mit einem Tropfen n-Ferrocyan-kalium-Lösung versetzt und erst nach Bildung des blauen Nieder-schlages allmählich zunehmende Mengen von Ammonfluorid hinzugefügt. Der dunkelblaue Niederschlag änderte sich nicht. Erst bei Anwendung von 50 *cg* Ammonfluorid war eine Schwächung der blauen Farbe nach einer Viertelstunde bemerkbar, welche sich nach einer Stunde in Graublau verändert hatte. Die Veränderung wird durch Erhitzen etwas beschleunigt.

In der folgenden Versuchsreihe habe ich Proben von 0,02 n-Ferro-sulfat-Lösung (je 5 *ccm*) zuerst mit einem Tropfen n-Ferri-cyan-kalium-Lösung versetzt und erst nach Bildung des blauen Niederschlages allmählich zunehmende Mengen von Ammonfluorid hinzugefügt. Der dunkelblaue Niederschlag veränderte sich sofort, und zwar nahm er diejenige Farbe an, mit welcher er gebildet wurde in dem Falle, wenn die gleiche Menge von Ammonfluorid bei Hinzufügung des Reagenses schon in der Lösung war.

Die Berlinerblau- und Turnbulls-Blau-Niederschläge sind auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens unterscheidbar. Versetzt man die den blauen Niederschlag enthaltende Lösung, die jedoch keinen Ferricyankaliumüberschuss enthält, mit einer genügenden Menge von Ammonfluorid, so wird nämlich das Turnbulls-Blau weiss, das Berlinerblau dagegen bleibt unverändert.

Wird eine Ferro-Eisen enthaltende Lösung mit viel Ferricyankalium versetzt, so beeinflusst Ammonfluorid die Farbe des Niederschlages auch nicht. Wird die Ferro-, oder Ferri-Eisen enthaltende Lösung vor Hinzufügung des Reagenses mit einer genügenden Menge Säure versetzt, so vermindert sich der reaktionshindernde Einfluss erheblich.

Nachweis von Kupfer neben Eisen.

Von

L. Szebellédy.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.

[Eingegangen am 23. Juni 1928].

Nach A. Wagner¹⁾ kann man in einer mit Ferrocyankalium versetzten, Kupfer und Eisen enthaltenden Lösung nur die Reaktion des Eisens beobachten. Zwar verhindert die Gegenwart schon einer ganz geringen Menge Eisens die Kupferreaktion mit Ferrocyankaliumlösung, doch wird die Reaktion nach Entfernung des Eisens mittels Ammoniaks ausführbar.

In der vorhergehenden Arbeit²⁾ habe ich nachgewiesen, dass die Berlinerblau- und Turnbulls-Blau-Reaktionen durch die Gegenwart genügender Mengen Ammonfluorid verhindert werden. Der Gedanke war naheliegend, dass, falls das Ammonfluorid die Kupferreaktion nicht verhindert, das Kupfer bei Gegenwart dieses Salzes neben Eisen unmittelbar nachweisbar sei.

Zuerst habe ich, zwecks Vergleichung, die Empfindlichkeit des Kupfernachweises in wässriger Kupfersulfatlösung mit und ohne Anwendung von Ammonfluorid bestimmt. In einem Reagensglas versetzte ich 5 *ccm* Kupfersulfatlösung mit 10 Tropfen einer 1%igen Ferrocyankaliumlösung.

¹⁾ Diese Ztschrift. 20, 349 (1881). — ²⁾ Diese Ztschrift. 75, 165 (1928).