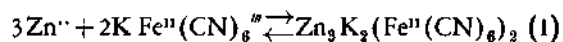


Über die praktische Verwendbarkeit der potentiometrischen Titration von Zink mit Kaliumferrocyanidlösung

Die potentiometrische Titration von Zink mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid als Titriermittel bietet gegenüber den anderen Bestimmungsmethoden des Zinks, seien es gewichts- oder massanalytische Verfahren, bei gleicher Zuverlässigkeit mancherlei Vorteile.

Die vorliegende Methode wurde im Laboratorium des M. T. A. Enstitüsü für die quantitative Bestimmung von Zink in Bolkardağ-Erzen angewendet.

Zum besseren Verständnis des Verfahrens der potentiometrischen Zinkbestimmung sei im folgenden zunächst ein kurzer Überblick über die theoretischen Grundlagen desselben gegeben [1].



bis zu einem bestimmten Gleichgewicht, bei welchem noch eine bestimmte, von der Konzentration der Komponenten abhängige Menge Zn^{++} - bzw. $\text{K Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{\text{W}}$ - Ionen vorhanden ist. Die Anwesenheit dieser Ionen ruft an einer in die Flüssigkeit eingetauchten Elektrode ein Potential, das Gleichgewichtspotential, hervor. Kombiniert man ein solches System mit einer Normalelektrode so entsteht ein Stromkreis und man kann die EMK dieses Elementes, d. h. obiges Gleichgewichtspotential messen [2].

[1] Ausführlicher siehe E. Müller: Elektrometrische (Potentiometrische) Massanalyse 5. Auflage, 1932. Verl. Steinkopff, Dresden.

Beim Zusammentreffen einer Zinksalzlösung mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid verläuft die Ionenreaktion:

[2] In Wirklichkeit misst man die Spannungsdifferenz zwischen Versuchs- und Normalelektrode.

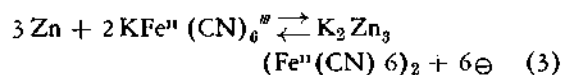
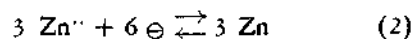
Dies Gleichgewichtspotential ändert sich im Laufe der Titration dauernd, da ja die Konzentration der Komponenten infolge Abscheidung des unlöslichen $\text{Zn}_3\text{K}_2(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_2$ einer fortschreitenden Änderung unterliegt. Sind aber zu der zu titrierenden Zinksalzlösung gemäß der Gleichung (1) auf 3 Mole Zink genau 2 Mole Kaliumferrocyanid zugegeben, ist also der Endpunkt der Titration erreicht, so steht die Menge der durch Überführung in das unlösliche $\text{Zn}_3\text{K}_2(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_2$ vernichteten Zn^{++} - und $\text{K Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{\text{W}}$ - Ionen im Verhältnis 3: 2. Aber auch die infolge unvollständigen Verlaufes der Reaktion verbliebenen Zn^{++} - bzw. $\text{K Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{\text{W}}$ - Ionen stehen im Konzentrationsverhältnis von 3: 2. Daraus geht hervor, dass das Gleichgewichtspotential im Titrationsendpunkt, das Umschlagspotential, immer ein ganz bestimmtes ist. Ist das Umschlagspotential bekannt, so könnte also die Titration in der Weise ausgeführt werden, dass man während der Titration dauernd Potentialmessungen ausführt und solange Kaliumferrocyanidlösung zugibt, bis das indizierte Potential einen gleichen Wert hat wie das betreffende Umschlagspotential, oder aber man könnte bei Gegenschaltung einer Spannung, die gleich dem Umschlagspotential ist, bis zur Stromlosigkeit des Systems titrieren.

Aber auch wenn das Umschlagspotential einer Reaktion unbekannt ist, kann man eine potentiometrische Titration ausführen, da das Gleichgewichtspotential beim Ende der Titration eine plötzliche, starke Änderung erfährt, also

ein Potentialsprung auftritt. Setzt man also zu einer Zinksalzlösung nach und nach kleinere Mengen Kaliumferrocyanidlösung in gleichen Anteilen, und trägt man die zugesetzte Kaliumferrocyanidmenge als Funktion der gemessenen Potentiale in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine Kurve, die am Endpunkt der Titration einen scharfen Knick und einen Wendepunkt zeigt (s. Abb. 1). Eine derartige Ermittlung des Titrationsendpunktes hat allerdings, den Nachteil, dass zur Ausführung einer Zink-Bestimmung, mindestens 2 Titrationen erforderlich sind, die erste ist nötig zur Ermittlung der ungefähren Lage des Potentialsprunges und die zweite zu seiner genaueren Festlegung.

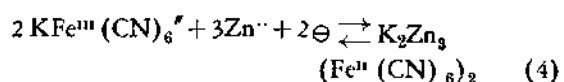
Dieser Umstand bietet in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten und daher ist diese Arbeitsweise wegen ihrer sonstigen Vorzüge die gebrauchlichere.

Zerlegt man die durch Gleichung (1) ausgedrückte Reaktion in die entsprechenden Teilreaktionen, so erhält man: [I]



Da in diesen Gleichungen ausser Zinkionen auch metallisches Zink vorkommt, wäre das Potential, das durch den Vorgang (2) entsteht, an einer Zinkelektrode zu messen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass eine Zinkelektrode auf diesen Vorgang, besonders gegen Ende der Titration, nicht richtig entspricht, was auf einer Passivierung der Elektrode infolge komplizierter Nebenvorgänge beruht. Daher ist die Messung des Potentials des Vorganges (2) an einer Zinkelektrode nicht mit genügender Genauigkeit möglich.

Man kann die durch Gleichung (1) ausgedrückte Reaktion jedoch auch auf folgende Weise in Teilreaktionen zerlegen;



[1] Nach E. Muller: Elektrometr. (Potentiometr.) Massanalyse S. 53



Da hier kein Metali an den Reaktionen teilnimmt, kann das Gleichgewichtspotential an einer Platinelektrode unter Zufügung von etwas Ferricyankalium zur Lösung indiziert werden, wobei der potentialbestimmende Vorgang durch (5) dargestellt wird. Es ist leicht nachweisbar, dass das Potential der Platinelektrode, ebenso wie das der Zinkelektrode, eine Funktion der Zinkionenkonzentration ist [I].

Das ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt dass die Konzentration der $\text{KFe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ -Ionen von der der Zn^{++} -Ionen abhängt, der Vorgang (5) also indirekt ebenfalls von letzterer abhängig ist.

Die Genauigkeit einer potentiometrischen Titration ist u. a. bedingt durch die Grösse des Potentialsprunges. Im Falle der Zinktitration hängt letztere nur ab von der Zinkkonzentration der zu titrierenden Lösung und von dem Löslichkeitsprodukt der gefällten Zinkverbindung.

Das Kaliumzinkferrocyanid ist verhältnismässig schwer löslich, so dass von dieser Seite kein ungünstiger Einfluss auf die Grösse des Potentialsprunges wirksam ist. Wesentlich für eine einwandfreie Titration ist, dass dieselbe in neutraler oder ganz schwach saurer Lösung vorgenommen wird, denn in stark salzsäurer Lösung findet eine merkliche Zersetzung des Kaliumzinkferrocyanids statt, wodurch der Potentialsprung überdeckt und unscharf wird.

Durch die nachstehend beschriebenen Versuchstitrationen sollte festgestellt werden, bei welcher unteren Zinkkonzentration noch praktisch brauchbare Resultate erzielt werden können, wie andere Salze, hauptsächlich NH_4Cl , und die Temperatur auf das Resultat einwirken und welches im allgemeinen die praktisch günstigsten Bedingungen für die Ausführung der Titration sind.

Für die Versuche wurde eine Lösung von ca 35 g. ohem. reinem Zinksulfat in 1 Liter Wasser benutzt. Von dieser Lösung wurden jedes-

[I] Nach E. Muller Elektrometr. (Potentiometr.) Massanalyse S 53

mal genau 25 cm³ zu den im folgenden beschriebenen Titrationen verwandt. Der Zinkgehalt in 25 cm³ Lösung, - durch Fällung als Zn S und Wägung als Zn O bestimmt - betrug 0.1976 g. Die zur Titration benutzte Kaliumferrocyanidlösung enthielt in 1 Liter ca 45 g. K₄ Fe (CN)₆ und etwas Kaliumferricyanid.

Als Normalelektrode diente eine Hg/HgCl-Elektrode. Die Indikatorelektrode bestand aus einem in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht von 1 m/m Dicke, dessen blankes, in der zu titrierenden Flüssigkeit befindliches Ende eine Länge von 1 1/3 cm hatte. Der Stromschlüssel enthielt gesättigte Kaliumsulfatlösung. Die Potentialmessungen wurden mit einem Röhrenpotentiometer ausgeführt.

Die Arbeitsweise bei Ausführung der Titrationen war folgende:

Die Zinksalzlösung wurde in dem zur Titration benutzten Becherglas auf 350 - 400 cm³ verdünnt, mit 2 Tropfen Methylorange (0.1%ig) versetzt und darauf durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht. Nach Inbetriebsetzung des Rührers wurde so lange verdünnte Schwefelsäure (1: 10) zugetropft, bis eine bleibende Rotfärbung entstand. Dann wurde auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und die im folgenden genannten Reagenzien zugesetzt. Die Kaliumferrocyanidlösung wurde anfang in grossen, in der Nahe des Titrationsendpunktes in kleineren Mengen und schliesslich tropfenweise zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde gewartet, bis sich das Potential eingestellt hatte, und sich der Zeiger des Millivoltmeters, in Ruhe befand. Der Zeigerstand des Millivoltmeters wurde nach jeder Zugabe notiert und die Ablesungen als Funktion der zugegebenen cm³ Kaliumferrocyanidlösung in ein Koordinatensystem eingetragen, Die Mitte des so erhaltenen Potentialsprunges wurde als Endpunkt der Titration angenommen.

Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angeführt. Gemäss diesen Bedingungen betrug also die Zinkkonzentration in der zu titrierenden Lösung 0.1976 g. pro 400 cm³ d. h. rund 0.5 g/L (0.008 mol/L).

Tabelle I.

Vorgelegt 25 cm ³ Zinksulfatlösung = 0.1976 g. Zn — Zinkkonzentration = 0.5 g/l (0.008 Mol/l)		
Zusätze	Temperatur	Verbrauch an Kaliumferrocyanid cm ³ Im Mittel
0.5 cm ³ HCl	65°	I. 18.70 II. 18.75 18.73
5g(NH ₄) ₂ SO ₄	65°	I. 18.80 II. 18.80 18.80
5g(NH ₄) ₂ SO ₄	20°	I. 18.98 II. 19.03 19.01
5 g K ₂ SO ₄	65°	I. 18.90 II. 18.95 18.93
5 g NH ₄ Cl	65°	I. 18.88 II. 18.93 18.91

Die graphische Darstellung, aus der die erhaltenen Resultate anschaulicher zu erkennen sind, ist in Abb. 1. gezeigt. In derselben ist nur der Teil der Kurve in der Nahe des Potentialsprunges wiedergegeben. Bei Vergleich der einzelnen Kurvenbilder ergibt sich folgendes:

Die Titration in salzsaurer Lösung (Abb. 1 a) zeigt einen verhältnismässig kleinen Potentialsprung. Ausserdem ist derselbe infolge der in der Lösung vorhandenen Salzsäure, die das ausgefallte K₂ Zn₃ (Fe¹¹(CN)₆)₂ zersetzt, flach, verschwommen und tritt zu früh auf.

Bedeutend schärfer tritt der Potentialsprung bei allen anderen in schwach schwefelsaurer Lösung ausgeführten Titrationen hervor. Abb. 1 b zeigt die Titration bei Gegenwart von (NH₄)₂SO₄ bei 65°. Der Potentialsprung erscheint hier besonders gross, ist aber in Wirklichkeit nicht grösser als bei den anderen Titrationen, da die den Spannungsabfall hervorruhende Menge Kaliumferrocyanid doppelt so gross war (0.1cm³) wie bei den anderen Titrationen (0.05 cm³).

Die folgenden Titrationen, die in Gegenwart von (NH₄)₂ SO₄ bei Zimmertemperatur (Abb.1c), von K₂ SO₄ bei 65° (Abb I d) und von NH₄ Cl bei 65° (Abb. I e) ausgeführt wurden, zeigen - was die Grösse und Scharfe des Potentialsprunges betrifft - ein ziemlich einheitliches Bild.

Geringe Unterschiede im Verbrauch an Kaliumferrocyanidlösung sind vorhanden, jedoch sind, wie die mehrfach ausgeführten Titrations zeigten, die Werte bei streng eingehaltenen, gleichen Titrationsbedingungen gut reproduzierbar. Zur Erzielung übereinstimmender und der Wirklichkeit möglichst nahe-kommender Resultate ist also die Einhaltung gleicher Bedingungen der Titration, sowohl bei der Titereinstellung der Kaliumferrocyanidlösung als auch bei der Ausführung der Analyse Voraussetzung.

Ein Nachteil der bei Zimmertemperatur ausgeführten Titration (Abb I c) ist die sehr langsame Einstellung des Potentials. Es dauerte oft 3-5 Minuten bis der Zeiger des Millivoltmetes, nach Zugabe einer Portion Kaliumferrocyanidlösung in der Ruhelage verharrete. Bei 65°, besonders noch dazu bei Gegenwart von K₂ SO₄, stellte sich das Potential sehr schnell ein, so dass diese Arbeitsweise die beste ist.

Von besonderer Bedeutung ist die Feststellung, dass die Gegenwart von NH₄Cl von sehr geringem Einfluss auf den Gang der Titration, wie auch auf das Resultat ist. Denn der Verbrauch an Kaliumferrocyanidlösung beträgt bei Zusatz von NH₄Cl (Kurve I e) 18,87 cm, bei Zusatz von K₂SO₄ (Kurve I d) 18,93 ccm; das ist ein Unterschied von 0,06 ccm, der also praktisch bedeutungslos ist. Dieser Umstand verdient Hervorhebung, da die im Gang einer Erzanalyse erhaltene, zur Zinktitration bestimmte Flüssigkeit in der Regel NH₄Cl enthält.

Zur Ermittlung des Einflusses der Zinkkonzentration auf das Resultat und den Gang der Titration wurde eine weitere Serie potentiometrischer Bestimmungen ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde die nach dem oben angegebenen Rezept hergestellte Zinksulfatlösung auf genau das 10 fache verdünnt und von dieser Lösung wurden jedesmal genau 25 cm³ angewandt. Die vorgelegte Zinkmenge betrug also 0,01976 gr., die Konzentration demnach (bei ca 400 cm³ Titrierflüssigkeit) rund 0,05 g/l bzw. 0.0008 Mol/l. Die zur Titration benutzte Kaliumferro-

cyanidlösung enthielt in 1. Liter ca 4,5 g K₄ F₂ (CN)₆ neben etwas Ferricyankalium.

Die Titration selbst wurde wie eingangs beschrieben ausgeführt. Die Tabelle II zeigt die Titrationsbedingungen und Resultate, deren charakteristische Faile in Abb 2 graphisch dargestellt sind.

Tabelle II.

Vorgelegt 25 cm ³ Zinksulfatlösung = 0.1976 g. Zn — Zinkkonzentration = 0.05 g/l (0.0008 Mol/l)			
Zusätze	Temperatur	Verbrauch an Kaliumferrocyanid cm ³ im Mittel	
Ohne Zusatz	65°	I. 19.00	18.98
		II. 18.95	
		III. 18.98	
5 g K ₂ SO ₄	65°	I. 18.90	18.89
		II. 18.83	
		III. 18.95	
5 g K ₂ SO ₄ + 5 g NH ₄ Cl	65°	I. 19.00	19.00
		II. 19.05	
		III. 18.95	

Abb. 2 a gibt den Kurvenverlauf in der Nahe des Titrationsedpunktes in schwach schwefelsaurer Lösung, Abb. 2 b bei Gegenwart von Kaliumsulfat und Abb. 2 c bei Gegenwart von Kaliumsulfat + Ammoniumchlorid wieder.

Daraus ist zu ersehen, dass auch in dieser Verdünnung das Resultat durch die Anwesenheit der zugegebenen Salze, besonders durch NH₄Cl, praktisch unbedeutend beeinflusst wird. Der Potentialsprung ist jedoch verhältnismässig klein, weniger scharf und sehr flach. Bei sorgfältiger Arbeitweise aber seine Lage unzweideutig zu erkennen. Die Potentialeinstellung dauerte länger (bis zu 1 Minute) als bei Verwendung konzentrierter Lösungen. Auf Grund dieser Versuchsserie muss angenommen werden, dass die hier angewandte Konzentration, d. h. 0.0008 Mol l Zn, die untere Grenze ist, bei der noch praktisch brauchbare Resultate erzielt werden.

Nach den Versuchen ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift:

Die zu titrierende zinkhaltige Flüssigkeit, die von den anderen Elementen der Schwefelwasserstoff und Schwefelammoniumgruppe frei sein muss, wird in einem Becherglas von 600 cm³ Inhalt mit 50 cm³ einer gesättigten Kaliumsulfatlösung (= ca 5 g. K₂ SO₄) versetzt und auf 350-400 cm³ verdünnt. Darauf setzt man unter Rühren Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, 2 Tropfen Methylorange (0.1 % ig.) und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure (1: 10) bis zur eben bleibenden Rotfärbung hinzu und titriert bei gleichbleibender Temperatur von 65°.

Durch eine erste Titration wird die ungefähre Lage des Potentialsprunges festgestellt, wobei man die Kaliumferrocyanidlösung zunächst in grösseren Portionen (3-5 cm³) zugibt und dann 1 cm³ - oder besser 0,5 cm³ - weise, bis der Ausschlag des Millivoltmeters anzeigt, dass das Ende der Titration erreicht bzw. überschritten ist.

Darauf bestimmt man durch eine zweite Titration die Lage des Potentialsprunges genau, indem man die durch die erste Titration ermittelte Kaliumferrocyanidmenge bis auf 1 cm³ auf einmal zugibt und darauf in Volumschritten von 0,05 bis 0,1 cm³ vorgeht. Als Endpunkt der Titration ist die Mitte zwischen der letzten Zugabe vor dem Potentialsprung und der den Potentialsprung hervorruhenden Zugabe anzunehmen, wobei zu beachten ist, dass die letzten zugegebenen Portionen an Titrierflüssigkeit klein und von gleichem Volumen sein müssen.

Die Ermittlung des Titres der Kaliumferrocyanidlösung erfolgt unter denselben Bedingungen wie die eigentliche Bestimmung, wobei man eine Zinksalzlösung von genau bekanntem Gehalt anwendet.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiete werden zur Zeit noch fortgesetzt, um die Methode in ihrer Ausführungsform noch zu verbessern.

Ing Chem E. Thielmann