

CCA-254

542.924:546.726:545.82

Die Anwendung der totalen Dekomposition des Kalium-hexacyanoferrats(II) in der quantitativen Analyse. IV.* Photometrische Bestimmung von Mikromengen von Hexacyanoferrat(II), Hexacyanoferrat(III) und Aquopentacyanoferrat(II)-Ionen

V. Karas-Gašparec und T. Pinter

Institut für Chemie der Medizinischen Fakultät, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 25. Januar 1962.

Durch die totale Zersetzung des K-Hexacyanoferrats(II), K-Hexacyanoferrats(III) und des Aquopentacyanoferrats(II) in saurem Medium und in Anwesenheit von Mikromengen von Quecksilber(II)-Ionen als Katalysatoren, konnten diese Stoffe photometrisch als $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ -Komplex quantitativ erfasst werden. Mit den entwickelten Methoden können die erwähnten Stoffe in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ M/l der gesamten Reaktionsmischung bestimmt werden.

EINLEITUNG

Die Komplexen Eisencyanide Hexacyanoferrat(II), Hexacyanoferrat(III) und Aquopentacyanoferrat(II) sind wichtige Reagentien zur qualitativen und quantitativen Mikro- und Makroanalyse, sowohl anorganischer als auch organischer Stoffe. Hexacyanoferrat(II) und Hexacyanoferrat(III) dienen bekanntlich zu recht verschiedenen Nachweisen und Bestimmungen, während Aquopentacyanoferrat(II) zum Nachweis des Thioharnstoffes, sowie der ungesättigten Aldehyde, aromatischen Amine, des Hydrazins und der Nitroverbindungen verwendet wird^{1,2}. Es gibt jedoch, ungeachtet der zahlreichen volumetrischen, gravimetrischen, elektrochemischen und komplexometrischen Methoden, nur eine kleine Anzahl photometrischer Mikromethoden, die zur Bestimmung dieser Stoffe dienen. Die neue photometrische Methode, die wir hier veröffentlichen, findet in dieser Tatsache ihre Berechtigung.

Die publizierten photometrischen Methoden zur Bestimmung von Hexacyanoferrat(III) von Kuper³, Buscarous⁴, Kreshkov *et al.*⁵ und Frumina⁶ benutzten die Bildung der farbigen Komplexe des Fe^{3+} -Ions mit verschiedenen organischen Komplexbildnern.

Die Bestimmung von Hexacyanoferrat(II) basiert im allgemeinen entweder auf der Bildung von Berlinerblau⁷ oder auf Oxydation von Hexacyanoferrat(II) zu Hexacyanoferrat(III) und der darauffolgenden Bestimmung von Hexacyanoferrat(III).

Unlängst wurde die erste Methode zur quantitativen Bestimmung von Aquopentacyanoferrat(II) publiziert¹. Ausserdem haben Murati und Ašperger eine Methode ausgearbeitet, welche die Bestimmung dieses Stoffes mit Nitrobenzol ermöglicht.⁸

* III. *Croat Chem Acta* 34 (1962) 25.

In der vorhergehenden Mitteilungen haben wir ganz allgemein die photometrische ferrocyanometrische Methode zur quantitativen Bestimmung der als Reagentien benutzten Stoffe Bipydryl und 1,10 Phenanthrolin beschrieben.¹³ In dieser Mitteilung werden wir eine weitere Prüfung der skizzierten Methode an Hand der Bestimmungen des Hexacyanoferrats(II), des Hexacyanoferrats(III) und des Aquopentacyanoferrats(II) durchführen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Na-Aquopentacyanoferrat(II) wurde nach der von uns schon publizierten modifizierten Hoffmanschen Methode gewonnen^{9,10}. Der Stoff wurde zur Reinheitsprüfung der Elementaranalyse unterworfen.

Die Standardlösungen von Hexacyanoferrat(II), Hexacyanoferrat(III) und Aquopentacyanoferrat(II) wurden in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4}$ M/l immer frisch bereitet und nach Bedarf weiter verdünnt. Die Konzentration der wässrigen Phenanthrolin-Lösungen war $6 \cdot 10^{-3}$ M/l.

Der 0,4 M Azetatpuffer von pH 3,5 und die $1 \cdot 10^{-3}$ M/l HgCl_2 Lösungen wurden aus *p. a.* Reagentien bereitet. 1%-ige wässrige Ascorbinsäurelösungen wurden täglich frisch hergestellt.

Die pH-Werte der Lösungen wurden mit eine Glaselektrode am Polymetron pH-Meter abgelesen und die Extinktion des $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ Komplexes mit dem Universalsspektralphotometer C. Zeiss-Jena bei 510 m μ gemessen. Die Schichtdicke der Küvetten betrug 1 cm. Die Temperatur hielten wir mittels Höeplers Ultrathermostat konstant.

Bei der einzelnen Bestimmung haben wir uns immer an eine konstante Reihenfolge des Reagentienzusatzes in der vorgeschriebenen Menge gehalten und zwar gaben wir in das Probierglas: zuerst Hexacyanoferrat(II), oder Hexacyanoferrat(III), oder Aquopentacyanoferrat(II), dann der Reihe nach: Phenanthrolin, Azetatpuffer von pH 3,5, 1% C-Vitaminlösung und schliesslich HgCl_2 als Katalysator.

Das Probierglas wurden danach in ein Ultrathermostat von vorgeschriebener Temperatur eingetaucht. Nach einer ganz bestimmen Zeit wurden die Proben aus dem Thermostat herausgenommen, mit fliessendem Leitungswasser rasch auf die Zimmertemperatur abgekühlt und binnen 10 Minuten photometriert.

Prüfung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Extinktionswerte

In einigen Versuchsreihen wurden die Einflüsse des pH Wertes, der HgCl_2 und der Phenanthrolin Konzentrationen auf den Extinktionswert geprüft. Zu demselben Zweck haben wir auch die Einflüsse der Temperatur und der Erwärmungsdauer untersucht. Alle diese Experimente wurden analog den schon früher publizierten Experimenten^{11,12} ausgeführt. Bei den photometrischen Bestimmungen den erwähnten Komplexe wurde auch der Einfluss der C-Vitamin-Mengen, und bei Hexacyanoferrat(II) noch speziell die E-Werte als Funktionen der Erwärmungsdauer und der Reaktionstemperatur einer näheren Betrachtung unterzogen.

Die Prüfung des Temperatureinflusses auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des K-Hexacyanoferrat(II) zeigte, dass bei 70°C in Anwesenheit von 100 γ Hg^{2+} -Ionen die vorhandene Zahl der Hexacyanoferrat(II)-Ionen vollständig zersetzt werden kann. Bei Aquopentacyanoferrat(II) wurde die vollständige Zersetzung bei 60°C schon innerhalb von 30 Minuten erzielt. Unsere Versuche zeigen auch, dass die Extinktionswerte bei 70°C sehr wenig von der Erwärmungsdauer abhängen, denn nach 30' und nach 60' erhielten wir fast die gleichen E-Werte. Bei der Prüfung des Einflusses der Temperatur und der Erwärmungsdauer haben wir gefunden, dass auch eine etwas grössere Variation dieser Faktoren ohne Einfluss auf unsere Reaktion war.

Die Prüfung des Einflusses der verschiedenen HgCl_2 -Mengen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des K-Hexacyanoferrat(II) und des Aquopentacyanoferrat(II) ergab, dass es zur Erzielung der vollständigen Zersetzung am besten ist, zu 10 ml der Mischung eine Menge von $100 \gamma \text{Hg}^{2+}$ zuzusetzen. Ein weiterer Zusatz der Hg^{2+} -Ionen führt zu einer nur kleinen Erhöhung der E-Werte. Ausserdem kann es in diesem Falle zur Bildung eines weissen Niederschlages von Mercurihexacyanoferrat(II) kommen. Wenn man bei der Bestimmung von K-Hexacyanoferrat(II) oder Na-Aquopentacyanoferrat(II) eine kleine Menge L-Ascorbinsäure (C-Vitamin) zusetzt, erhöht sich der E-Wert der Lösung. Auch bei sehr kleinem Vitaminzusatz, zum Beispiel 1 ml der 0.01%-tigen Vitamin C-Lösung auf 10 ml des Gemisches, ist die Erhöhung des E-Wertes merklich, wenn die Konzentration der Cyanide in den Proben nicht zu klein gewählt wurde. Bei der Analyse der Hexacyanoferrat(III)-Lösungen, wo die Reduktion durch den Zusatz von Vitamin C bewirkt wird, ist die Eichkurve immer eine Gerade. Im Falle der Hexacyanoferrat(II)- und Aquopentacyanoferrat(II)-Lösungen werden nur, wenn in der Reaktionsmischung eine kleine Menge des Vitamins C vorhanden ist, Geraden als Eichkurven erhalten. Ohne Vitamin C hat die Eichkurve bei diesen Stoffen die Form einer Parabel. Diese Tatsache kann man vielleicht durch die Annahme erklären, dass ohne C-Vitamin etwas K-Hexacyanoferrat(III) und Na-Pentacyanoferrat(II) entsteht. Dadurch wird ein kleiner Teil der Fe^{2+} -Ionen der Bestimmung entzogen. Man kann auch diese Tatsache einfach durch die Konkurrenz von Luftsauerstoff mit 1,10 Phen um die Fe^{2+} -Ionen deuten.

Wegen der Oxydation mit dem Luftsauerstoff muss natürlich ein zu niedriges Analysenresultat erhalten werden. Demnach kann bei Hexacyanoferrat(II) und Aquopentacyanoferrat(II) die Eichkurve mit oder ohne Vitamin C erhalten werden. Arbeitet man mit C-Vitamin, stören alle Fe^{3+} Komplexe.

Bei der Bestimmung von Hexacyanoferrat(III) stört die Anwesenheit von Hexacyanoferrat(II) oder von Aquopentacyanoferrat(II). Wir haben jedoch gefunden, dass Hexacyanoferrat(III) keine Störung für die Bestimmung von Hexacyanoferrat(II) oder Aquopentacyanoferrat(II) darstellt, wenn es in einer Konzentration anwesend ist die das Zehnfache der Konzentration des Hexacyanoferrats(II) übersteigt. Bei der hundertfachen Menge stört wegen seiner gelben Farbe die Anwesenheit des Ferricyanids.

Für eine genaue Bestimmung des Hexacyanoferrats(II) oder des Aquopentacyanoferrats(II) muss die zu analysierende Lösung dieser Stoffe als Blindprobe dienen, und die Extinktion muss gegen diese bestimmt werden, und nicht gegen das Wasser, wie das bei manchen anderen Bestimmungen gestattet ist.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Hexacyanoferrat(II) und Aquopentacyanoferrat(II)

Mit den früher gefundenen optimalen Bedingungen kann man die Vorschrift für die Aufnahme Eichkurven wie folgt angeben: In das geeignete Probierröhrchen von ca. 15 ml Inhalt werden der Reihe nach verschiedene Volumina der Reagentien gegeben und zwar wurden von $2 \cdot 10^{-4} M/l$ Lösungen von K-Hexacyanoferrat(II) oder Na-Aquopentacyanoferrat(II) 0,2—5 ml genommen. Dann gibt man in jedes Probierröhrchen 1 ml einer 0,4 M Azetatpufferlösung vom pH 3,5, 2 ml $6 \cdot 10^{-3}$ Phen und dann eventuell noch 1 ml 1%-iger C-Vitaminlösung. Dann fügt man so viel H_2O hinzu, dass das Volumen in jedem Probierröhrchen

röhrchen genau 9 ml beträgt. Schliesslich wird noch 1 ml einer 0,0138%-tigen (d. h. ca 100 γ Hg²⁺ enthaltenden) HgCl₂-Lösung der Mischung zugesetzt. Die Proben werden durchgemischt und (bei der Analyse von K-Hexacyanoferrat(II) für 30' in ein Thermostat bei 70°C gegeben. Bei der Analyse von Na-Aquopentacyanoferrat(II) werden die Proben bei der Temperatur 60°C 30' lang gehalten. Nach dieser Zeit werden die Probierröhrchen unter fliessendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach 10' gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit photometriert.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Hexacyanoferrat (III)

Bei der Aufstellung der Eichkurve für die Bestimmung von Hexacyanoferrat(III) wurden die gleichen Reagentien und in den gleichen Mengen benutzt. Nur ist hier ein Zusatz von 1 ml einer 1%-tigen Vitamin C-Lösung zur Reduktion notwendig. Auch muss man vor dem Zusatz von 1 ml der HgCl₂-Lösung die Proben für 10' bei Zimmertemperatur stehen lassen und erst dann in das Thermostat bei 70°C für die Dauer von 30' einsetzen.

Für Hexacyanoferrat(II), Hexacyanoferrat(III) und Aquopentacyanoferrat(II) haben wir (an Hand von 40 Analysen für jeden von diesen Stoffen) nur eine Eichgerade mit der entsprechenden Gleichung aufgestellt. Man muss bedenken, dass der Bestimmungsreaktion für alle drei Stoffe eigentlich dieselbe Reaktion



zu Grunde liegt. Mit der Methode der kleinsten Quadrate haben wir die Gleichung (IV) gewonnen, die alle von uns durchgeführten Analysen umfasst:

$$X_{\text{ber.}} = \left[\frac{E_{\text{exp.}}}{0,120} \pm 0,100 \right] 10^{-5} \quad (\text{IV})$$

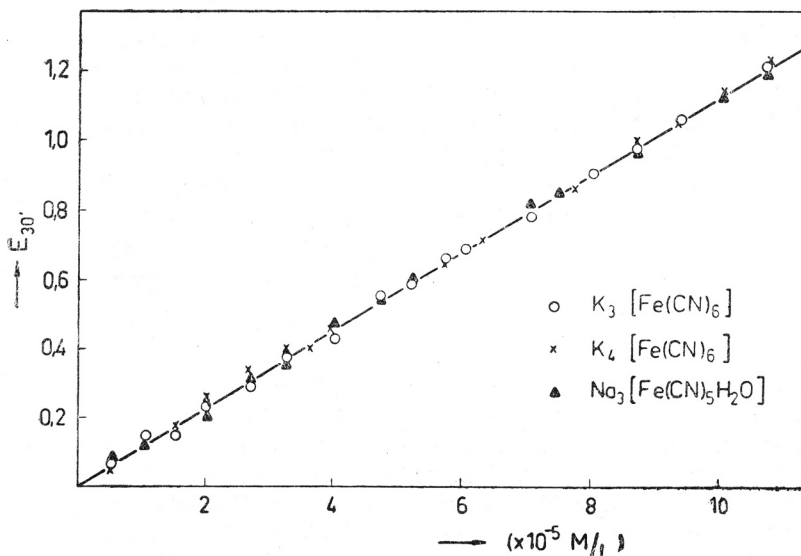


Abb. 1. Eichgerade zur photometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat (II), Hexacyanoferrat (III) und Aquopentacyanoferrat (II) Ionen

X_{ber} stellt die mit 10^5 multiplizierten Konzentrationen von Hexacyanoferrat(II), Hexacyanoferrat(III) und Aquopentacyanoferrat(II) dar. Der wahrscheinliche Fehler berechnet nach (IV) beträgt $\pm 0,012$. In Abb. 1. ist die gerade die der Gleichung (IV) entspricht gezeichnet. Die aufgetragenen Zeichen der Werte der von uns ausgeführten Analysen informieren augenscheinlich über die gute Brauchbarkeit unserer Methode.

LITERATUR

1. B. Jaselskis und J. C. Edwards, *Anal. Chem.* **32** (1960) 381.
2. I. Kraljić, *Bull. Sci. Conseil acad. RPF Yougoslavie* **3** (1956) 104.
3. A. J. Kuper, *Gigiena und Sanit.* **12** (1947) 11.
4. F. Buscarous und J. Artigas, *Anal. chim. Acta* **19** (1958) 437.
5. A. P. Kreskov, S. S. Vilborg, K. J. Filippova und V. A. Drozdov, *Zhur. Anal. Khim.* **11** (1956) 215.
6. M. S. Frumina, *Zhur. Anal. Khim.* **13** (1958) 586.
7. J. R. Marier und D. S. Clark, *Analyst* **85** (1960) 574.
8. I. Murati und S. Ašperger, *Anal. Chem.* **33** (1961) 809.
9. T. Pinter und V. Karas, *Croat. Chem. Acta* **28** (1956) 107.
10. V. Karas, *Dissertation, Zagreb*, 1960.
11. V. Karas und T. Pinter, *Croat. Chem. Acta* **30** (1958) 141.
12. V. Karas-Gašparec und T. Pinter, *Croat. Chem. Acta* **33** (1961) 69.

IZVOD

Primjena totalne razgradnje kalijeva heksacijanoferata(II) u kvantitativnoj analizi.
IV. Fotometrijsko određivanje mikrokoličina heksacijanoferata(II), heksacijanoferata(III) i aquopentacijanoferata(II)

V. Karas-Gašparec i T. Pinter

Potpuna razgradnja heksacijanoferata(II) odnosno aquopentacijanoferata(II), koja se odvija u kiselom mediju i u prisutnosti 1,10 fen. a ubrzana je povišenjem temperature i dodatkom merkuri-iona, iskorištena je za fotometrijsko određivanje mikrokoličina heksacijanoferata(II), heksacijanoferata(III) i aquopentacijanoferata(II). Određivanja se osnivaju na mjerenju ekstinkcije reakcijama nastaloga crvenog Fe(Phen)_3^{2+} -kompleksa u prisutnosti malih količina C-vitamina. Ovim se metodama mogu odrediti navedeni kompleksi željeza u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ M/l ukupne reakcione smjese. Vjerojatna pogreška baždarnoga pravca iznosi $\pm 0,012$.

ZAVOD ZA KEMIJU
 MEDICINSKI FAKULTET
 ZAGREB

Primljeno 25. siječnja 1962.