

TARTU ÜLIKOOLI ANORGAANILISE KEEMIA LABORATOORIUMI TÖÖD
ARBEITEN AUS DEM ANORGANISCH-CHEMISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TARTU

DIREKTOR: PROF. G. LANDESEN

1

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER REAKTION DES ZINKS MIT KALIUMFERROCYANID

I

VON

A. LAUR



TARTU 1930

TARTU ÜLIKOOI ANORGAANILISE KEEMIA LABORATOORIUMI TÖÖD
ARBEITEN AUS DEM ANORGANISCH-CHEMISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TARTU

DIREKTOR: PROF. G. LANDESEN

1

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER REAKTION DES ZINKS MIT KALIUMFERROCYANID

I

VON

A. LAUR



TARTU 1930

Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis) A XX.3.

i 52424467

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu, 1930.

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

Eine der wichtigsten Zinkbestimmungsmethoden ist zur Zeit wohl die Titration mit Kaliumferrocyanid. Der Endpunkt wird dabei entweder durch Tüpfeln mit Uranylacetat (auch Ammoniummolybdat), oder potentiometrisch festgestellt. Trotz der grossen praktischen Bedeutung der Methode findet man in der Literatur keine eingehendere Untersuchung über die Beeinflussung dieser Titration durch verschiedene Nebenumstände. Die Anzahl der Arbeiten, die sich mit dieser Titration beschäftigen, ist beträchtlich, in ihren Resultaten gehen sie aber oft auseinander. So ist es denn gekommen, dass man in verschiedenen Fragen bezüglich dieser Titration noch völlig im dunkeln ist. Die folgende Arbeit wurde deshalb unternommen, um das betreffende Tatsachenmaterial zu vergrössern, und somit auch einen besseren Einblick in den Verlauf der Titration zu gewinnen.

Geschichtliches.

G a l e t t i (1) benutzte 1864 als erster die Reaktion zwischen Zink und Kaliumferrocyanid zur massanalytischen Bestimmung des Zinks, nachdem er auf diese Möglichkeit schon 1856 hingewiesen hatte. Er titrierte bei 40° in essigsaurer Lösung, bis die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen annahm. Mit einer Mineralsäure anzusäuern sei nicht angängig, da diese die Bildung des Zinkferrocyanids verhindern könne; man erkenne das an der gelben Farbe der Flüssigkeit, welche von nicht umgesetztem Ferrocyankalium herrühre. Das Zink sollte nach seiner Meinung einfach als Zinkferrocyanid ausfallen. Dass die Ergebnisse der Titration dieser Annahme nicht ganz entsprachen, führte G a l e t t i auf mangelhafte Reinheit seines Ferrocyankaliums zurück. Während er anfangs zur Titration eine Lösung von 32,485 g Ferrocyankalium im Liter (1 cm³ derselben sollte also 0,01 g Zn ausfällen) benutzte, empfahl er deshalb später (3) eine stärkere Lösung (41,255 bzw. 42,65 g im Liter) anzuwenden und den Titer an einer bekannten Zinklösung festzustellen, welche nahezu den

gleichen Gehalt und die gleiche Konzentration aufwies, wie die zu bestimmende Lösung. Der Endpunkt sei auch durch Tüpfeln mit einer angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kupferoxydammoniak zu kontrollieren.

1868 empfahl Renard (4) Zink aus ammoniakalischer Lösung mit überschüssigem Kaliumferrocyanid zu fällen und im Filtrat mit Permanganat zurückzutitrieren. Reindel (5) machte in demselben Jahre darauf aufmerksam, dass der Niederschlag nicht einfach aus Zinkferrocyanid bestehe, wie es Galetti und Renard annahmen, sondern kaliumhaltig sei und der Formel $K_2Zn_3Feoc_2$ ¹⁾ entspreche.

Fahlberg (6) schlug vor, in salzsaurer Lösung zu arbeiten und den Endpunkt durch Tüpfeln mit Urannitratlösung festzustellen. Damit der Niederschlag sich in möglichst feiner Form absetze, welche kein Ferrocyankalium einschliesst, fügt er reichlich Ammoniumchlorid hinzu. Er hielt ebenso wie Galetti und Renard den Niederschlag für Zinkferrocyanid, stellte aber, um richtige Resultate zu erhalten, die Ferrocyankaliumlösung auf Zink ein.

Zu derselben Zeit findet Mohr (7), dass zur Reaktion weit mehr Ferrocyankalium verbraucht wird, als dem Verhältnis $2Zn : 1K_4Feoc$ entspricht. In der nächsten Auflage seiner „Titriermethode“ (8) diskutiert er die Fahlberg'sche Methode und sagt, dass die Reaktion „nicht im System“ vor sich gehe und die Ferrocyankaliumlösung deshalb auf Zink eingestellt werden müsse. Es sei auch zweckmässiger, Ferrocyankalium im Überschuss anzuwenden und den Überschuss mit Zinklösung zurückzutitrieren. Exakt sei die Methode trotzdem nicht.

F. Maxwell Lyte (9) findet jedoch, bei einer Nachprüfung, die Methode Fahlberg's empfehlenswert. 1875 erwähnt F. Laur (10) die Galetti'sche Methode in einer Übersicht der hauptsächlichsten Verfahren zur Zinkbestimmung in Erzen, ohne irgendeine besondere Kritik.

Bei Gelegenheit der Anwendung einer Zinklösung zur Bestimmung der Ferrocyanalkalien beschäftigte sich mit der genannten Methode Zulkowsky (11), ohne anscheinend die anderen Arbeiten zu kennen. Den Endpunkt ermittelt er durch Tüpfeln auf Filtrierpapier neben Eisenchloridlösung und findet, dass bei gewöhnlicher

¹⁾ $Feoc = Fe^{II}(CN)_6$.

Temperatur der Verbrauch an Ferrocyanium um so geringer ist, je mehr freie Schwefelsäure vorhanden ist. Bei der Titration in heisser Lösung soll aber die Säurekonzentration keinen Einfluss auf das Resultat haben. Der in der Kälte erhaltene Niederschlag sei schleimig und habe die Zusammensetzung $K_8Zn_6Feoc_5$, der in der Wärme erhaltene aber pulverig und entspreche der Formel $K_8Zn_{10}Feoc_7$. Bragard (12) dagegen schreibt dem schleimigen Niederschlage die Formel $K_2Zn_3Feoc_2$, dem pulverigen die Formel $K_2Zn_5Feoc_3$ zu. Nach ihm wirkt auf das Resultat die Acidität der Flüssigkeit, nicht aber die Verdünnung und die Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Regelsberger (13) bezeichnet bei Gelegenheit der Analysen einiger Aluminiumlegierungen die Zinktitration mit Kaliumferrocyanid als sehr schnell und genügend genau. Ein ähnlich günstiges Urteil gibt mit einiger Zurückhaltung auch Himman ab (14), sowie ein Bericht der wissenschaftlichen Gesellschaft von Colorado (15).

Von Giudice (16) ist vorgeschlagen worden, die Titration in ammoniakalisch-weinsäurehaltiger Lösung durchzuführen, um auch in Gegenwart von Eisen, Aluminium, Blei, Calcium und Magnesium arbeiten zu können. Der Endpunkt ist erreicht, wenn das anwesende Eisen beim Ansäuern mit Essigsäure die Berlinerblau-Reaktion gibt. Die Titerstellung der Kaliumferrocyanidlösung geschieht mit reiner Zinklösung, der etwas Ferrichlorid hinzugesetzt worden ist. Die Methode wurde von Bragard (17) geprüft, der damit keine übereinstimmenden Resultate erzielen konnte, von Donath und Hattensauer (18) aber, sowie von Voigt (19) empfohlen. Allgemeine Bedeutung kommt der Methode nicht zu, da in der Praxis neben den vorgenannten Metallen meist auch Kupfer und Mangan vorkommen, die ebenfalls als Ferrocyanide gefällt werden, so dass eine vorherige Trennung nicht zu umgehen ist.

In rein ammoniakalischer Lösung zu arbeiten hat Moldenhauer (20) empfohlen, unter Tüpfeln auf Filtrierpapier, das zur Hälfte mit Kupfersulfatlösung getränkt ist.

Etwas eingehender wurde die Methode von de Koninck und Prost (21) untersucht. Auf Grund ihrer Versuche kamen sie zu der Überzeugung, dass schon von vornherein das Doppelsalz $K_2Zn_3Feoc_2$ entsteht, welches anfangs gallertig ist und so noch mit Uranylösung reagiert, allmählich aber in eine pulverige Mo-

difikation derselben Zusammensetzung übergeht, welche schwerer löslich ist und von Uranyl nitrat nicht mehr angegriffen wird. Die Umwandlung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, schneller in der Wärme, weshalb auch die meisten Autoren das Arbeiten in der Wärme vorschreiben. Da aber auch überschüssiges Kaliumferrocyanid den Übergang beschleunigt, so empfehlen de Koninck und Prost die zu untersuchende Zinklösung mit einem Überschuss von Ferrocyanidkalium zu versetzen und diesen nach 15 Minuten mit Zinklösung und Urannitrat als Indikator zurückzutitrieren (was übrigens von Mohr schon früher empfohlen worden war). Eingebürgert hat sich dieses Verfahren nicht, da eine direkte Bestimmung immer vorgezogen wird.

De Koninck und Prost haben weiter auch den Einfluss von verschiedenen Nebenumständen festzustellen versucht. Ihre Ergebnisse werden weiter unten an den entsprechenden Stellen angeführt.

Zuletzt wenden die Autoren die Methode auf mehrere Zinkminerale an, vergleichen dieselbe mit der Schaffner'schen Methode und empfehlen sie mit ihren Modifikationen warm.

Dieser grösseren Arbeit folgt nun nach kürzeren oder längeren Pausen eine Reihe kleinerer, die keine besondere Bedeutung haben. Lehmann (22) berichtet über die Zinkbestimmung in Sekreten und Organen. Er arbeitet nach Fahlberg. Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat stören nach ihm nicht. Er ist mit der Methode zufrieden. Miller und Hall (23) haben ihrerseits den Einfluss von Salzsäure bei 80 bis 90° untersucht. Bei steigender HCl-Menge wird der Kaliumferrocyanid-Verbrauch grösser und die Endreaktion immer unsicherer. Ammoniumchlorid stört die Schärfe nicht, vermehrt aber etwas den Ferrocyanid-Verbrauch. Zu ähnlichen Resultaten kommt auch Murrmann (24). Weitere Arbeiten über die Methode haben veröffentlicht K. Voigt (25), Lenher u. Meloche (26), Dunore (27), Frary u. Mastin (28), Meurice (29), Bedford u. Pfanstiel (30), Springer (31), Olivier (32), die sich meist auf praktische Anwendungen beschränken und wenig neues bringen. Urbasch (33) schlägt eine Modifikation vor, indem er ohne Tüpfeln unter Zusatz von Ferrichlorid zur schwach-sauren Lösung bei Siedehitze titriert. Der Endpunkt wird erkannt, indem zuerst Ferrocyanid bis zum Umschlag in Weiss zu-

gesetzt und dann mit neutraler Zinklösung zurücktitriert wird. Der Umschlag von Weiss in Bläulich soll hierbei sehr scharf sein. Ammoniumchlorid soll einen Minderverbrauch von Ferrocyanid bewirken; grössere Überschüsse von K_4Feoc vor dem Zurücktitrieren bedingen einen Mehrverbrauch, was durch Adsorption erklärt wird. Cone u. Cady (34) titrieren ebenso direkt mit Diphenylamin oder Diphenylbenzidin als Indikatoren. In saurer Lösung werden diese Substanzen von Ferricyanid dunkelblau bis violett gefärbt, durch eine Spur von Ferrocyanid schlägt die Farbe nach Grüngelb um.

In letzterer Zeit hat man mehrfach zur Zinkbestimmung die potentiometrische Methode angewandt. Von Knauth (35) und später von Bichowsky (36) vorgeschlagen, von Treadwell (37) mit günstigem Urteil geprüft, ist diese Modifikation von Hedrich (38) einer besonderen Untersuchung unterworfen worden. Er kommt zu dem Schluss, dass die potentiometrische Methode vollkommen richtige Resultate liefert. Kolthoff (39) konnte das aber nicht bestätigen, da er fand, dass der Potentialsprung vor dem Äquivalenzpunkte erfolgt. Fr. Müller (40) kommt bei der Wiederholung eines Teiles der Hedrich'schen Versuche zu demselben Schlusse wie Hedrich; Verzijl und Kolthoff (41) liefern darauf eine mit besonderer Sorgfalt durchgeführte Arbeit, worin sie die früheren Resultate Kolthoff's bestätigt finden. Erich Müller (42) findet bei der Besprechung des heutigen Standes der Forschung in unserer Frage zur Zeit keine Erklärung für diesen Unterschied in den Resultaten.

Experimenteller Teil.

Die Arbeitsmethode.

In der vorliegenden Arbeit kam ausschliesslich die potentiometrische Methode zur Anwendung.

Als Indikatorelektroden dienten Winkler'sche Platinnetzlektroden, als Messinstrument wurde ein Potentiometer von Siemens u. Halske gebraucht. Gerührt wurde mit Elektromotoren. Es erwies sich, dass mit dem Potentiometer bei Verwendung eines Umschalters sich ganz bequem auch 2 Titrationsen gleichzeitig ausführen lassen.

Die angewandten Messgefäße waren durch mehrmalige Auswägungen nach Treadwell (43) geprüft, die Kolben und Pipetten korrigiert und bei den Bürettenablesungen die erforderlichen Korrekturen überall ausgeführt worden.

Die angewandten Lösungen.

a) Zinksulfatlösung.

Als Zinksalz kam Zinksulfat von de Haën „pro analysi“ mit Garantieschein zur Anwendung. Die Reinheit wurde durch Bestimmung des Wasser- und des Zinkgehalts kontrolliert.

Wasserbestimmung.

Nach Gutbier und Staib (44) u. a. (Euler, Sullivan u. Taylor, Kolthoff, Verzijl) (45) kann man den Wassergehalt des Zinksulfats leicht durch Erhitzen bis zum konstanten Gewicht in einem Luftbad bei 320—380° bestimmen. Die Zersetzung des Zinksulfats in ZnO und SO₃ beginne erst bei 675°.

Ich gebrauchte als Luftbad einen kleinen Heizschrank und erhitze bis 360°. Das Salz befand sich in einem Platintiegel. Nach 2-maligem halbstündigem Erhitzen war das Gewicht vollkommen konstant.

Resultate:

- | | | | | |
|----|---|--------------------|-----------|-----------------------------|
| 1. | 1,7499 g ZnSO ₄ · 7H ₂ O; | Erhitzungsverlust: | 0,7664 g; | H ₂ O% = 43,79%. |
| 2. | 1,8728 g | „ | 0,8204 g; | „ = 43,80%. |
| | | | | (Theoretisch 43,85%). |

Zinkbestimmung.

Zink wurde als Zinkammoniumphosphat und als Pyrophosphat sowohl im festen Salz, als auch in einer daraus hergestellten Lösung bestimmt. Es wurde so verfahren, wie von Treadwell (46) vorgeschrieben wird. Bei den Bestimmungen als Zinkammoniumphosphat kamen Jenaer Glasfiltertiegel 1G4 zur Anwendung. Bei den Bestimmungen als Pyrophosphat wurde durch Papierfilter filtriert, getrocknet, verbrannt und die Überführung in Pyrophosphat in einem Platintiegel auf dem Bunsenbrenner zuerst durch schwaches, später durch stärkeres Glühen bewirkt.

Resultate:

1. 1,6557 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0284 g ZnNH_4PO_4	22,75	Zn.
2. 0,7688 g „	0,4767 g „	22,72	„
3. 1,1285 g „	0,5976 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	22,72	„
4. 0,8632 g „	0,4576 g „	22,74	„
5. 25 cm ³ Lösung (0,1500-m)	0,6696 g ZnNH_4PO_4	22,75	„ (0,2452 g Zn)
6. 20 „ „	0,5352 g „	22,74	„ (0,1961 g „)

Theoretisch: 22,74% Zn.

Wie die gewonnenen Resultate schliessen lassen, entsprach das verwendete Zinksulfat recht gut der Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ebenso war auch die Lösung genau, was ausserdem als Beweis der Übereinstimmung zwischen dem Literkolben und den Pipetten angesehen werden kann.

b) Kaliumferrocyanidlösung.

Die Kaliumferrocyanidlösungen wurden aus dem Präparat von Kahlbaum „zur Analyse“ hergestellt und der Titer mit Kaliumpermanganat potentiometrisch ermittelt (47). Verfahren wurde, wie es in Erich Müller's Buche vorgeschrieben wird. Die Permanganatlösung war mit von Kahlbaum bezogenem Natriumoxalat „nach Sørensen“ eingestellt. Es wurde teils nach der gewöhnlichen massanalytischen Methode (48), teils auch potentiometrisch titriert (49). Die Lösung wurde 4-literweise hergestellt und in einer grossen braunen Flasche in Verbindung mit der Bürette aufbewahrt.

Um mit derselben Lösung auch den Einfluss der Konzentration des Ferricyanids untersuchen zu können, wurde zur Lösung von vornherein kein Ferricyanid hinzugesetzt; dieses wurde bei jeder Titration extra zugefügt. Da die reine Lösung bekanntlich nicht ganz titerbeständig ist, so wurde der Titer von Zeit zu Zeit kontrolliert. Die Abnahme war recht klein; so änderte sich die erste Lösung ²⁾ in 6 Monaten von 0,0982-m auf 0,0977-m, also nur um 0,5%.

²⁾ Im ganzen kamen während der folgenden Versuche 2 Lösungen zur Anwendung.

Versuche zur Prüfung der Frage über die absolute Genauigkeit der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid.

Wie in der Literaturübersicht bereits erwähnt, besteht zur Zeit noch keine Übereinstimmung in der Frage über die absolute Genauigkeit der potentiometrischen Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid. Obwohl alle folgenden Versuchsserien in ihrer Gesamtheit darüber einen gewissen Schluss ziehen lassen, so sei es doch gestattet, hier trotzdem einige Versuche anzuführen, die gemacht worden sind, um auf diese Frage eine direkte Antwort zu erhalten. Zur Erhöhung der Sicherheit und Genauigkeit sind hier die Zinksulfatmengen einzeln eingewogen worden.

Tabelle 1.

Zinksulfat eingewogen.

Einwage in 150 cm³ Wasser gelöst und 2 cm³ 0,1-m-K₃Feic³) hinzugesetzt.

Vers. Nr.	ZnSO ₄ · 7H ₂ O g	Zn berechn. g	Temp. °C	K ₃ Feoc 0,0982-m cm ³	Zn gefunden. g	Fehler %
1	0,8910	0,2026	18	20,74	0,1997	-1,45
2	1,0854	0,2468	„	25,29	0,2435	-1,38
3	0,9391	0,2135	70	22,02	0,2120	-0,71
4	0,7943	0,1806	„	18,61	0,1792	-0,78

Diese Versuche stimmen mit denen von Kolthoff und Verzijl u. Kolthoff (45) überein, wonach man bei gewöhnlicher Temperatur 1,2—1,5%, bei erhöhter Temperatur 0,7—1,2% zu wenig findet.

Über den Einfluss verschiedener Titrationsbedingungen.

1. Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Da aus verschiedenen Gründen die Umlaufgeschwindigkeit der Motoren sich beträchtlich ändert, wurde zunächst untersucht, ob diese Änderungen irgendeinen Einfluss auf das Titrationsresultat ausüben.

³) 0,1-m-K₃Feic = zehntelmolare Kaliumferricyanidlösung.

Tabelle 2.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃FeicTemperatur: 19⁰ C

Vers. Nr.	Rühr-geschwin-digkeit	0,0978-m-K ₄ Feoc	Dauer (bis z. Sprunge) Min.	Zn gefund. g	Fehler %
5	schnell	20,16	25	0,1933	-1,43
6	langsam	20,18	24	0,1935	-1,33
7	schnell	20,12	5	0,1930	-1,58
8	langsam	„	„	„	„

Bemerkung. Bei den Versuchen 5 und 7 wurde so gerührt, dass die Lösung an den Wänden aufstieg; bei 6 u. 8 erschien die Flüssigkeit ruhig und die Oberfläche eben.

Die Rühr-geschwindigkeit hat, wie aus der Tabelle folgt, keinen Einfluss auf das Resultat. Einen deutlichen Einfluss scheint aber die Titrationsdauer zu haben. Um diesen Einfluss noch sicherer klarzulegen, sind folgende Versuche gemacht worden.

2. Einfluss der Titrationsdauer.

Tabelle 3.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer (bis z. Sprunge) Min.	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gefunden g	Fehler %
9	18	40	20,19	0,1936	-1,27
10	„	5	20,10	0,1928	-1,68
11	75	35	20,28	0,1945	-0,82
12	„	6	20,23	0,1940	-1,07

Die Titrationsdauer hat also einen deutlichen Einfluss. Wie

bei gewöhnlicher Temperatur, so auch bei 70° wird bei raschem Titrieren weniger gefunden, als bei langsamem.

Zu erklären ist das wohl entweder durch ein Niederreißen eines Teiles des Zinks mit dem Niederschlage oder wahrscheinlicher noch durch Bildung von Zn_2Feoc , welches bei raschem Titrieren keine Zeit hat sich in $K_2Zn_3Feoc_2$ umzuwandeln.

3. Einfluss der Temperatur.

Beim Betrachten der obigen Tabelle springt in die Augen ein beträchtlicher Unterschied in den Resultaten besonders der Versuche 10 und 12. Am nächstliegenden wäre es, diesen Unterschied durch eine Verschiedenheit der Titrationstemperaturen zu erklären. Die folgende Tabelle enthält nun eine grössere Reihe von Versuchen, die den Einfluss der Temperatur beleuchten.

Tabelle 4.

25 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,2451 g Zn

75 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feoc

Titrationdauer ca. 10 Minuten

Vers. Nr.	Temp. °C	0,0982-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gefunden g	Fehler %
13	18	25,20	0,2427	-0,98
14	„	25,16	0,2423	-1,14
15	40	25,27	0,2433	-0,74
16	„	„	„	„
17	65	25,28	0,2434	-0,69
18	„	25,26	0,2432	-0,78
19	„	25,29	0,2435	-0,65
20	75	25,27	0,2433	-0,74
21	„	25,28	0,2434	-0,69
22	18	25,24	0,2430	-0,86
23	„	25,19	0,2426	-1,02
24	75	25,22	0,2428	-0,94
25	„	25,26	0,2432	-0,78

Der Einfluss der Temperatur ist somit nicht gross und praktisch nur zwischen 18° und 40° oder höher merklich. Da ein Temperaturanstieg die Reaktion beschleunigt, so steht das damit in Einklang, dass bei erhöhter Temperatur mehr gefunden wird.

4. Einfluss der Verdünnung.

Tabelle 5.

10 cm³ m-ZnSO₄ (ca.)

Kein K₃Feic hinzugesetzt

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer Min.	H ₂ O cm ³	ca. 0,5-m-K ₄ Feoc cm ³
26	24	25	0	13,75
27	"	35	20	13,35
28	"	11	"	13,45
29	70	15	"	13,35
30	24	49	50	13,25
31	"	10	"	13,35
32	70	10	"	13,30
33	24	45	100	13,25
34	"	35	200	13,25
35	"	10	"	13,25
36	70	"	"	13,25
37	"	12	1000	13,20

Die Zusätze sind Zehntel-cm³-weise gemacht worden, deshalb kommen hier die kleinen Einflüsse der Temperatur und der Dauer fast gar nicht zum Ausdruck.

Der Einfluss der Verdünnung tritt in der Tabelle klar hervor; mit dem Fortschreiten der Verdünnung wird immer weniger Ferrocyamid gebraucht. Dieser Einfluss ist jedoch ziemlich unbedeutend, und spielt in praktischen Grenzen fast gar keine Rolle.

Die obige Tabelle enthält ältere Versuche, und fällt etwas aus dem gewöhnlichen Schema heraus. Deshalb sei hier noch eine andere Versuchsreihe angeführt, welche sich freilich in engeren Grenzen bewegt.

Tabelle 6.

Anfangsvolum konstant 100 cm³2 cm³ 0,1-m-K₃Feic

Zimmertemperatur (ca. 17° C) (Vers. Nr. 47 bei 75° C)

Dauer ca. 25 Min.

Vers. Nr.	0,1500-m-ZnSO ₄ cm ³	H ₂ O cm ³	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Zn ber. g	Fehler %
38	5	95	5,02	0,0481	0,0490	-1,83
39	"	"	"	"	"	"
40	15	85	15,11	0,1449	0,1471	-1,49
41	"	"	15,12	0,1450	"	-1,43
42	25	75	25,20	0,2417	0,2451	-1,39
43	"	"	25,22	0,2419	"	-1,30
44	50	50	50,53	0,4846	0,4902	-1,14
45	"	"	50,54	0,4847	"	-1,12
46	75	25	75,73	0,7263	0,7353	-1,22
47	"	"	"	"	"	"

Auch hier tritt dieselbe Erscheinung wie vorher zutage, dass nämlich mit dem Anwachsen der Konzentration der Zinklösung der negative Fehler im allgemeinen abnimmt.

5. Einfluss der K₃Feic-Konzentration.

Es ist von mehreren Forschern beobachtet worden, dass ein Feic-Gehalt bei der potentiometrischen Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid in dem Sinne einen bedeutenden Einfluss hat, dass der Titrationsgang regelmässiger und der Potentialsprung viel ausgeprägter und grösser wird. Deshalb wird gewöhnlich empfohlen mit einer Feic-Lösung, die 10/100 K₃Feic enthält, zu arbeiten. Der Einfluss der K₃Feic-Konzentration auf das Resultat ist aber bisher noch nicht untersucht worden. Es wurde deshalb die folgende Versuchsreihe angestellt.

Tabelle 7.

20 cm³ ca. 0,15-m-ZnSO₄ = 0,1792 g Znca. 70 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur (bei Verss. 58—63: 70° C)

Dauer ca. 15 Min.

Vers. Nr.	0,1-m- K ₃ Feic cm ³	0,0982-m- K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
48	0	18,49	0,1780	-0,66
49	"	"	"	"
50	0,5	18,40	0,1771	-1,17
51	1,0	18,39	0,1770	-1,21
52	"	"	"	"
53	2,0	"	"	"
54	4,0	"	"	"
55	10,0	18,43	0,1774	-1,00
56	20,0	"	"	"
57	0	18,53	0,1784	-0,44
58	"	18,40	0,1771	-1,17
59	"	18,42	0,1773	-1,06
60	1,0	18,47	0,1778	-0,78
61	10,0	18,49	0,1780	-0,66
62	20,0	18,48	0,1779	-0,72
63	0	18,50	0,1781	-0,61

Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Resultaten, die man ohne ⁴⁾ oder mit K₃Feic erhält. Ob man aber viel oder wenig davon nimmt, scheint gleichgültig zu sein.

Merkwürdig ist die Abhängigkeit von der Temperatur, welche die Wirkung des Zusatzes geradezu umkehrt. Eine Tücke der Reaktion, wie solche hier manchmal auftreten, ist jedenfalls Vers. Nr. 63.

6. Einfluss von Säuren.

a) Schwefelsäure.

Nach Zulkowsky (11) vermindert die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur den Kaliumferrocyanid-Verbrauch und ist bei höherer Temperatur ohne Einfluss. Hedrich (38),

⁴⁾ Ganz ohne Feic''' kann man natürlich überhaupt nicht arbeiten, weil sonst die Pl-Elektrode kein bestimmtes Potential zeigen würde. Eine minimale Spur Feic, die dazu genügt, enthält aber jede noch so reine Feoc-Lösung.

Verzijl und Kolthoff (41) geben an, dass bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Schwefelsäure die Titration begünstigt, indem die Potentiale sich schneller einstellen und das Resultat richtiger wird; der Sprung aber ist viel kleiner. Bei 75° soll dagegen die Titration unmöglich sein wegen der Zersetzung des Ferrocyanids durch die Schwefelsäure.

Tabelle 8.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	H ₂ SO ₄ -Konz. in n	Temp. °C	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
64	0,01	20	19,59	0,1959	-0,1
65	0,1	„	19,60	0,1960	-0,05
66	0,5	„	„	„	„
67	1,0	„	19,69	0,1969	+0,41
68	2,0	„	19,89	0,1989	+1,4
69	5,0	„	19,75	0,1975	+0,71
70	—	„	19,59	0,1959	-0,1
71	—	„	19,60	0,1960	-0,05
72	—	75	19,59	0,1959	-0,1
73	—	„	19,70	0,1970	+0,46
74	0,01	„	19,63	0,1969	+0,41
75	0,1	„	19,80	0,1980	+0,97
76	0,5	„	?	?	?
77	5,0	„	??	??	??

In Übereinstimmung mit Hedrich, Verzijl und Kolthoff zeigt die Tabelle 8 ein Anwachsen des Resultats mit Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration. Obwohl in 5-n Säure der Sprung schon sehr abgeflacht ist, lässt die Titration sich bei Zimmertemperatur auch hier noch ausführen (Umschlagspotential ca. 560 mV, Sprung (dmV/dcm³) = 100). Bei 75° ist die Titration aber nur bei einer H₂SO₄-Konzentration bis 0,1-n möglich, wobei auch schon ein beträchtlicher Plusfehler auftritt (EU = ca. 400 mV).

b) Salzsäure.

Bichowsky (36) gibt an, dass man in 10—20% Salzsäure noch gut titrieren kann. Nach den Angaben verschiedener ande-

rer Forscher vermehrt Salzsäure bedeutend den Ferrocyanid-Verbrauch.

Tabelle 9.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn
 80 „ Wasser
 2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	HCl-Konz. in n	Temp. °C	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
78	0,1	20	19,67	0,1967	+0,3
79	1,0	„	19,59	0,1959	-0,1
80	2,0	„	19,49	0,1949	-0,6
81	4,0	„	19,75	0,1975	+0,7
82	0,1	75	19,84	0,1984	+1,2
83	1,0	„	ca. 21	ca. 0,21	ca. +5

Merkwürdigerweise erniedrigt bei mir die Salzsäure anfangs das Resultat. Bei erhöhter Temperatur ist die Bestimmung schon in normaler Salzsäure ganz falsch. Aber auch schon in 0,1-normaler Säure ist der Sprung ziemlich flach und hoch.

c) Salpetersäure.

Von der Salpetersäure hat man wahrscheinlich immer von vornherein angenommen, dass sie auf Ferrocyanid oxydierend wirkt und deshalb bei der Titration nicht anwesend sein darf. Man findet daher in der Literatur keine Angaben über Salpetersäure in Verbindung mit Zinktitration. Vollständigkeitshalber führte ich einige derartige Versuche aus.

Tabelle 10.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn
 80 „ Wasser
 2 „ 0,1-m-K₃Feic
 Dauer ca. 22 Min.

Vers. Nr.	HNO ₃ -Konz. n	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %	
84	0,1	19,74	0,1974	+0,66	bei 22°
85	1,0	?	?	?	„
86	0,1	19,74	0,1974	+0,66	bei 75°

Wie zu erwarten war, vergrößert die Salpetersäure den Ferrocyanidverbrauch. Sonst waren aber die Versuche 84 und sogar auch 86 ohne Schwierigkeit ausführbar. Nr. 85 zeigt dagegen keinen bleibenden Potentialsprung.

Eine stark verdünnte Salpetersäure ist also nicht störender, als z. B. eine gleich verdünnte Schwefelsäure.

d) Essigsäure.

Obwohl schon der erste Vorschlag der Methode die Titration in essigsaurer Lösung vorschrieb, findet man doch keine näheren Angaben über den Einfluss der Essigsäure auf die Reaktion.

Tabelle 11.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Zimmertemperatur (Vers. 93 u. 94 bei 75°)

Vers. Nr.	CH ₃ COOH-Konz. n	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %	
87	0,1	19,54	0,1954	-0,36	Umschlag gut
88	1,0	19,55	0,1955	-0,31	„ „
89	2,0	19,59	0,1959	-0,1	„ „
90	4,0	19,70	0,1970	+0,46	Starker Sprung bereits bei 15 cm ³ , der jedoch langsam zurückgeht
91	5,0	ca. 16	0,16	-18	Lösung wie Gallerte
92	10,0	„	„	„	„ „ „
93	0,1	19,69	0,1969	+0,41	Umschlag gut
94	5,0	19,70	0,1970	+0,46	Unsicher; der Sprung geht bald zurück u. so auch noch bei 21 cm ³

Bei niedrigeren Essigsäure-Konzentrationen verläuft die Titration normal, steigende Konzentrationen rufen ebenfalls ein Ansteigen des Resultats hervor. Von 4-n-Essigsäure an beobachtet

man aber merkwürdige Unregelmässigkeiten, so dass bei einer 5-normalen Säure, nach der verbrauchten Ferrocyanidmenge zu urteilen, kein $K_2Zn_3Feoc_2$ mehr sich bildet, sondern fast quantitativ Zn_2Feoc .

7. Einfluss von Ammoniak.

Von Moldenhauer (20) ist empfohlen worden, in ammoniakalischem Mittel zu titrieren. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, welchen Einfluss Ammoniak bei der potentiometrischen Verfolgung der Reaktion zwischen Zink und Kaliumferrocyanid aufweist. Es zeigte sich nun, dass die Reaktion in Gegenwart von Ammoniak gänzlich gestört wird. Bei 0,1-n- NH_3 mit 20 cm³ 0,1500-n- $ZnSO_4$ und 2 cm³ 0,1-m- K_3Feic ist das Anfangspotential sehr hoch, bei ca. 13,5 cm³ 0,1020-m- K_4Feoc ist aber ein steiler Abfall wahrzunehmen, worauf das Potential nicht mehr ansteigt. Bei normalem Ammoniak ist ein kleiner Sprung bei 13 cm³ noch wahrnehmbar, bei 2-normalem vielleicht ebenfalls noch, jedoch sehr unsicher, bei 12,5. Bei 75° ist die Reaktion auch in 0,1-normalem Ammoniak vollkommen gestört.

8. Einfluss von Ammoniumsalzen.

Über den Einfluss von Ammoniumsalzen findet man in der Literatur recht verschiedenartige Angaben. Bragard (12) behauptet, dass sie keinen Einfluss zeigen, dasselbe sagt auch Lehmann (22). Andere Autoren, die einen Einfluss angeben, gehen oft diametral auseinander. Es sind deshalb ausführlichere Versuchsreihen angestellt worden, um in der Sachlage auf dem potentiometrischen Wege eine Aufklärung zu erzielen.

a) Ammoniumchlorid.

Nach Koninck und Prost (21), Murmann (24), Miller und Hall (23) vergrössert Ammoniumchlorid das Resultat, während nach Urbasch (33), Hedrich (38), Koltzoff (39) und Verzijl (41) das Gegenteil der Fall sein soll.

Tabelle 12.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	NH ₄ Cl g	Temp. °C	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
95	1	18	20,18	0,1935	-1,33
96	2	„	20,07	0,1925	-1,83
97	10	„	20,00	0,1918	-2,19
98	20	„	19,97	0,1915	-2,34
99	1	75	20,08	0,1926	-1,78
100	5	„	20,01	0,1919	-2,15
101	10	„	20,04	0,1922	-1,99
102	20	„	20,16	0,1933	-1,43

Somit bewirken bei gewöhnlicher Temperatur zunehmende Mengen von Ammoniumchlorid eine allmähliche Verminderung der Resultate, bei 75° zeigt es umgekehrt eine vergrößernde Wirkung.

b) Ammoniumsulfat.

Nach Hedrich sowie Kolthoff und Verzijl soll Ammoniumsulfat sich gerade umgekehrt verhalten, als wie sich das soeben am Ammoniumchlorid zeigte: also bei gewöhnlicher Temperatur Vergrößerung, bei 70° Verminderung der Resultate.

Tabelle 13.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	(NH ₄) ₂ SO ₄ g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,0978-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
103	1	15	12	20,29	0,1946	-0,77
104	„	„	6	20,39	0,1955	-0,31
105	5	„	80	20,40	0,1956	-0,25
106	„	„	6	20,49	0,1965	+0,20
107	10	„	20	20,48	0,1963	+0,10
108	„	„	8	20,69	0,1984	+1,20
109	20	„	180	20,46	0,1961	0,0
110	„	„	28	20,59	0,1975	+0,71
111	1	75	10	20,29	0,1946	-0,77
112	5	„	30	20,28	0,1945	-0,82
113	10	„	15	20,37	0,1953	-0,41
114	20	„	25	20,29	0,1946	-0,77

Aus den obigen Versuchen folgt:

1) Das Resultat hängt stark von der Titrationsdauer ab. Die Reaktion ist langsam. Bei schneller Arbeit wird bedeutend mehr gefunden als bei langsamer.

2) Im allgemeinen wird das Resultat bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammoniumsulfat vergrößert, bei 75° vermindert. Also werden die oben erwähnten Beobachtungen bestätigt. Ebenso findet Bestätigung die K o l t h o f f'sche Beobachtung, wonach bei gewöhnlicher Temperatur und langsamem Titrieren mit 20 g Ammoniumsulfat ein vollkommen richtiges Resultat zu erreichen ist.

c) Ammoniumnitrat.

Ammoniumnitrat soll nach K o n i n c k und P r o s t, sowie nach L e h m a n n (a. a. O.) auf die Reaktion keinen Einfluss ausüben.

V e r z i j l hat bei gewöhnlicher Temperatur einen verminderten Einfluss beobachtet.

Tabelle 14.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₂FeCl₆

Vers. Nf.	NH ₄ NO ₃ g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,0977-m- K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
115	1	18	12	20,29	0,1944	-0,87
116	„	„	4	20,29	0,1944	-0,87
117	5	„	6	20,39	0,1953	-0,41
118	10	„	25	20,39	0,1953	-0,41
119	20	„	33	20,39	0,1953	-0,41
120	20	„	6	20,49	0,1963	+0,10
121	1	75	7	20,29	0,1944	-0,87
122	5	„	8	20,29	0,1944	-0,87
123	10	„	5	20,29	0,1944	-0,87
124	20	„	„	20,29	0,1944	-0,87

Merkwürdigerweise zeigt Ammoniumnitrat hier bei gewöhnlicher Temperatur eine vergrößernde Wirkung, im Gegensatz zu der Beobachtung von V e r z i j l. Die Wirkung ist aber sehr klein und verschwindet bei höherer Temperatur.

d) Ammoniumacetat.

Tabelle 15.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feoc

Vers. Nr.	NH ₄ OOCCH ₃ g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,1021-m- K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
125	0,5	19	50	16,88	0,1690	-13,8
126	1	„	45	16,51	0,1653	-15,7
127	5	„	10	14,63	0,1464	-25,6
128	20	„	40	14,51	0,1452	-26,0
129	—	„	18	19,50	0,1952	-0,5
130	0,1	75	35	18,20	0,1822	-7,1
131	1	„	10	14,56	0,1457	-25,7
132	10	„	„	14,23	0,1424	-27,3
133	40	„	30	14,08	0,1409	-28,2

Wie bereits die Versuche mit Essigsäure und Ammoniak allein vermuten liessen, übt Ammoniumacetat sogar in ganz geringen Mengen einen recht starken Einfluss aus. Der Titrationsgang ist sonst ganz normal, der Sprung ist gut, das Resultat aber völlig falsch. Bei grösseren Mengen von Ammoniumacetat entspricht das Resultat ungefähr der Bildung von Zn₂Feoc, ist aber von der Ammoniumacetatmenge abhängig und nimmt mit der Zunahme der Salzmenge beständig ab.

9. Einfluss von Natriumsalzen.

Verzijl und Kolthoff (50) haben gefunden, dass 5 g Natriumsulfat bei Zimmertemperatur in saurer Lösung das Resultat um 0,6% (der Minusfehler also 1,5%), 5 g Natriumchlorid um 0,5% und 5 g Natriumacetat um 0,4% erniedrigen. In neutraler Lösung sind keine Versuche angestellt worden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Einfluss der Natriumsalze, mit Ausnahme von Natriumacetat, keinesfalls nachteilig, sondern eher günstig. Wenn man bedenkt, dass mit Natriumferrocyanid kein Na₂Zn₃Feoc₂, sondern Zn₂Feoc ausfällt, so wäre eine erniedrigende Wirkung der Natriumsalze zu erwarten. Es ist

merkwürdig, dass in Wirklichkeit eine vergrößernde Wirkung auftritt, im Gegensatz auch zu der Beobachtung von Verzijl in saurer Lösung.

Tabelle 16.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	Salz	Menge in g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,1021-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
134	NaCl	1	20	30	19,54	0,1956	-0,25
135	„	5	„	20	19,59	0,1961	0
136	„	10	„	30	19,60	0,1962	+0,05
137	„	1	75	14	19,51	0,1953	-0,4
138	„	10	„	„	19,60	0,1962	+0,05
139	Na ₂ SO ₄	—	19	10	19,49	0,1951	-0,5
140	„	1,6 (0,1-n)	„	15	19,60	0,1962	+0,05
141	„	16,1 (1-n)	„	20	19,59	0,1961	0
142	„	32,2 (2-n)	„	15	19,60	0,1962	+0,05
143	„	—	75	8	„	„	„
144	„	1,6 (0,1-n)	„	15	„	„	„
145	„	16,1 (1-n)	„	„	19,59	0,1961	0
146	„	32,2 (2-n)	„	„	„	„	„
147	NaNO ₃	0,8 (0,1-n)	19	12	19,49	0,1951	-0,5
148	„	8,5 (1-n)	„	„	19,60	0,1962	+0,05
149	„	25,5 (3-n)	„	10	19,59	0,1961	0
150	„	0,8 (1,1-n)	75	„	„	„	„
151	„	25,5 (3-n)	„	„	19,70	0,1972	+0,5
152	NaOOCCH ₃	1	19	30	19,49	0,1951	-0,5
153	„	10	„	?	?	?	?
154	„	1	75	20	19,40	0,1942	-1,0
155	„	10	„	?	?	?	?
				(35)	(19,50)	(0,1952)	(-0,5)

Eine sehr schädliche Wirkung übt Natriumacetat aus. Es vermindert schon in kleineren Mengen das Resultat bedeutend, in grösseren aber macht es die Titration wie bei gewöhnlicher, so auch bei erhöhter Temperatur direkt unmöglich. Beim Versuch Nr. 153 z. B. sinkt das Potential, welches schon anfangs ziemlich

niedrig (655 mV) ist, bereits bei 15,5 cm³ auf 267 und steigt darauf nur sehr langsam (nach 7 Minuten erst bis 370); bei 16 cm³ beträgt das Potential 242, nach 6 Minuten 324, nach 18 Minuten 552 und nach 33 Minuten 644 usw. Je mehr man weiteres K₄Feoc hinzufügt, um so träger wird der Potentialrückgang. Nicht viel besser ist die Sache auch bei 75°. Beim Versuch 155 enthalten die Klammern ein Resultat, welches sich mit einiger Unsicherheit bei 75° ermitteln liess.

10. Einfluss von Kaliumsalzen.

In saurer Lösung haben den Einfluss von Kaliumsulfat Hedrich (38), Kolthoff u. Verzijl (39, 41) untersucht. Hedrich fand, dass in Gegenwart von Kaliumsulfat die Potentiale sich schneller einstellen, der Sprung aber kleiner wird. Die Resultate zeigen eine Verbesserung. Kolthoff (39) bestätigt den letzterwähnten Befund, findet jedoch, dass der Sprung sich in Anwesenheit von Kaliumsalzen vergrößert. Nach Verzijl (41) wird das Resultat durch Kaliumsulfat und Kaliumchlorid wie in saurer, so auch in neutraler Lösung vergrößert, der Sprung aber soll kleiner werden.

Wie alle vorige Versuche, ist auch die folgende Versuchsreihe in neutraler Lösung ausgeführt worden.

Eine Betrachtung der Tabelle zeigt zunächst, dass im allgemeinen die Kaliumsalze eine günstige Wirkung ausüben, so dass der maximale Fehler nur etwa $\pm 0,5\%$ beträgt. Im einzelnen kann bemerkt werden, dass Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe vergrößernde, bei 75° umgekehrt eine vermindernde Wirkung zeigt. Kaliumsulfat verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur ähnlich, bei 75° aber zeigt sich keine Verminderung. Am nächsten stehen der Theorie die Resultate mit Kaliumnitrat, welches sonst eine dem Kaliumchlorid ganz ähnliche Wirkung aufweist.

Kaliumacetat ist genau ebenso schädlich, wie die früher untersuchten Acetate von Ammonium und Natrium.

Es sei noch erwähnt, dass bei meinen Versuchen mit Kaliumchlorid, -sulfat und -nitrat kein besonderer Einfluss derselben auf

Tabelle 17.

20 cm³ 0,1500-m-ZnSO₄ = 0,1961 g Zn

80 „ Wasser

2 „ 0,1-m-K₃Feic

Vers. Nr.	Salz	Menge in g	Temp. °C	Zeit vor dem Sprunge Min.	0,1020-m-K ₄ Feoc cm ³	Zn gef. g	Fehler %
156	KCl	0,7 (0,1-n)	20	19	19,64	0,1964	+0,15
157	„	7,5 (1-n)	„	15	19,66	0,1966	+0,25
158	„	gesätt. (ca. 30 g) ca. 5-n	„	26	19,72	0,1972	+0,6
159	„	0,7 (0,1-n)	75	14	19,64	0,1964	+0,15
160	„	7,5 (1-n)	„	12	19,63	0,1963	+0,1
161	„	37,3 (5-n)	„	20	19,49	0,1949	-0,6
162	K ₂ SO ₄	0,9 (0,1-n)	20	22	19,63	0,1963	+0,1
163	„	4,5 (0,5-n)	„	„	19,68	0,1968	+0,36
164	„	10 (gesätt. ca. 1-n)	„	50	19,72	0,1972	+0,56
165	„	0,9 (0,1-n)	75	12	19,69	0,1969	+0,4
166	„	4,5 (0,5-n)	„	16	19,68	0,1968	+0,4
167	„	20 (gesätt. ca. 2-n)	„	20	19,75	0,1975	+0,7
168	KNO ₃	1 (0,1-n)	19	12	19,58	0,1958	-0,15
169	„	„	„	10	19,57	0,1957	-0,2
170	„	5 (0,5-n)	„	20	19,66	0,1966	+0,25
171	„	25 (2,5-n)	24	30	19,70	0,1970	+0,45
172	„	1 (0,1-n)	75	12	19,69	0,1969	+0,4
173	„	5 (0,5-n)	„	10	19,62	0,1962	+0,05
174	„	50 (5-n)	„	14	„	„	„
175	KOOCCH ₃	1 (0,1-n)	20	14	19,59	0,1959	-0,1
176	„	5 (0,5-n)	„	16	ca. 17	ca. 0,17	-13
177	„	10 (1-n)	„	8	ca. 15,7	„ 0,157	-20
				180	19,70	0,1970	+0,5
178	„	30 (3-n)	„	5	ca. 15	ca. 0,15	-23
179	„	1 (0,1-n)	75	20	19,41	0,1941	-1,0
180	„	„	„	35	19,59	0,1959	-0,1
181	„	5 (0,5-n)	„	36	„	„	„
182	„	38 (ca. 4-n)	75	105	19,6	0,196	-0,05

U n s i c h e r !

die Grösse des Sprunges nachweisbar war. Wohl aber wurde die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale etwas grösser.

Zusammenfassung.

1. Versuche zur Prüfung der Frage über die absolute Genauigkeit der potentiometrischen Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid ergaben unter den angegebenen Bedingungen eine Übereinstimmung mit den Resultaten von Kolthoff und Verzijl, wonach man bei Zimmertemperatur 1,2—1,5%, bei erhöhter Temperatur (70°) 0,7—1,2% zu wenig findet. Kleine Veränderungen in den Titrationsbedingungen lassen aber manchmal die Resultate viel besser erscheinen.

2. Von den untersuchten Bedingungen und Zusätzen zeigten einen mehr oder weniger deutlichen Einfluss auf das Titrationsresultat die folgenden: Titrationsdauer, Temperatur, Verdünnungsgrad, Kaliumferricyanid, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak, Chloride, Sulfate, Nitrate und Acetate des Ammoniums, Natriums und Kaliums.

3. Das Resultat wurde vergrößert und dabei in der Regel verbessert durch: 1) Verlangsamung der Titration, 2) Erhöhung der Temperatur, 3) Erhöhung der Konzentration der Zinklösung, 4) Anwesenheit des Kaliumferricyanids (bei 70°), 5) Zusätze von: Schwefelsäure (Konzentration der Säure bis 4-n und Zimmertemperatur), Salzsäure (Konz. bis 4-n und Zimmertemperatur), Salpetersäure (Konz. bis 0,1-n), Essigsäure (Konz. bis 4-n), Ammoniumchlorid (bei 75°), Ammoniumsulfat (bei 18°), Ammoniumnitrat (bei 18°) sowie von Natrium- u. Kaliumsalzen (Chloriden, Sulfaten und Nitraten).

4. Das Resultat wurde vermindert und dabei in der Regel verschlechtert durch: 1) schnelle Titration, 2) Verdünnung der Zinklösung, 3) Zusätze von: Kaliumferricyanid (bei gewöhnlicher Temperatur), Ammoniumchlorid (bei 18°), Ammoniumsulfat (bei 75°), Kaliumchlorid (bei 75°) und Kaliumnitrat (bei 75°).

5. Keinen Einfluss auf das Resultat zeigten: 1) die Rührgeschwindigkeit in den Grenzen, wie sie beim Rühren mit Hilfe eines Elektromotors vorkommen kann, 2) Änderungen in der Konzentration des Kaliumferricyanids, 3) Ammoniumnitrat bei 75°.

6. Die Titration wurde gestört durch Anwesenheit von: 1) Essigsäure in einer Konzentration über 4-n, 2) Ammoniak, 3) Acetaten des Ammoniums, Natriums und Kaliums. Es konnte hier bis 28% zu wenig gefunden werden.

7. Die richtigsten Resultate wurden erhalten in Gegenwart: 1) grösserer Mengen von Ammoniumsulfat bei 15° und recht langsamer Titration, 2) grösserer Mengen von Ammoniumnitrat bei 18° und schneller Titration, 3) von Kaliumsalzen (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) und 4) von Natriumsalzen (Chlorid, Sulfat oder Nitrat), wobei mit Natriumsalzen die Resultate am besten und sichersten waren.

* * *

Herrn Professor G. Landesen möchte ich auch an dieser Stelle für verschiedene Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit meinen aufrichtigsten Dank ausdrücken.

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Universität Tartu, Mai 1930.

Literatur.

1. M. Galetti, Bull. de la soc. de chim. 2, 83 (1864); 9, 369 (1869); Z. anal. Ch. 4, 213 (1865).
2. —, Mém. présenté à l'Acad. roy. des sciences de Turin 1856.
3. —, Z. anal. Ch. 8, 135 (1869).
4. Renard, C. R. 67, 450 (1868).
5. Reindel, Dinglers polyt. Journ. 190, 395 (1868).
6. Fahlberg, Z. anal. Ch. 13, 379 (1874).
7. Mohr, Fr., Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode, 4. A., S. 446 (1874).
8. —, Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode, 5. A., S. 408 (1877).
9. F. Maxwell Lyte, Chem. News 31, 222 (1875).
10. F. Laur, Bull. de la Soc. de l'ind. minér. (2) 4, 147 (1875).
11. K. Zulkowsky, Dinglers polyt. Journ. 249, 175 (1883).
12. M. Bragard, Inaug.-Diss., S. 56. Berlin 1887.
13. F. Regelsberger, Z. ang. Ch. 4, 475 (1891).
14. B. Himmann, School of Mines Quart. 1893, Nr. 1; Chem. News 67, 30 (1893).
15. Report of the technical Determination of Zinc Color. Scient. Soc. Pueblo 1892, Juni (nach H. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks, S. 49. Stuttgart 1907).
16. Giudice, Giorn. Farm. Chim. 31, 337 (1882); Chem.-Zeit. 1882, 1034.
17. Bragard, Inaug.-Diss., S. 59. Berlin 1887.
18. Donath und Hattensaur, Chem.-Zeit. 14, 323 (1890).
19. Voigt, Z. ang. Ch. 2, 307 (1889).
20. Moldenhauer, Chem.-Zeit. 13, 1220 (1889).
21. De Koninck u. Prost, Z. ang. Ch. 9, 460, 564 (1896).
22. Lehmann, Arch. f. Hygiene 28, 291; Z. anal. Ch. 33, 723 (1899).
23. Miller u. Hall, Columbia School of Mines Quart. 21, 267 (1900); C. 1900, II, 146.
24. Murmann, Z. anal. Ch. 45, 174 (1906).
25. Voigt, Z. ang. Ch. 24, 2195 (1911).
26. Lenher u. Meloche, J. Americ. Ch. Soc. 35, 134 (1913); C. 1913, I, 1305.
27. Dunorest, J. Ind. Eng. Ch. 5, 302 (1913); C. 1913, I, 1894.
28. Frary u. Mastin, J. Ind. Eng. Ch. 5, 738 (1913); C. 1913, II, 1517.
29. Meurice, Ann. Chim. analyt. appl. 18, 342 (1913); C. 1913, II, 1518.
30. Bedford u. Pfanstiel, J. Ind. Eng. Ch. 6, 881 (1914); C. 1915, I, 706.

31. Springer, Z. ang. Ch. 30, 173 (1917); C. 1917, II, 324.
32. Olivier, Bull. Soc. Chim. Belgique 28, 188 (1920); C. 1920, IV, 355.
33. Urbasch, Chem.-Ztg. 46, 6, 29, 53, 97, 101, 125, 133, 138 (1922); C. 1922, II, 1154.
34. Cone u. Cady, J. Americ. Ch. Soc. 49, 356 (1927).
35. Knauth, Dissertation. Dresden 1915.
36. Bichowsky, J. Ind. Eng. Ch. 9, 668 (1917); C. 1918, I, 1070.
37. Treadwell, Helv. chim. acta 2, 694 (1919).
38. Hedrich, Dissertation. Dresden 1919.
39. Kolthoff, Rec. 41, 425 (1922); C. 1922, IV, 1094.
40. Fr. Müller, Z. anorg. Ch. 128, 125 (1923).
41. Verzijl u. Kolthoff, Rec. 43, 380 (1924); auch Verzijl, Dissertation. Utrecht 1923.
42. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 4. A. (1926), S. 145.
43. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, II, 9. A. (1921), S. 441.
44. Gutbier u. Staib, Z. anal. Ch. 61, 97 (1922).
45. Euler, Z. anorg. Ch. 25, 146 (1900).
Sullivan u. Taylor, J. Ind. Eng. Ch. 1, 476 (1909).
Kolthoff, Rec. 41, 430 (1922).
Verzijl, Dissertation, S. 12. Utrecht 1923.
46. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Ch., 9. A. (1921), S. 117.
47. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 4. A. (1926), S. 156.
48. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Ch., II, 9. A. (1921), S. 513.
49. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, 4. A. (1926), S. 152.
50. Verzijl, Dissertation, S. 44. Utrecht 1923.
Verzijl u. Kolthoff, Rec. 43, 386 (1924).

Inhaltsverzeichnis.

Geschichtliches	3
Experimenteller Teil	7
Die Arbeitsmethode	7
Die angewandten Lösungen	8
Versuche zur Prüfung der Frage über die absolute Genauigkeit der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid	10
Über den Einfluss verschiedener Titrationsbedingungen	10
1. Einfluss der Rührgeschwindigkeit	10
2. Einfluss der Titrationsdauer	11
3. Einfluss der Temperatur	12
4. Einfluss der Verdünnung	13
5. Einfluss der K_3Feic -Konzentration	14
6. Einfluss von Säuren	15
7. Einfluss von Ammoniak	19
8. Einfluss von Ammoniumsalzen	19
9. Einfluss von Natriumsalzen	22
10. Einfluss von Kaliumsalzen	24
Zusammenfassung	26
Literatur	29
