

Elektrometrische Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Von

Erich Müller und Hans Lauterbach.

Die Titration von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat liefert, wie eine eingehende Untersuchung¹⁾ lehrte, sehr genaue Resultate, wenn man durch eine genügende Schwefelsäure und hinreichende Verdünnung dafür sorgt, dass es nicht zur Ausscheidung des Doppelferrocyanides $K_2MnFe(CN)_6$ kommt. Immerhin gehört einige Übung dazu, den das Ende der Titration anzeigenden Umschlag vom Gelbgrün der Ferricyanidlösung in die erste Rotfärbung des überschüssigen Permanganates zu erkennen. Bei künstlichem Lichte ist es schwer, richtige Resultate zu bekommen. Deshalb versuchten wir, diese Titration elektrometrisch durchzuführen, was ausgezeichnet gelang.

Für die Versuche diente eine Ferrocyankaliumlösung, von der 10 *ccm*, mit 200 *ccm* Wasser verdünnt und mit 25 *ccm* 4 n- H_2SO_4 versetzt, im Mittel mehrerer Bestimmungen 9,13 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ -Permanganatlösung bis zur Rotfärbung gebrauchten.

Dieselbe Ferrocyankaliumlösung wurde nun mit derselben Permanganatlösung in bekannter Weise²⁾ elektrometrisch titriert. In den Titrierbecher tauchte ein Winklersches Platindrahtnetz als Indikator-elektrode. Sie war durch einen mit gesättigter Natriumsulfatlösung gefüllten elektrolytischen Stromschlüssel mit der Normal-Kalomelektrode zum galvanischen Element verbunden, dessen EK während der Titration nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument verfolgt wurde. Die kompensierende Spannung wurde von dem Ostwaldschen Dekadenrheostaten, dessen 1000 Ohm durch einen Bleisammler kurz geschlossen waren, abgezweigt und ist im folgenden stets in Ohm angegeben. Während der Titration wurde die Lösung durch einen mit Motor betriebenen Rührer in Bewegung gehalten. Die Temperatur war die der Umgebung.

Von den vielen, gut reproduzierbaren, ausgeführten Versuchen beschränken wir uns auf die Wiedergabe einiger weniger.

¹⁾ Erich Müller und O. Diefenthaler, Ztschrft. f. anorg. Chem. **67**, 418 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 383 (1911).

²⁾ Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Verlag von Steinkopff, Dresden.

Versuch 1.

10 *ccm* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung + 200 *ccm* H_2O + 25 *ccm* 4 n- H_2SO_4

Zusatz von Permanganat a	Komp. Ohm b	Richtungs- koeffizient db/da
<i>ccm</i> 0	144	
" 5	171	
" 8	192	
" 8,50	200	
" 9,00	225	
Tropfen 5	238	
" 6	244	550
" 7	258	1284
" 8	267 nach 1 Min.	
	281 " 3 "	
	281 " 5 "	2109
" 9	286 " 1 "	
	312 " 3 "	
	317 " 5 "	
	319 " 10 "	3485
" 10	325 " 1 "	
	359 " 3 "	
	376 " 5 "	
	377 " 10 "	5319 Maximum
" 11	387 " 1 "	
	404 " 5 "	
	405 " 10 "	2568
" 12	410 " 1 "	
	417 " 3 "	
	420 " 10 "	1376 Farbumschlag

12 Tropfen = 0,13 *ccm*.Maximum des Richtungskoeffizienten bei 9,11 *ccm* Permanganat.Rotfärbung bei 9,13 *ccm* Permanganat.

In der Nähe des Sprunges stellen sich die Potentiale erst nach einigen Minuten konstant ein. Für das Resultat macht es aber nichts aus, ob man dieses Konstantwerden abwartet oder ob man stets nach einer Minute oder sofort abliest, wie folgende Daten zeigen.

Versuch 2.

Wiederholung von Versuch 1. Eine Minute nach jedem Zusatz von Permanganat abgelesen.

Zusatz von Permanganat a	Komp. Ohm b	Richtungs- koeffizient db/da
<i>ccm</i> 0,0	148	
" 5,0	170	
" 8,0	191	
" 8,5	198	14
" 9,0	224	52
Tropfen 1	226	143
" 2	229	214
" 3	232	214
" 4	238	428
" 5	245	500
" 6	259	1000
" 8	285	928
" 9	352	3356 Maximum
" 11	384	1856 Farbumschlag
" 12	404	1428

13 Tropfen = 0,17 *ccm*.

Maximum des Richtungskoeffizienten bei 9,11 *ccm* Permanganat.

Rotfärbung bei 9,14 *ccm* Permanganat.

Versuch 3.

Wiederholung von Versuch 1. Potentiale sofort nach jedem Permanganatzusatz abgelesen.

Zusatz von Permanganat a	Komp. Ohm b	Richtungs- koeffizient db/da
<i>ccm</i> 0,0	149	
" 9,0	216	
Tropfen 5	257	
" 6	275	1285
" 7	297	1571
" 8	335	2713 Maximum
" 9	365	2142 Farbumschlag
" 10	395	

10 Tropfen = 0,14 *ccm*.

Maximum des Richtungskoeffizienten bei 9,11 *ccm* Permanganat.

Rotfärbung bei 9,13 *ccm* Permanganat.

Folgendes Kurvenbild stellt die Abhängigkeit des Potentials von dem Fortschritt der Titrations graphisch dar. 1 und 2 beziehen sich auf sofortige Ablesung, 3 und 4 auf Ablesung nach einer Minute.

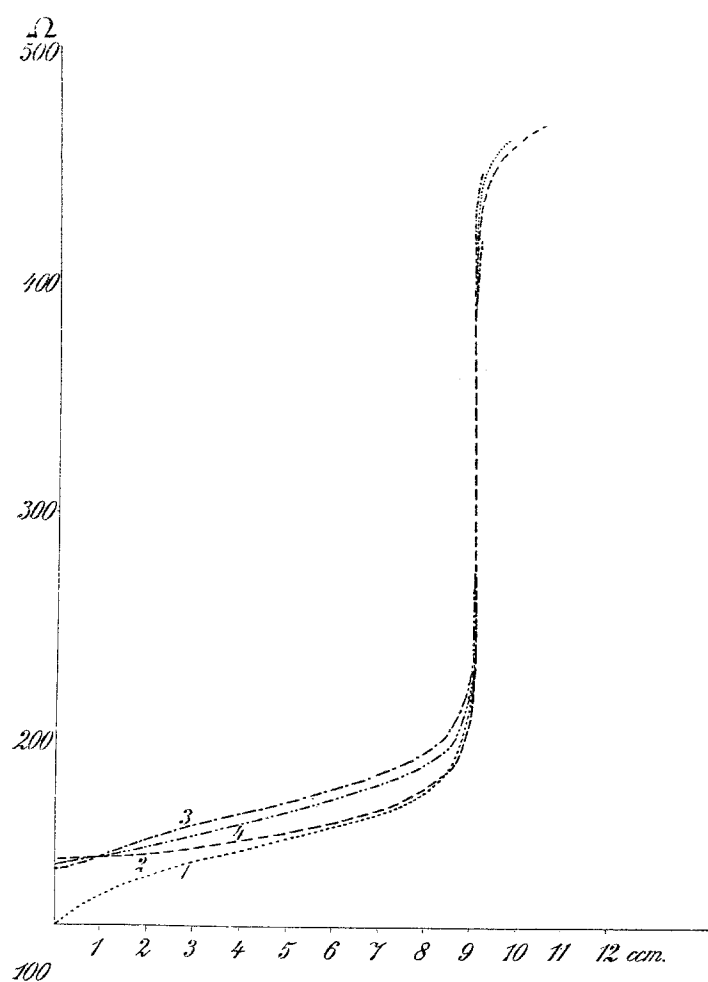


Fig. 20.

Ein Einfluss der Säurekonzentration und der Verdünnung in weiten Grenzen ist nicht zu erkennen, wie die nächste Zusammenstellung zeigt.

Man gebraucht bei der elektrometrischen Titration stets etwas weniger Permanganat, als bei der gewöhnlichen; man kann beobachten,

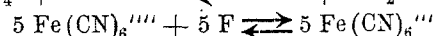
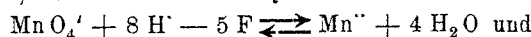
dass der Tropfen, der den Potentialsprung bewirkt, die Farbe der Lösung noch unverändert lässt und dass erst der nächste Tropfen die erste erkennbare Rotfärbung bewirkt. Das ist dieselbe Erscheinung, der man auch bei anderen mit Permanganat ausgeführten Maßanalysen begegnet¹⁾; sie hat darin ihren Grund, dass, um das Permanganat zu sehen, stets ein Überschuss über die zur Oxydation benötigte Menge verwendet werden muss, was bei grossen Verdünnungen zu einer merklichen Erhöhung der Resultate führt. Die elektrometrische Titration ist also genauer und die Resultate sind von weitgehender Verdünnung unabhängig.

Vers. Nr.	Ferrocyamid <i>ccm</i>	H ₂ O <i>ccm</i>	H ₂ SO ₄ <i>ccm</i>	Maximum bei <i>ccm</i> Permanganat	Rotfärbung
4	10	300	25 4 n	9,09	9,12
5	"	200	" 6 n	9,11	9,14
6	"	200	" 4 n	9,11	9,13
7	"	200	" 8 n	9,11	9,13
8	"	300	" 8 n	9,10	9,14
9	"	400	" 8 n	9,10	9,15

Das Umschlagspotential für die Titrationsreaktion



berechnet sich, wenn man als elektrolytische Potentiale der Einzelvorgänge



die Werte $A_{\text{H}} = +1,236$ Volt und $A_{\text{F}} = +0,116$ Volt (gegen die Normal-Elektrode) annimmt, nach²⁾

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{a A_{\text{F}} - b A_{\text{H}}}{a + b} \quad \text{zu } 0,957 \text{ Volt bei } C_{\text{H}} = 1; a = 1; b = 5.$$

Nach dem experimentellen, im obigen Kurvenbild wiedergegebenen Befund kann es nicht höher als 0,8 Volt sein. Es liegt auf dem geraden Teil der Kurve zwischen 260 und 400 Ohm. Für die folgenden Zwecke genügt es vollständig, einen Mittelwert von 330 Ohm, d. i. 0,66 Volt, als Umschlagspotential anzunehmen. Im Besitze dieses Wertes lässt sich nun die Titration wesentlich vereinfachen, gemäß folgender Schaltung.

¹⁾ Erich Müller. Die elektrometrische Meßanalyse, S. 96.

²⁾ Ebenda S. 23, Gleichung 40.

Auf dem Ostwaldschen Dekadenrheostaten D werden 330 Ohm gestöpselt und diese Spannung von 0,66 Volt gegen die Kombination: Indikatorelektrode J — Normal Elektrode N. E. unter Dazwischen-

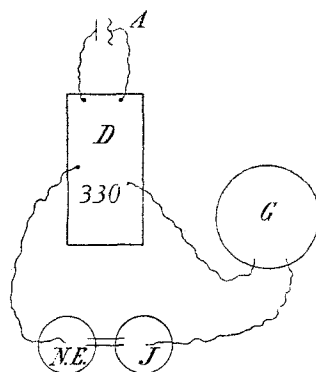


Fig. 21.

lässt sich so die Bestimmung sehr schnell ausführen.

Einige Resultate, auf diese Weise erhalten, bringt die folgende Zusammenstellung:

Vers. Nr.	Ferrocyanid <i>ccm</i>	H ₂ O <i>ccm</i>	H ₂ SO ₄ <i>ccm</i>	Galvanometer geht durch Null bei
10	10	200	25 4 n	9,11 <i>ccm</i> Permanganat
11	"	200	" "	9,11 " "
12	"	300	" "	9,11 " "
13	"	400	" "	9,12 " "

Es mag noch besonders betont werden, dass die Säurekonzentration nicht geringer gewählt werden soll, als bei den hier angeführten Beispielen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Unter dem Titel: Die geschichtliche Entwicklung der Chemie hat Eduard Farber¹⁾ ein etwa 20 Bogen umfassendes Buch veröffentlicht, das sich von anderen Darstellungen

¹⁾ Verlag von Julius Springer, Berlin 1921.