

Über elektrometrische Analyse mit Ferrocyanalkalium.

Von ERICH MÜLLER.

(Eingeg. 11./9. 1919.)

Unter elektrometrischer Analyse im engeren Sinne versteht man die Maßanalyse unter Verwendung des elektrochemischen Potentials als Indicator.

Die Ausführung und Theorie derselben sei kurz an dem bestimmten Beispiel der Titration einer Silbernitratlösung mit einer Jodkaliumlösung beschrieben.

Man stellt in die zu untersuchende Silbersalzlösung eine Silber-elektrode und kombiniert sie mit einer beliebigen Normalelektrode zu einer galvanischen Kette. Nun läßt man aus einer graduierten Bürette von der Jodkaliumlösung bekannten Gehaltes bestimmte Portionen zufließen und mißt nach jedesmaligem Zusatz die EMK. jener Kette. Stellt man diese als Funktion der zugefügten cem KJ-Lösung graphisch dar, so erhält man eine Kurve von \sim -Gestalt. Sie weist einen Wendepunkt auf, der das Ende der Titration darstellt.

Das Zustandekommen dieser Kurve erklärt sich folgendermaßen. Setzt man die Löslichkeit des AgJ rund $= 10^{-16}$, so gilt

$$C_{Ag} \cdot xC_{J'} = 10^{-16}$$

$$-\log C_{Ag} = 16 + \log C_{J'}$$

Wir denken uns nun einen Liter Wasser mit AgJ gesättigt und einmal J' , ein andermal Ag millimolweise zugesetzt. Dann ergibt sich folgendes:

Zusatz Millimole:	bewirkt				
Ag ⁺	J'	C _{Ag}	C _{J'}	—log C _{Ag}	—log C _{J'}
0	0	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	8	8
1	0	10 ⁻³	10 ⁻¹³	3	13
10	0	10 ⁻²	10 ⁻¹⁴	2	14
100	0	10 ⁻¹	10 ⁻¹⁵	1	15
0	1	10 ⁻¹³	10 ⁻³	13	3
0	10	10 ⁻¹⁴	10 ⁻²	14	2
0	100	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹	15	1

Stellt man sich $-\log C_{Ag}$ und $-\log C_{J'}$ als Funktion der zugesetzten Millimole Ag⁺ oder J' graphisch dar, so bekommt man ein Bild von der Fig. 1. Die Linie AB entspricht dem mit AgJ gesättigten

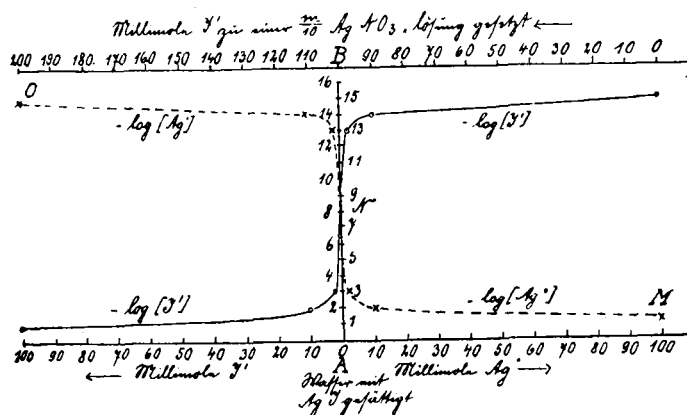


Fig. 1.

Wasser, nach links ist der Zusatz von J', nach rechts der von Ag⁺ eingetragen, nach oben $-\log C_{Ag}$ oder $-\log C_{J'}$. Dem Punkte M entspricht eine $\frac{1}{10}$ -n. Ag⁺-Lösung. Setzen wir ihr Millimol um Millimol J' hinzu, so werden wir denselben Verlauf der Kurve für $-\log C_{Ag}$ oder $-\log J'$ beobachten.

Da nun nach

$$\varepsilon = A + 0,058 \log C_{Ag}$$

auch das Potential des Vorgangs $Ag + F \rightleftharpoons Ag^+$ durch $\log C_{Ag}$ bestimmt ist, so muß auch der Potentialgang einer Silberelektrode in einer Silbernitratlösung bei der Titration mit einer Jodkaliumlösung durch eine dieser Kurve entsprechende dargestellt sein.

Ein solches oder ähnliches Kurvenpaar läßt sich für die Ionen eines jeden schwer löslichen, binären Metallsalzes entwerfen, und es lassen sich daher in analoger Weise prinzipiell alle Metalle mit einem Anion, das mit dem Metallkation ein schwer lösliches Salz konstanter Zusammensetzung bildet, elektrometrisch titrieren; das ist denn auch verschiedentlich versucht worden. So hat Dutoit die Tatsache,

daß eine große Zahl von Metallen mit S²⁻ und $Fe(CN)_6^{4-}$ schwer lösliche Niederschläge bildet, in diesem Sinne zu verwerten gesucht, ohne aber zu praktischen Ergebnissen zu gelangen.

Der Hauptgrund für diesen Mißerfolg ist darin zu erblicken, daß die Mehrzahl der Metalle, besonders die unedlen, nicht konzentrationsrichtig auf ihre Ionen ansprechen. Das ist aber ein Haupterfordernis und durch eine sanfte kathodische Polarisation, wie sie Dutoit anwendet, ist nur mangelhafte Abhilfe möglich.

Nun bietet aber folgende Überlegung die Möglichkeit, dieser Forderung aus dem Wege zu gehen. Wie ein Anblick der Fig. 1 lehrt, zeigt $-\log C_{J'}$ bei der Titration von Ag⁺ mit J' eine ganz entsprechende Änderung wie $-\log C_{Ag}$. Hat man eine Elektrode, welche auf das Anion anspricht, so kann man sie ebensogut als Indicator benutzen und ist dann von dem Potential Metall/Metallion unabhängig. Dieses gilt für die Jodelektrode. In der Tat gelingt es denn auch, Ag⁺ mit J' recht genau elektrometrisch zu bestimmen unter Benutzung einer unangreifbaren Elektrode aus Platin und unter Zusatz von etwas freiem Jod.

Ein solches Verfahren hat zwar, für die Silbertitration keine praktische Bedeutung, da hier das Potential Ag/Ag⁺ sehr gut zur Indication benutzt werden kann. Dagegen schien die Beobachtung des Anionenpotentials aussichtsvoll bei der Titration solcher Metalle mit Ferrocyanalkalium, bei denen das Kationenpotential nicht verwendet werden kann.

Eine unangreifbare Elektrode spricht auf den Vorgang $Fe(CN)_6^{4-} + F \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}$ sehr gut an. Taucht man ein Platinblech in eine verdünnte Lösung von Ferrocyanalkalium, so ist das Potential unedel; fügt man überschüssige Zinksulfatlösung hinzu, so wird es edel.

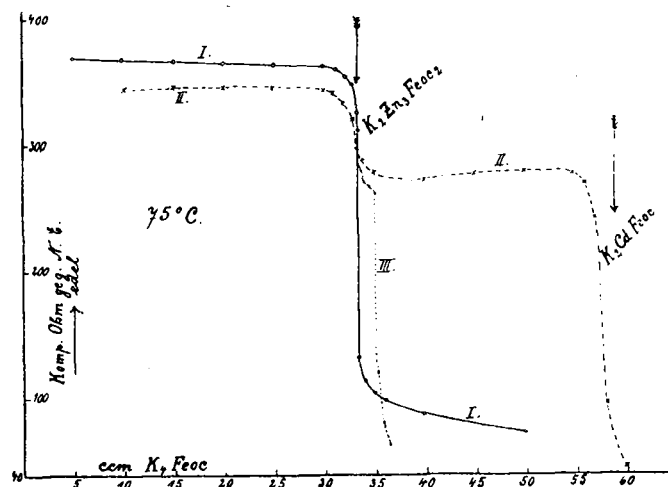


Fig. 2.

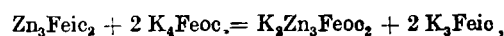
Der Grund ist der: In jeder Ferrocyanalkaliumlösung ist etwas Ferricyanid enthalten, das Verhältnis Feic/Feoc aber ist sehr klein. Überschüssiges Zinksulfat fällt sowohl Feoc als auch Feic, und es bleibt nun in Lösung ein Verhältnis Feic/Feoc, wie es dem Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Zinksalze entspricht. Da nun ganz allgemein die Feoc-Salze wegen der geringeren Elektroaffinität der Feoc⁴⁻ weit schwerer löslich sind als die Feic-Salze, so wird dieses Verhältnis sehr groß sein.

Diese Überlegungen wurden zunächst zur elektrometrischen Bestimmung des Zinkes verwertet. Um von der zufälligen, im Ferrocyanalkalium enthaltenen Feic-Menge unabhängig zu sein, wurde der zu bestimmenden Zinksalzlösung eine kleine, stets konstante Menge einer Ferricyanalkaliumlösung zugesetzt.

Die Kurve I Fig. 2 enthält ein Resultat mit einer mol/30 ZnSO₄-Lösung. Als Abszissen dienen die cem mol/10 K₄Feoc-Lösung, als Ordinaten die Feic/Feoc-Potentiale an einer Winklerschen Platindrahtnetzelektrode. Der Potentialsturz beträgt hier etwa 0,5 Volt; er wird immer weniger ausgeprägt, je verdünnter die Zinksulfatlösung ist. Aber selbst bei der Titration einer mol/300 ZnSO₄-Lösung läßt sich die Bestimmung auf $\pm 0,2\%$ genau ausführen.

Der Wendepunkt liegt genau bei der Anzahl cem K₄Feoc, welche zur Bildung der Verbindung K₂Zn₃Feoc₂ nötig ist.

Obgleich das beigelegte Ferricyanalkalium ebenfalls Zink fällt, stört es die Genauigkeit der Titration nicht. Am Schluß derselben vollzieht sich einfach die Reaktion



und der Potentialsturz erfolgt in dem Moment, wo dieser Vorgang beendet ist.

Die Messungen werden zweckmäßig bei 75° ausgeführt, weil sich bei höherer Temperatur die Potentiale prompter einstellen.

Zum Vergleich ist in Fig. 3 eine Kurve wiedergegeben, die bei der Titration von ZnSO_4 mit K_4Feoc unter Beobachtung des Zn/Zn^{++} -Potentials erhalten wurde. Diese ist sehr interessant. Während man nach Bildung der Verbindung $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2$ ein plötzliches Uedlerwerden des Potentials erwarten sollte, trifft das Gegenteil zu. Dies erklärt sich so. Solange noch überschüssiges Zn^{++} in Lösung ist, wird durch dessen Konzentration das Potential des Zinkes bestimmt. Tritt aber Feoc^{---} im Überschuß auf, so wird das Zink passiv. Die dadurch bedingte Potentialänderung ist aber nicht so prägnant, daß sie zur Indication dienen könnte.

Bei diesen Messungen wurden die Potentiale gegen eine Normalkalomelektrode mit dem Capillarelektrometer als Nullinstrument

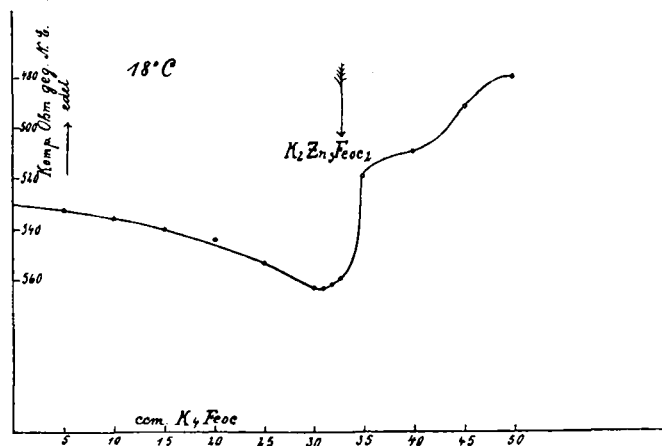


Fig. 3.

bestimmt unter Verwendung eines Ostwaldschen 1000-Ohm Dekadenrheostaten. In der Zeichnung sind nur die zur Kompensation benötigten Ohm verwendet, da es hier ja nur auf Änderungen ankommt.

Aus Fig. 2, Kurve I und Fig. 3 ersieht man, daß das Zink und das Platin im Moment der beendigten Ausfällung des Zinkes als $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2$ ihr Potential in entgegengesetzter Richtung ändern. Man kann deshalb, wenn es nicht auf große Präzision ankommt, die Titration ohne Normalelektrode in der Weise ausführen, daß man in die zu untersuchende ZnSO_4 -Lösung eine Platin- und Zinkelektrode taucht und die Ausschläge eines an sie angeschlossenen Voltmeters mit großem Widerstand zur Indication verwendet, wobei man eine verstärkte Indication durch Kombination des Anionen- und Kationenpotentials hat.

Die Tatsache, daß Ferrocyanalkalium in einer großen Zahl von Metallsalzlösungen Niederschläge hervorruft, berechtigte zu der Hoffnung, daß hier eine Methode sehr weiter Anwendungsmöglichkeit gegeben sei, die auch befähigte, diese Metalle nebeneinander zu bestimmen. Die Hoffnung hat sich nicht erfüllt. Dies liegt an dem Fehlen einer Voraussetzung, die auch für andere maßanalytische Verfahren gefordert wird: Die meisten Ferrocyanidniederschläge haben keine konstante Zusammensetzung, die diesbezüglichen Angaben in der Literatur treffen nicht zu. Es handelt sich zumeist um Gemische oder feste Lösungen mehrerer Verbindungen, die zufolge der Vierwertigkeit des Ferrocyanions gebildet werden. Hinzu kommt noch, daß oft primär Niederschläge entstehen, die trotz Anwendung energischer Rührung während der Titration sich langsam verändern, so daß kein konstantes Potential abgelesen werden kann.

Außer beim Zink führt daher diese Methode nur noch beim Blei zu einem guten Titrationsverfahren. Beim Zink bietet sie vor anderen z. B. der Titration mit Ferrocyanalkalium unter Tüpfeln auf Urannitrat den großen Vorteil, daß sie bei Anwesenheit von Cadmium und bei sehr geringer Zinkkonzentration nicht versagt.

Kurve II in Fig. 2 wurde bei der Titration einer Cd-haltigen ZnSO_4 -Lösung gewonnen. Die Austitration des Cd gibt sich ebenfalls durch einen scharfen Knickpunkt kund. Dieser liegt aber nicht genau bei dem stöchiometrischen Verhältnis der Verbindung K_2CdFeoc . Das bei dem Wendepunkt beobachtete Verhältnis $\text{Cd}:\text{Feoc}$ ist zudem abhängig von der Konzentration der Cd-Lösung, so daß es auch nicht angängig ist, das Cd durch Multiplikation dieses Verhältnisses mit einem Faktor zu ermitteln.

Kurve III in Fig. 2 bezieht sich auf die Titration einer Zinksulfatlösung bei Gegenwart von sehr wenig Cd; letzteres gibt sich noch deutlich zu erkennen.

Zwecks Ausführung der Bestimmung seien noch einige praktische Winke gegeben.

Da zur schnellen Einstellung des Potentials bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden soll, wird die Bürette, damit sich das Volumen der Titerflüssigkeit nicht ändert, zweckmäßig in einiger Entfernung vom Titrierbecher aufgestellt und von da ein schmales Rohr herangeführt. Um mit dem Auge am Elektrometer bleiben zu können, bediene ich mich bis in die Nähe des Wendepunktes des Fernquetschhahnes Fig. 4. Ein Druck auf den Knopf a betätigt den

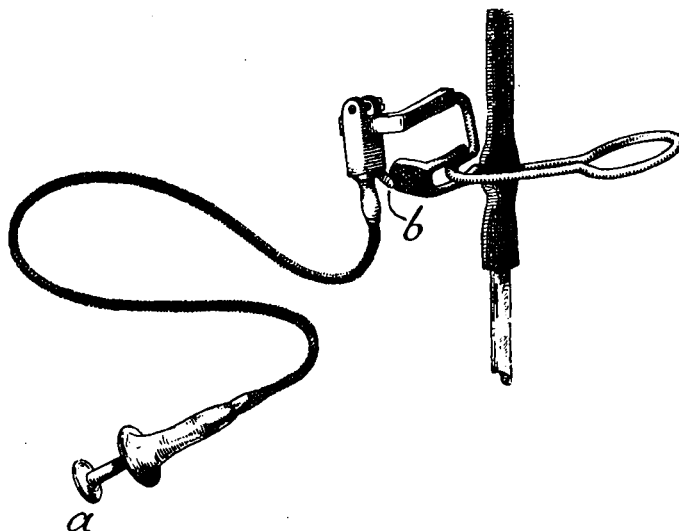


Fig. 4.

Hebel b. Gute Rührung ist erwünscht und wird durch Motor bewerkstelligt.

Die graphische Bestimmung des Wendepunktes ist umständlich und nicht sehr genau. Besser ist es, die durch 1 ccm Titrerflüssigkeit bewirkte Potentialänderung zu berechnen, wie es in der Messungsreihe folgende Tabelle unter da/db geschehen ist. Beim Wendepunkt

ccm K_4Feoc a	Komp. Ohm b	da db
0,0	213	
5,0	370	
10,0	368	0,25
15,0	367	0,4
20,0	365	10,4
25,0	363	0,25
30,0	362	2,3
31,3	359	4,0
32,3	355	16,0
32,8	347	44
33,3	325	280
33,4	297	2110
33,5	86	150
33,6	71	110
33,7	60	40
33,8	56	28
34,3	42	12
35,3	30	3,8
40,3	11	0,9
50,3	2	

zeigt dieser Quotient ein Maximum, das hier zwischen 33,4 und 33,5 ccm gelegen ist, so daß als Endpunkt der Titration 33,45 ccm angenommen werden kann. Noch genauer läßt sich dieser finden, wenn man im Gebiete des Wendepunktes die Titrerflüssigkeit tropfenweise zufügt, nachdem man das Tropfenvolumen festgestellt hat.

Ist die Ausbeute der Versuche zur elektrometrischen Bestimmung der Metalle mit Ferrocyanalkalium für die quantitative Analyse hier nach nicht so groß, wie man hätte erwarten können, so entschädigt dafür der Einblick, den sie in die Zusammensetzung der Ferrocyanidniederschläge und den Mechanismus ihrer Bildung gebracht haben. Darüber soll aber erst nach Abschluß der Untersuchungen berichtet werden.

[A. 148.]