Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

De potentiometrische zinktitratie

https://hdl.handle.net/1874/281456

A. qu. 192, 1923

DE POTENTIOMETRISCHE ZINKTITRATIE

E. J. A. H. VERZIJL

trecht

1923 T.o.P

DE POTENTIOMETRISCHE ZINKTITRATIE

A. qu. 192, 1923

DE POTENTIOMETRISCHE ZINKTITRATIE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. A. J. P. VAN DEN BROEK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 17 DECEMBER 1923, DES NAMIDDAGS TE DRIE UUR

DOOR

EDUARD JAN ANNE HUBERT VERZIJL

GEBOREN TE VENLO

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

GEDRUKT TER DRUKKERIJ „LITTOOIJ & HELLER", HAVERSTR. 21, UTRECHT

Aan mijn Ouders

Bij het beëindigen van mijn academische studiën, is het mij een aangename taak, U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, dank te zeggen voor het onderwijs van U genoten.

In de eerste plaats ben ik U, hooggeleerde Schoorl, hooggeachte Promotor, zeer dankbaar voor de lessen en raadgevingen, die ik tijdens mijn studie van U mocht ontvangen en voor de welwillendheid, waarmede Gij als mijn promotor hebt willen optreden.

Ook U, hooggeleerde De Graaff, dank ik voor Uw voortreffelijk en op zulk een onderhoudende wijze gegeven onderricht. De excursies, die ik onder Uw leiding mocht meemaken, zullen steeds een aangename herinnering voor mij zijn.

Tot slot aan U, zeergeleerde Kolthoff, mijn welgemeenden dank voor Uw vriendschappelijken en leerzamen omgang. Ook voor den grooten steun die ik bij de bewerking van dit proefschrift van U mocht ondervinden, zal ik U steeds zeer erkentelijk zijn.

INLEIDING

De tegenwoordig meest gebruikte methoden ter quantitatieve bepaling van zink zijn de gewijzigde sulfide-methode van *Schaffner* [1]) en de gewijzigde ferrocyanide-methode van *Galletti.* [2])

Vooral deze laatste methode is in den laatsten tijd verbeterd door haar potentiometrisch uit te voeren.

Dit proefschrift heeft ten doel na te gaan of de potentiometrische bepalingsmethode van zink door middel van ferrocyanide de voorkeur verdient boven de gewone stippelmethode.

Teneinde dit te kunnen vaststellen werd, nadat de nauwkeurigheid van beide methoden was nagegaan, de betrouwbaarheid ervan onderzocht, door den invloed van verschillende zouten en metalen na te gaan. Tevens werd getracht storende metalen op een eenvoudige wijze onschadelijk te maken.

Daar de samenstelling van het neergeslagen zinkalkaliferrocyanide afhankelijk is van den aard van het kation, waaraan in het reagens het ferrocyanide gebonden is, is aan deze kwestie een afzonderlijk hoofdstuk gewijd.

Ook enkele andere methoden ter quantitatieve bepaling van zink, die potentiometrisch uitgevoerd konden worden, zijn besproken.

---

[1]) Schaffner: Berg. u. Hüuttenmänn. Ztg. **15**, 281, 306 (1856). Zie voor verdere literatuur: Beckurtz: Die Methoden der Maszanalyse, bldz. 876 en Rüdisule: Nachweis, Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemente. Band V, bldz. 738 (Bern 1918).

[2]) Galletti: Zie voor literatuur, hoofdstuk II, bldz. 22 van dit proefschrift.

HOOFDSTUK I.

Zuiverheid der bij het onderzoek gebruikte stoffen. Stabiliteit van ferrocyanide-oplossingen.

1. *Zinksulfaat.*

Er werden een drietal preparaten van zinksulfaat gebruikt, n.l. (1) een handelszout, gezuiverd door tweemaal gestoord om te kristalliseeren uit gedestilleerd water, (2) een preparaat, verkregen door een oplossing van zuiver zink van Kahlbaum in verdund zwavelzuur na indamping gestoord te doen kristalliseeren en het verkregen preparaat nog eens uit gedestilleerd water om te kristalliseeren, (3) een preparaat van *Kahlbaum*.

Beide eerste preparaten werden naast vervloeiend natriumbromide tot constant gewicht gedroogd.

Alle preparaten voldeden aan de eischen der Nederlandsche Pharmacopee Ed IV.

Om zeker te zijn, dat de preparaten overeenkwamen met de formule $ZnSO_4$ 7 aq., moest het watergehalte nauwkeurig bepaald worden. Volgens *Schmidt* [1]) verliest het $ZnSO_4$ 7 aq in vacuo en bij 100° zes moleculen kristalwater; het zevende molecuul water gaat eerst bij een temperatuur boven 200° er uit. Bij sterke gloeihitte wordt het watervrije zout geheel ontleed, waarbij ZnO achterblijft.

Volgen *Finkener* [2]) is de bepaling van $ZnSO_4$0aq als $ZnSO_4$, 0 aq. moeilijk. *Euler* [3]) daarentegen vindt de bepaling makkelijk, terwijl ze het voordeel heeft, dat men een controlebepaling er aan toe kan voegen, door het $ZnSO_4$0aq door gloeiïng in ZnO over te voeren. Ook *Sullivan en Taylor* [4]) bepalen zink, door het zinksulfaat door gloeiïng om te zetten in $ZnSO_4$0aq. *Gutbier en Staib* [5]) hebben nog eens nauwkeurig nagegaan, of de waterbepaling van zinksulfaat goed uit te voeren is De bepalingen werden, zooals ook reeds *Euler* gedaan had, uitgevoerd door het zinksulfaat te verhitten door middel van een ringbrander en wel zóó, dat alleen het bovenste derde deel van de kroes, waarin zich het zout bevindt, verhit wordt. Na een kwartier heeft men dan al constant gewicht verkregen. Ook kan men gebruik maken van een kroes volgens

---

[1]) Schmidt, Ausf. Lehrb. d. Pharm. Chem. 1907, 781.
[2]) Finkener, Roses Handb. 1871, II, 76, naar Gutbier en Staib, Z.f.anal.Ch. **61**, 97 (1922).
[3]) Euler, Z.f. anorg. Ch. **25**, 146 (1900).
[4]) Sullivan en Taylor, Journ. Ind. Eng. Chem. **1**, 476 (1909).
[5]) Gutbier en Staib, Z. f. anal. Ch. **61**, 97 (1922).

Gooch-Austin (een kroes met luchtbad). Met een goeden Bunsenbrander kan constant gewicht verkregen worden in 20 tot 30 minuten. De dissociatie van het zinksulfaat in ZnO en SO_3 begint eerst bij 675°, welke temperatuur met deze inrichting niet wordt bereikt. De uitkomsten van hun proeven waren zeer goed.

Met een Teclu-brander of met een blaasvlam kan het $ZnSO_4$ omgezet worden in ZnO.

Richards en Rogers [1]) vonden, dat dit niet quantitatief ging. Ze vonden op 1 gram ZnO een fout van + 0.00025 gram, dat is dus slechts 0,025 %.

Gutbier en Staib vonden b.v. voor het watergehalte bij een proef 43,76 %, terwijl ik voor de theoretische uitkomst, berekend met de rationeele atoomgewichten [2]), vind 43,84 %. De gloeirest kwam overeen met een ZnO gehalte van 28,48 % (berekend 28,31 %).

Kolthoff [3]) bepaalde het watergehalte van het bij zijn proeven gebruikte zinksulfaat, door het in een aluminiumblok van *Stock en Stähler* te verhitten op 330° tot 400°. Hij vond voor een door omkristalliseeren uit het handelszout verkregen preparaat een watergehalte van 43,79 % en voor een preparaat van *Kahlbaum* van 43,78 %.

Van het door mij gemaakte preparaat (1) werd eerst het watergehalte bepaald in een platinakroes in een blok van *Stock en Stähler*, door dit te verhitten tot 320 tot 380°, nadat het zout eerst op een waterbad gedeeltelijk verweerd was. Het gemiddelde van een serie bepalingen was 43,73 %. Voor het preparaat van *Kahlbaum* werd gevonden 43,78 %.

Bij zachte gloeiïng met een Bunsen-brander en bij gebruik van een ringbrander met kleine vlam kon geen constante uitkomst verkregen worden, daar de temperatuur niet zóó geregeld kon worden, dat geen ontleding van het zinksulfaat plaats had.

Beter resultaat werd verkregen bij gebruik van de kroes van *Gooch-Austin*. Hierin werd veel vlugger constant gewicht verkregen dan met het blok van *Stock en Stähler*. Het gemiddelde van een serie waterbepalingen was voor preparaat (1) 43,83 %, voor preparaat (2) 43,80 %.

Ook werd nog nagegaan of het makkelijk was alleen zes moleculen kristalwater te bepalen. Op het kokende waterbad werd een gewichtsverlies gevonden van 36,48 % (berekend voor 6aq: 37,575 %), bij 100 tot 120° 36,58 %, bij 130° 36,68 %, bij 150° 36,82 %. Bij deze temperatuur zijn dus nog niet alle 6 moleculen kristalwater eruit, zoodat de opgave van *Schmidt* foutief is. Ook *Euler* vond, dat hij verhitting tot 100° meer dan 1aq wordt vastgehouden.

Van de dampspanningen zijn de volgende gegevens in de literatuur vermeld:

---

[1]) Richards en Rogers, Z. f. anorg. Ch. **10**, 1 (1895).

[2]) Schoorl, Chem. Weekbl. **15**, 547 (1918) en Pharm. Weekbl. **55**, 521 (1918).

[3]) Kolthoff: Rec. trav. chim. **41**, 430, (1922).

	Lescoeur [1])	*Frowein* [2])	*Foote en Scholes* [3])
Temp.	20°	20°.45	25°
Sol. sat.	0.88	—	—
Z. 7 aq.	0.52	0.56	0.58
Z. 6 aq.		0.53	0 54
Z. 1 aq.	beneden 0.06		0.04

Het was dus te verwachten, dat het zout althans bij 95° in vacuo naast prosphorpentoxyde geheel anhydrisch zou worden. Het bleek echter uit een onderzoek, dat *Prof. Schoorl* verrichtte, dat dit niet het geval was en dat de dampspanning van het zout met 1 molecuul kristalwater zelfs bij 95° verwaarloosbaar klein moet zijn, zoodat de opgave van *Foote en Scholes* foutief schijnt. Een hoeveelheid van preparaat 1 was na ongeveer 2 maanden in vacuo naast P_2O_5 bij 95° tot constant gewicht gekomen en had toen aan gewicht verloren 37,52 %, m.a.w. alleen 6 moleculen kristalwater waren eruit gegaan.

Het preparaat (1) gegloeid tot ZnO op de blaasvlam, gaf tot resultaat een gehalte van 28,38 % zinkoxyde (berekend 28,31 %).

Ook werd het zinkgehalte van preparaat (1) en (2) bepaald, door het zink electrolytisch op een verkoperde platina-electrode af te scheiden. Gevonden werd voor het eerste preparaat 22,68 %, voor het tweede preparaat 22,67 % (het berekende Zn-gehalte was 22,74 %).

Uit al de genomen proeven blijkt dus wel, dat alle preparaten zuiver waren.

2. *Kaliumferrocyanide.*

Hiervan werden twee preparaten gebruikt, waarvan het eerste bereid was door omkristallisatie van een handelszout, terwijl het andere preparaat van *Kahlbaum* afkomstig was.

Het kaliumferrocyanide werd tot constant gewicht gedroogd naast vervloeiend calciumchloride tot $K_4FeCy_6 3aq$.

Het gehalte werd bepaald door titratie met kaliumpermanganaat, zoowel potentiometrisch als gewoon. [4])

Er werd een $^1/_{40}$ molair K_4FeCy_6-oplossing gemaakt, die getitreerd werd met een versch bereide kaliumpermanganaatoplossing. De laatste was op zeer zuiver oxaalzuur gesteld.

Theoretisch vereischten 100 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing 25,30 cm^3 der gebruikte kaliumpermanganaatoplossing.

De potentiometrische titratie verliep zeer vlug, mits een voldoende hoeveelheid zwavelzuur (35 cm^3 4 n) werd toegevoegd. Werd n.l. minder zwavelzuur toegevoegd, dan vormde zich tijdens de titratie $K_2MnFeCy_6$, dat eerst tegen het einde der titratie

[1]) Lescoeur: Recherches sur la Dissociation des Hydrates salins. (Lille 1888), bldz. 124.

[2]) Frowein: Dissociatie van kristalwaterhoudende zouten (Diss. Amsterdam 1887), bldz. 60.

[3]) Foote en Scholes: Journ. Am. Chem. Soc. 33, 1309, (1911).

[4]) Zie Kolthoff: Rec. trav. chim. 41, 343, 1922.

langzaam oplost. Gemiddeld werd door het eerste preparaat 25,31 cm^3 $KMnO_4$-oplossing verbruikt, door het tweede preparaat 25,32 cm^3, hetwelk dus zeer goed met de berekende waarde overeenkomt.

Ook op de gewone wijze was de K_4FeCy_6-oplossing gemakkelijk met $KMnO_4$ te titreeren. Het eindpunt, waarbij de gele vloeistof een oranje tint verkrijgt, is zeer goed te zien, mits de vloeistof voldoende verdund is en een voldoende hoeveelheid zuur is toegevoegd. Gemiddeld werd voor beide preparaten 25,34 cm^3 gevonden.

Tevens werd het watergehalte van preparaat 1 en 2 bepaald door dit te verhitten tot 130°. Gevonden werd gemiddeld 12,74 % (berekend 3 aq = 12,79 %).

3. *Ontleding van waterige kaliumferrocyanide-oplossingen.*

Volgens *Schönbein* [1]) ontleden waterige oplossingen van kaliumferrocyanide in het licht onder donkerkleuring en vorming van KOH en HCN.

Matuschek [2]) vond als ontledingsproducten $Fe(OH)_3$, KCN en HCN, zoowel van kaliumferro- als -ferricyanide-oplossingen. Naarmate de concentratie der oplossingen van K_4FeCy_6 afneemt, neemt de hoeveelheid $Fe(OH)_3$ toe.

Volgens *Schaum en van der Linde* [3]) gaan neutrale en meer nog zure oplossingen van kaliumferrocyanide onder invloed van licht en lucht over in ferricyanide, terwijl in alkalische oplossing juist het omgekeerde plaats vindt. Om dus alleen den invloed van het licht op kaliumferrocyanide-oplossingen te bestudeeren, moet men met alkalische oplossingen werken. Hierin is ook de vorming van blauwe producten uitgesloten.

Haber en Foster [4]) gingen aldus te werk. Zij vonden, dat kaliumferrocyanide in alkalische oplossing door het licht een ontleding ondergaat, die in het donker weer teruggaat. De concentratie van de ferro-ionen neemt door het licht zóó toe, dat ze chemisch aangetoond kunnen worden. Zij stellen zich voor dat deze ontleding aldus zou verloopen:

$$K_4FeCy_6 \underset{\longleftarrow}{\longrightarrow} 4\,K^{\cdot} + FeCy_6^{''''}$$

gevolgd door

$$FeCy_6^{''''} \underset{\text{donker}}{\overset{\text{licht}}{\underset{\longleftarrow}{\longrightarrow}}} Fe^{''} + 6\,Cy^{\prime}$$

Reeds *Berthelot* [5]) had opgemerkt, dat bij vermenging van een kaliumferrocyanide-oplossing met natriumsulfide zich binnen

[1]) Schönbein, naar Baudisch en Bass, B. **55** 2695, (1922).
[2]) Matuschek, Chem. Ztg. **25**, 565 (1901).
[3]) Schaum en van der Linde, Z. f. Elektrochem. **9**, 406,(1903).
[4]) Haber en Foster, Chem. Ztg. **29**, 652 (1905), Haber, Z. f. Elektrochem. **11**, 846 (1905).
[5]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [1], **21**, 204 (1900).

eenige dagen een duidelijk ferrosulfide-neerslag vormde. De rol, die het licht hierbij speelt, heeft hij echter geheel over het hoofd gezien.

Baudisch [1]) deelde mede, dat bij belichting van versch bereid waterige kaliumferrocyanide-oplossingen bijna direct een intensieve geelkleuring optreedt, die hoe langer hoe sterker wordt. Deze geelkleuring blijft bij verdunde oplossingen uit en is bij geconcentreerde oplossingen veel zwakker, als men zuurstofvrije oplossingen in vaco belicht.

Baudisch en Bass [2]) vonden, dat ook bij bestraling van een geheel zuurstofvrije alkalische kaliumferrocyanide-oplossing duidelijke kleursverandering van lichtgeel in zwak citroengeel optreedt, die in het donker weer teruggaat. Eerst na enkele uren intensieve zonbestraling scheidden zich glinsterende sneeuwwitte kristalletjes van ferrohydroxyde af, die in het donker niet meer oplosten. De hoeveelheid ervan was bijna onweegbaar, na weken bestraling slechts enkele milligrammen.

De kleursverandering en de vorming van $Fe(OH)_2$ treden dus ook bij totale afwezigheid van zuurstof op. Werd echter niet alle zuurstof verwijderd, dan was de kleursverandering van lichtgeel in citroengeel veel intensiever. De vloeistof ontkleurde weer geheel in het donker. Ook nu ontstonden weer glinsterende kristalletjes, die nu echter mosgroen waren. De sporen zuurstof waren dus door het ferrohydraat peroxydisch gebonden en mosgroen ferrohydraatperoxyde $\left[\begin{matrix} O_2 \\ Fe \\ (OH_2)_5 \end{matrix}\right]$ (OH_2) werd gevormd.

Werd nu zonder vacuum belicht, dan ontstond eerst intensieve geelkleuring en reeds na enkele uren een roodbruine troebeling van ferrihydroxyde, dat zich als een roodbruin neerslag afscheidde.

Bestraalt men een waterige kaliumferrocyanide-oplossing, waarin men eenige kristalletjes phenolphtaleïne opgelost heeft, in een open vat of in vacuo, met zonlicht, dan treedt reeds spoedig een intensieve roodkleuring op, die in het donker weer verdwijnt. Dit alkalisch worden van een ferrocyanide-oplossing in het licht was reeds eerder door *Kolthoff* [3]) aangetoond. Hij vindt echter, dat dit alkalisch worden juist door de aanwezigheid van zuurstof plaats heeft en wel volgens de vergelijking: $2FeCy_6'''' + O + H_2O \rightarrow 2\ FeCy_6''' + 2\ OH'$. Bij afwezigheid van ferricyanide treedt de roodkleuring veel langzamer op.

Eigen proeven.

Het was voor de te nemen proeven, waarbij de kaliumferrocyanide-oplossing als titervloeistof werd gebruikt, noodzakelijk haar zóó te bewaren, dat geen ontleding optreedt.

---

[1]) Baudisch, B. **54**, 413 (1921).
[2]) Baudisch en Bass, B. **56**, 2698 (1922).
[3]) Kolthoff: Z.f. anorg. Chem. **110**, 147 (1920).

E. Müller [1]) en ook *Kolthoff* [2]) voegen daarom 1 °/₀₀ kaliumferricyanide aan de K_4FeCy_6-oplossing toe. Deze laatste [3]) vond, dat door toevoeging van ferricyanide de oxydeerbaarheid van een ferrocyanide-oplossing wordt verminderd.

Ik heb nu, om na te gaan welke de beste methode van bewaren is, $^1/_{10}$ mol. oplossingen van kaliumferrocyanide met verschillende hoeveelheden kaliumferricyanide voorzien in volle, resp. halfvolle fleschjes in het licht geplaatst, terwijl een ander gedeelte in bruine fleschjes in het donker geplaatst werd.

De oplossingen werden eerst gesteld door middel van een $^1/_{10}$ n. permanganaatoplossing. Na verschillende tijden werden de oplossingen weer getitreerd, om zoodoende de ontleding te leeren kennen.

De resultaten dier verschillende titraties zijn in de onderstaande tabellen vereenigd.

A. In het licht geplaatste oplossingen.

Hoeveelheid K_3FeCy_6 per L.	Volle Fleschjes: 25 cm³ K_4FeCy_6-opl. gebruiken aan $^1/_{10}$n KMnO₄					Halfvolle Fleschjes: 25 cm³ K_4FeCy_6 opl. gebruiken aan $^1/_{10}$ n KMnO₄ opl.					
	na	0	25	75	175	na	0	25	75	175	dagen
0 gram		24.96	24.98	24.98	21.65		24.96	—	—	X	X
1 gram		25.01	23.12	± 16	X		25.01	22.20	± 16	X	= sterk
3 gram		25.01	22.60	± 16	X		25.01	21.56	± 16	X	ontleed.
5 gram		25.02	22.90	± 16	X		25.02	22.12	± 16	X	

B. In het donker geplaatste oplossingen.

Hoeveelheid K_3FeCy_6 per L.	Volle Fleschjes: 25 cm³ K_4FeCy_6-opl. gebruiken aan $^1/_{10}$n KMnO₄							Halfvolle Fleschjes: 25 cm³ K_4FeCy_6 opl. gebruiken aan $^1/_{10}$ n KMnO₄ opl.							
	na	0	25	50	75	150	175	na	0	25	50	75	150	175	dagen
0 gram		24.96	—	25.09	—	25.05	—		24.96	—	25.05	—	25.03	—	
1 gram		25.01	25.03	—	25.04	—	25.01		25.01	25.03	—	25.04	—	25.01	
3 gram		25.01	24.96	—	25.01	—	25.00		25.01	24.96	—	24.99	—	25.00	
5 gram		25.02	24.96	—	24.99	—	25.05		25.01	24.96	—	25.01	—	25.05	

We zien, dat kaliumferrocyanideoplossingen, aan het licht blootgesteld, spoedig ontleden, al of niet bij aanwezigheid van lucht. Toevoeging van kaliumferricyanide gaat deze ontleding niet tegen, maar blijkt haar integendeel te bevorderen.

In het donker daarentegen, al of niet bij aanwezigheid van lucht, had zelfs na maanden staan, geen ontleding der kaliumferrocyanide-oplossingen plaats, ook niet bij afwezigheid van kalium-

[1]) Müller: Z. f. angew. chem. **32**, 351 (1919).
[2]) Kolthoff: Rec. Trav. Chim. **41**, 344 (1922).
[3]) Kolthoff: Z. f. anorg. Chem. **110**, 147 (1920).

ferricyanide, zoodat toevoeging hiervan geen doel heeft. Zooals later zal blijken, is het toch van voordeel kaliumferricyanide toe te voegen voor het gebruik bij potentiometrische titraties. Men moet dan echter de oplossingen in het donker bewaren, om ze tegen lichtontleding te beschutten.

Uit bovenstaande proeven zien we ook nog, dat de in het licht geplaatste oplossingen, die zich in de halfvolle fleschjes bevonden, sneller ontleedden, dan wanneer geen lucht aanwezig was. Dat de lucht een groote rol speelt bij de ontleding van een kaliumferrocyanide-oplossing, blijkt ook nog uit de volgende proef.

Twee ampullen, waarvan de eene gevuld was met een $\pm$ $^1/_{40}$ mol. kaliumferrocyanide-oplossing, terwijl de andere bovendien 1 $^0/_{00}$ K_3FeCy_6 bevatte, werden, nadat ze luchtvrij gemaakt waren door middel van een kwikoliepomp, dichtgesmolten en aan het zonlicht blootgesteld.

50 cm^3 van beide oplossingen bonden 13,20 cm^3 van een 0,1 n permanganaatoplossing. Na 2 maanden kon het typische feit geconstateerd worden, dat de gele kleur van de kaliumferrocyanide-oplossing, waaraan ferricyanide was toegevoegd, geheel verdwenen was. Het leek dus, dat het ferricyanide zich in ferrocyanide had omgezet. Dit werd bevestigd, doordat 50 cm^3 van die oplossing nu inplaats van 13,20 cm^3 14,24 cm^3 0,1 n permanganaat bonden. Deze meerwaarde komt ongeveer overeen met de uit de aanwezige hoeveelheid ferricyanide berekende.

In deze oplossing had zich ook een geringe hoeveelheid neerslag gevormd van een blauwachtige kleur. Hierin kon aangetoond worden kalium, ferrocyanide en ferri. Ferricyanide bleek echter afwezig te zijn.

De kaliumferrocyanide-oplossing, waaraan geen ferricyanide was toegevoegd, was na twee maanden nog kleurloos. Hier had zich een gering roodbruin neerslag gevormd.

50 cm^3 ervan bonden nu 13,14 cm^3 0,1 n permanganaat. Er had dus slechts een geringe ontleding plaats gevonden.

Het is voor een practisch gebruik moeilijk om de kaliumferrocyanide-oplossingen in het donker te bewaren. Makkelijker zou het zijn over een glassoort te beschikken, waarin kaliumferrocyanide-oplossingen in het licht gedurende een bepaalden tijd bewaard zouden kunnen blijven.

Daarom werd nog nagegaan door welke lichtstralen de ontleding voornamelijk geschiedt. Er werd daartoe gebruik gemaakt van dezelfde lichtfilters, die door Dr. *J. Coebergh* bij de bewerking van zijn proefschrift: „Beschutting van geneesmiddelen tegen den invloed van licht" (Utrecht 1920) gebruikt werden.

Ook kon zoo de aard van de ontledingsproducten worden nagegaan.

De filters, die gebruikt werden, waren de volgende:

Nummer van het filter	Golflengte van het doorgelaten licht	Doorgelaten lichtsoort
0	gewoon wit licht	
1	408 tot boven 720	alles behalve ultra-violet
2	350 tot 480	violet en ultra-violet
3	450 tot 560	blauw
4	495 tot 610	groen
5	550 tot 645	geel met oranje
6	600 tot ?	rood
7	700 tot ?	infrarood

Een $^1/_{10}$ n K_4FeCy_6-oplossing en ook een $^1/_{10}$ n K_4FeCy_6-oplossing met 1 $^0/_{00}$ K_3FeCy_6 voorzien, werden in buizen gedaan, en deze achter bovengenoemde filters gedurende 3 maanden aan het licht blootgesteld. Daarna werden de kaliumferrocyanide-oplossingen weer met permanganaat getitreerd. Het resultaat blijkt uit de volgende tabel.

Filter	10 cm³ K_4FeCy_6 oplossing bonden 10.03 cm³ $^1/_{10}$ n permanganaatopl. Na 3 maanden bonden 10 cm³.	
	zonder K_3FeCy_6	met K_3FeCy_6
0	8.50	± 8.90
1	9.91	9.85
2	9.57	9.70
3	9.89	9.95
4	10.03	10.04
5	10.02	10.04
6	10.02	10.00
7	10.00	10.02

Uit deze proeven blijkt dus, dat de ontleding van kaliumferrocyanide-oplossingen voornamelijk plaats vindt door de lichtstralen met een golflengte 350 tot 500 $\mu\mu$ dus door ultraviolette, violette en blauwe lichtstralen. Om dus zonder bezwaar in het licht bewaard te kunnen worden, moeten kaliumferrocyanide-oplossingen bewaard worden in flesschen, die deze stralen absorbeeren.

Volgens *Coebergh* [1]) absorbeert donkerbruin glas lichtstralen van een golflengte tot 500, zoodat flesschen van deze glassoort voor de bewaring vooral in aanmerking komen.

Om dit te controleeren, werden nog de volgende proeven ingezet.

Er werden een ± $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing zonder ferricyanide en een, die 1 $^0/_{00}$ K_3FeCy_6 bevatte, in bruine flesschen in

[1]) Coebergh: Diss. Utrecht 1920, bladz. 58.

diffuus daglicht geplaatst. Ter vergelijking werd van beide oplossingen ook een gedeelte in flesschen van ongekleurd glas in diffuus daglicht geplaatst.

Na bepaalde tijden werd telkens 50 cm^3 met 0,1 n. permanganaat getitreerd om zoo de ontleding na te gaan. De resultaten van deze proeven zijn in onderstaande tabel vereenigd.

Tijd	zonder ferric.		met ferric.	
	bruin	wit	bruin	wit
	50 cm^3 binden 0.1 n perm.:			
na 0 dagen	13.18	13.18	13.25	13.25
na 8 dagen	13.20	13.12	13.24	12.56
na 28 dagen	13.16	12.84	13.24	12.0
na 46 dagen	13.21	12.60	13.23	11.6
na 68 dagen	13.18	12.20	13.24	11.0

Hierdoor wordt dus bevestigd dat in bruine flesschen een kaliumferrocyanide-oplossing, zoowel met als zonder ferricyanide, een geruimen tijd in diffuus daglicht bewaard kan worden, zonder ontleding te ondergaan. Beide oplossingen waren bij de laatste titratie nog geheel helder, terwijl de oplossing, die geen ferricyanide bevatte, slechts een zwak gele tint had gekregen.

Dezelfde oplossing, in een witte flesch bewaard, was reeds spoedig lichtgeel gekleurd. De kleur werd hoe langer hoe intensiever, de oplossing was tenslotte even geel als die met ferricyanide. Er had zich een roodbruin neerslag op den bodem der flesch afgezet.

De in een witte flesch bewaarde oplossing met ferricyanide werd groengeel van kleur; ook hier vormde zich een neerslag, dat echter minder in hoeveelheid was dan bij de andere oplossing.

Ook wordt door bovenstaande proeven nog eens bevestigd, dat ferricyanide bevattende oplossingen van ferrocyanide spoediger ontleden, dan wanneer dit afwezig is.

De neerslagen, die zich in de verschillende buizen, die gedurende 3 maanden achter de lichtfilters geplaatst waren, gevormd hadden, worden in onderstaande tabel vermeld.

Filter	K_4FeCy_6 zonder K_3FeCy_6		K_4FeCy_6 met K_3FeCy_6
	neerslag	bovenst. vloeist.	neerslag
0	roodbruin met iriseerende plaatjes	geel	roodbruin met iriseerende plaatjes
1	spoor lichtviolet	lichtgeel	spoor roodbruin
2	„ lichtroodbr.	„	roodbruin
3	spoortje violet	„	roodbruin
4	„ „	bijna kleurloos	spoortje violet
5	„ „	„	„
6	„ „	„	„
7	„ „	„	spoortje roodbruin

We zien dus, dat de kleur der neerslagen òf roodbruin, òf violet is.

De neerslagen, die zich in de buizen achter filter 0, dus in de buizen, die aan gewoon wit licht waren blootgesteld, gevormd hadden, waren roodbruin van kleur en bevatten vele lichtgele prachtig iriseerende anisitrope plaatjes met grillige hoeken.

Het roodbruine neerslag in de andere buizen was zeer fijn en bevatte verschillend gevormde kristallen, voornamelijk vierkante vormen kwamen voor.

Deze neerslagen, uitgewasschen met heet water, werden roodviolet. Aangetoond kon worden kalium en ferrocyanide, ferro en ferri waren niet aantoonbaar.

De violette neerslagen waren zeer gering in hoeveelheid, zoodat niet kon worden uitgemaakt, uit welke bestanddeelen ze bestonden. In de literatuur werd niets over aldus gekleurde ontledingsproducten van kaliumferrocyanide-oplossingen gevonden.

Waring [1]) beveelt voor de stippeltitratie als titreervloeistof aan een kaliumferrocyanide-oplossing, die 7 gram natriumsulfiet per Liter bevat. De aldus bereide oplossingen zouden stabiel zijn.

Daarom werd nagegaan hoe zulk een oplossing zich ten opzichte van het licht gedroeg.

Een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing werd gemaakt, die 7 gram Na_2SO_3 per Liter bevatte.

25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden met deze oplossing getitreerd volgens de stippelmethode (op uranylnitraat als indicator, zie bldz. 24). Deze bonden 33,65 cm^3 der kaliumferrocyanide-oplossing.

Een gedeelte der kaliumferrocyanide-oplossing werd in het licht, een ander gedeelte in bruine flesschen in het donker geplaatst.

Na bepaalde tijden werd telkens 25 cm^3 der zinkoplossing met deze oplossingen getitreerd, om te zien hoeveel ontleed was.

De ontleding van de ferrocyanide-oplossingen kon natuurlijk nu niet, wegens de aanwezigheid van sulfiet, nagegaan worden door titratie met permanganaat.

Het resultaat der verschillende titraties is in onderstaande tabel opgenomen.

25 cm^3 $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing		
Tijd	Aantal cm^3 K_4FeCy_6 oplossing	
	Licht	Donker
na 0 dagen	33.65	33.65
na 20 dagen	33.60	33.70
na 35 dagen	33.60	33.65
na 75 dagen	33.55	33.55
na 225 dagen	sterk ontleed	33.60

[1]) Waring: J. of Am. Chem. Soc. 26, 4 (1904).

Een K_4FeCy_6-oplossing kan dus met behulp van Na_2SO_3 een geruimen tijd in het licht bewaard worden. Op den duur treedt echter toch ontleding op. In het donker daarentegen blijft de oplossing goed, echter is dan, zooals uit de eerder beschreven proeven volgt, geen Na_2SO_3 noodig.

HOOFDSTUK II.

De volumetrische bepaling van zink met kaliumferrocyanide volgens de stippelmethode.

M. Galletti [1]) was de eerste, die zink volumetrisch bepaalde met kaliumferrocyanide en wel in azijnzuur milieu, waarbij hij geheel met de gewichtsanalyse overeenstemmende resultaten vond. Hij merkte op, dat bij het naderen van het eindpunt der reactie het neerslag minder volumineus werd. De kaliumferrocyanide-oplossing werd dan langzamer en onder omroeren bijgevoegd, terwijl ter betere afzetting van het neerslag de vloeistof op 40 ° werd verwarmd. Het melkachtig uiterlijk, dat de vloeistof verkrijgt, wanneer een geringe overmaat kaliumferrocyanide aanwezig is, wees het eindpunt aan.

Onafhankelijk van *Galletti* stelde *C. Fahlberg* [2]) hetzelfde reagens voor ter bepaling van zink. In tegenstelling met *Galletti* echter titreerde hij in sterk zoutzuur milieu, daar volgens hem zinkferrocyanide hierin onoplosbaar, daarentegen mangaanferrocyanide wel oplosbaar zou zijn. Dit werd later door *Mahon* [3]) voor onjuist verklaard. Als indicator gebruikte *Fahlberg* een oplossing van uraannitraat, waarmee hij stippelt. Zoodra een overmaat kaliumferrocyanide aanwezig is, ontstaat er een bruinroode vlek. *Fahlberg* voegt aan de zinkoplossing vrij veel ammoniumchloride toe om bij groote hoeveelheden zink zooveel mogelijk fijne vlokken te verkrijgen, die zonder kaliumferrocyanide in te sluiten naar den bodem zakken.

De Koninck en Prost [4]) stelden in 1896 een uitvoerig onderzoek over het onderwerp in. Voegt men kaliumferrocyanide bij een zinkoplossing, dan ontstaat eerst een geleiachtig neerslag, dat nog met uraan reageert. Dit neerslag gaat over in een zwaarder precipitaat, dat niet meer uraan reageert. Daar deze omzetting vrij langzaam plaats vindt, duurt de titratie lang. Sneller gaat het, wanneer men de zinkoplossing bij de kaliumferrocyanide-oplossing laat vloeien. Daarom voeren schrijvers de titratie aldus uit, dat ze bij de zinkoplossing een overmaat kaliumferrocyanide voegen en deze overmaat met een zinkoplossing van bekende sterkte terugtitreeren. Reeds *Renard* [5]) ging zoo te werk, echter titreerde hij met kaliumpermanganaat terug.

---

[1]) Galletti: Bull. soc. chim. [2], 83 (1864) naar Z. f. anal. Ch. 4, 213 (1865).
[2]) Fahlberg: Z. f. anal. Ch. 13, 379 (1874).
[3]) Mahon: Amer. Chem. J. 4, 53 (1882).
[4]) De Koninck en Prost: Z. f. angew. Ch. 9, 460 en 564 (1896).
[5]) Renard: Compt. rend. 67, 450 (1868).

Wil men niet terugtitreeren, dan moet men in de warmte titreeren, daar dan de omzetting van het eerste neerslag spoediger geschiedt. Ook *Waring* [1]) vindt dit; behalve warmte bevordert ook zouzuur en ammoniumchloride de omzetting.

Volgens *Seaman* [2]) bevordert ammoniumchloride de afzetting van het neerslag en verscherpt het de eindreactie.

Samenstelling van het neerslag. *Mosander* [3]) gaf als samenstelling van het precipitaat, dat ontstaat door toevoeging van een kaliumferrocyanide-oplossing aan een zinkoplossing op: $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$. *Galletti en Fahlberg* beschouwden het neerslag als te bestaan uit zuiver zinkferrocyanide. *Zulkowsky* [4]) noemde het een dubbelzout van kalium- en zinkferrocyanide en hij stelde vast, dat de samenstelling afhankelijk is van de manier der precipitatie. Aan het in de warmte verkregen neerslag geeft hij de formule $K_{12}Zn_{20}(FeCy_6)_{14}$, in de koude met een overmaat kaliumferrocyanide zou men $K_{12}Zn_{12}(FeCy_6)_{10}$ verkrijgen. *Bragard* [5]) geeft aan het neerslag de formule $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$, als de reactie beëindigd is. Bij aanwezigheid van een overmaat zink zou men $K_4Zn_{10}(FeCy_6)_6$ verkrijgen. Ook *Lückow* [6]) geeft aan het neerslag, dat in zure oplossing al of niet bij aanwezigheid van ammoniumchloride, ontstaat de samenstelling $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$. In neutrale oplossing bij aanwezigheid van ammoniumchloride zou het neerslag de samenstelling $K_2Zn_3(FeCy_6)_2 + K_2(NH_4)_2Zn_2(FeCy_6)_2$ hebben.

De Koninck en Prost maakten pas definitief een eind aan dezen strijd. In het eerst dachten ze, dat het eerste neerslag, dat ontstaat, dus het geleiachtige met uraan nog reageerende, Zn_2FeCy_6 was, dat omgezet werd in $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ volgens de formules:

$$2\ ZnCl_2 + K_4FeCy_6 \rightarrow Zn_2FeCy_6 + 4\ KCl$$
$$3\ Zn_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 \rightarrow 2\ K_2Zn_3(FeCy_6)_2.$$

Het bleek hun echter, dat zich reeds dadelijk het dubbelzout vormt, echter in een geleiachtige modificatie, die overgaat in een zwaarder samenhangend neerslag.

Ook wanneer men een overmaat zink heeft, vormt zich dit neerslag. In dit geval wordt ook wat zinkferrocyanide gevormd, dat echter vrij snel met K_4FeCy_6 reageert onder vorming van $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$.

Indicator. Gebruikte *Galletti* eerst geen indicator, maar wees het melkachtig uitzien der vloeistof het eindpunt aan, later [7])

---

[1]) Waring: J. of Am. Chem. Soc. 26, 4 (1904).
[2]) Seaman: J. of Am. Chem. Soc. 29, 205 (1907).
[3]) Mosander: Handwörterb. d. rein. u. angew. Ch. (1848) bldz. 86.
[4]) Zulkowsky: Dingl. Polyt. Journ. 249, 175 (1883).
[5]) Bragard: Berg- und Hüttenm-Ztg. 46, 100 (1887) naar Z. f. angew. Ch. 4, 475 (1891).
[6]) Lückow: Chem. Ztg. 16, 836 (1892).
[7]) Galletti: Bull. Soc. Chim. [2] 9, 369, (1869), naar Z. f. anal. Ch. 8, 135 (1869).

bepaalde hij de overmaat door stippeling met een aangezuurde oplossing van koperoxyde-ammoniak.

Fahlberg was de eerste, die uraannitraat als indicator gebruikte en deze indicator wordt wel het meeste door de andere auteurs gebruikt. Volgens *Bragard* zou het neerslag met uraannitraat reageeren, daarom brengt hij bij de stippeling een stukje filtreerpapier tusschen de glasstaaf met de druppel van de titreervloeistof en een tweede stukje filtreerpapier, waarop een druppel uraanzoutoplossing. Hij noemt de titratie pas beëindigd, wanneer geen reactie meer op dit laatste stukje papier plaats vindt. Hierdoor is echter de gevoeligheid der reactie kleiner en dus ook de nauwkeurigheid der titratie.

Lyte [1]) voegt enkele druppels indicator (uraanacetaat) direct aan de oplossing toe. Hij titreerde in tamelijk sterk zoutzure oplossing bij 80 tot 100°. Pas als de bruine kleur, die telkens ontstaat bij een invallende druppel van de kaliumferrocyanide-oplossing, slechts langzaam verdwijnt, begint hij te stippelen.

Murmann [2]) voegt ook den indicator direct bij de oplossing en titreert na precipitatie in de kookhitte met een overmaat ferrocyanide, met een zinkoplossing van bekend gehalte terug. Hij had opgemerkt, dat in een heete oplossing de omzetting van het gedeeltelijk gevormde bruine uraandubbelzout met het nog aanwezige zinkzout zeer snel plaats vindt, terwijl tevens de oplossing, zoolang als er nog kaliumferrocyanide in overmaat aanwezig is, zich niet blauw kleurt door de sporen aanwezig ijzer. De bruinkleuring in het eerste geval verdwijnt zonder het zinkgehalte ongeveer te kennen van dit punt af nog eenige cm^3 kaliumferrocyanide-oplossing toe te laten vloeien om het neerslag de juiste samenstelling te geven. De blauwkleuring toont het verdwijnen van de haar bedekkende bruinkleuring aan, dus ook het eind der titratie. Het einde der reactie treedt ongeveer op hetzelfde punt op als bij de stippelmethode (iets vroeger). 2 tot 5 cm_3 1 % uraan-nitraatoplossing per 100 tot 150 cm^3 zinkoplossing is voldoende. De omslag van bruinachtig in blauwgrijs is zeer scherp als de oplossing bijna kokend heet is en 0,1 cm^3 zink-oplossing (0,01 gram Zn in 1 cm^3) is reeds voldoende om ze te voorschijn te roepen. Ook bij kunstlicht is de omslag goed zichtbaar, zoodat deze methode veel sneller is dan de stippelmethode. Extra toegevoegd ferrichloride in zeer geringe hoeveelheid om de reactie nog duidelijker te maken, werd niet doelmatig bevonden.

Zulkowsky gebruikte als indicator een ferrichloride-oplossing, waarmee hij stippelt.

Nissenson en Kettenbeil [3]) bevelen als indicator aan een molybdeenzout. Dit kleurt zich met een overmaat kaliumferrocyanide intensief geel. De omslag komt met molybdeen als indicator 0,2 cm^3 vroeger dan met uraan. Een voordeel van dezen indicator is,

---

[1]) Lyte: Chem. News, 31, 222 (1875).
[2]) Murmann: Z. f. anal. Ch. 45, 174 (1906).
[3]) Nissenson en Kettenbeil: Chem. Ztg. 29, 951 (1905).

dat dadelijk de kleur haar volle sterkte heeft, terwijl bij uraan de kleur bij staan langzamerhand intensiever wordt. Voor zwakke oogen zou molybdeen ook aangenamer zijn.

Scott [1]) titreert zink met kaliumferrocyanide-oplossing in zoutzuur milieu met een ferrozout als indicator. De zinkoplossing krijgt met kaliumferrocyanide dan een blauwe kleur, die scherp omslaat in „pea" groen (wanneer men dóór de oplossing kijkt), wanneer kaliumferrocyanide in overmaat aanwezig is. De kaliumferrocyanide-oplossing dient sporen ferri (300 mg. per Liter) te bevatten, want hiervan is de verandering van blauw in „pea" groen afhankelijk.

Invloed van zuur.

Volgens *Galletti* is het gebruik van een mineraalzuur bij de titratie van Zn met K_4FeCy_6 niet toelaatbaar, daar dit de reactie zou verhinderen. Volgens *Bragard* is de aciditeit van invloed op de uitkomst der titratie. *De Koninck en Prost* vonden, dat hoe meer zoutzuur werd toegevoegd, des te meer kaliumferrocyanide gebonden werd. Dit bevestigen *Miller en Hall.* [2]) Bij groote hoeveelheden zuur werd de omslag zelfs heelemaal onduidelijk. *Waring* vindt, dat te veel zuur invloed heeft op de bruinroode kleur van het Ur-ferrocyanide en tevens de hoeveelheid K_4FeCy_6 verhoogt. Volgens *Murmann* mag niet meer dan 20 cm^3 HCl (s.g. 1.075) op 100 tot 150 cm^3 vloeistof aanwezig zijn. 5 cm^3 zijn ruim voldoende. *Seaman* vindt, dat een zekere hoeveelheid vrij zuur noodig is, om het eindpunt te verscherpen. Een overmaat van 1 tot 10 cm^3 vrij zuur (geconcentreerd) op 150 cm^3 vloeistof had geen invloed op de gevoeligheid. Boven deze limiet werd de verbruikte hoeveelheid ferrocyanide grooter, vooral wanneer de titratie bij hooge temperatuur werd uitgevoerd.

Invloed van organische zuren.

Volgens *Waring* veroorzaken organische zuren een te hooge uitkomst.

Invloed van oxydantia.

Fahlberg merkt op, dat de bij de scheiding van ijzer van het zink gebruikte oxydantia, zooals Br., Cl, J en nitriet (uit Br en ammonia) een gedeelte van het kaliumferrocyanide oxydeeren. Volgens *de Koninck en Prost* zijn deze door toevoeging van natriumsulfiet onschadelijk te maken. SO_2 zelf stoort niet, maar reduceert zelfs tevens het kaliumferricyanide, dat uit het kaliumferrocyanide gevormd zou worden. Ook *Waring* beveelt sulfiet aan. Het beste is een Na_2SO_3-oplossing te gebruiken om de ferrocyanide-oplossing mee op te vullen, daar deze dan ook goed te bewaren is. Chloraat

[1]) Scott: Standard Methods of Chem. Anal. (1917).
[2]) Miller en Hall: School of Mines Quaterly 21, 267 [3/4] 30, naar Chem Zentr.bl. 1900 II 146.

moet geheel ontleed worden vóór de titratie, daar het zeer veel invloed heeft op de uitkomst, ook bij aanwezigheid van sulfiet.

In tegenstelling hiermee vinden *Nissenson en Kettenbeil* geen invloed door oxydantia.

Ook *Seaman* laat kaliumchloraat vóór de titratie onschadelijk maken, daar volgens hem het uit het $KClO_3$ ontstane chloor het ferrocyanide ontleedt, vooral bij hooge temperatuur en bij aanwezigheid van een groote hoeveelheid zuur.

Invloed van zouten.

Volgens *Galletti* hebben aardalkalimetalen geen invloed op de titratie. Ook ammoniazouten hebben, zooals *Bragard* mededeelt, geen invloed. Daarentegen vinden *de Koninck en Prost*, dat hoe meer ammoniumchloride aanwezig is, des te grooter de hoeveelheid gebonden ferrocyanide wordt. Volgens *Miller en Hall* heeft NH_4Cl geen invloed op de scherpte van den omslag, het lost echter zinkferrocyanide op. Volgens *Murmann* verhoogen grootere hoeveelheden van zuoten, b.v. NH_4Cl het verbruik van kaliumferrocyanide slechts weinig.

Ook *Seaman* beweert, dat de invloed van NH_4Cl gering is.

Volgens *de Koninck en Prost* heeft ammoniumnitraat geen invloed op de uitkomst der titratie

Invloed van metalen.

Aardalkalimetalen hebben volgens *Galletti* geen invloed. Volgens *Low* [1]) en ook volgens *Miller en Hall* stoort $CaCl_2$, daar het uraanferrocyanide oplost.

Magnesium. Volgens *Miller en Hall* is in zure oplossing de invloed van magnesiumsulfaat te verwaarloozen.

Aluminium. Miller en Hall deelen mede, dat Al-sulfaat de titratie geheel onzeker en bijna onmogelijk maakt. Volgens *Seaman* daarentegen heeft aluminium geen invloed.

Mangaan. De Koninck en Prost en ook andere auteurs vonden, dat bij aanwezigheid van mangaan te veel K_4FeCy_6 wordt verbruikt.

Bismuth. Geringe hoeveelheden bismuthnitraat (tot 0.04 gram) stoorden volgens *Miller en Hall* niet.

Lood. Volgens *Galletti* reageeren loodzouten niet met kaliumferrocyanide. *Low* [1]) daarentegen beweert, dat loodzouten wel stooren. *Miller en Hall* deelen mede, dat bij aanwezigheid van lood een voldoende hoeveelheid zoutzuur aanwezig moet zijn om het loodferrocyanide in oplossing te houden. *Seaman* zegt, dat de slechte invloed van lood meestal over het hoofd gezien werd, doordat 1 % Pb het zinkgehalte slechts met 0,32 % vermeerdert door het hoogere atoomgewicht, terwijl bovendien 1 cm^3 ferrocyanide-oplossing driemaal meer lood dan zink precipiteert.

Antimoon. Volgens *Miller en Hall* stoort $SbCl_3$ in erge mate.

[1]) L o w: J. Am. Chem. Soc. **16**, 552 (1894).

Invloed der verdunning.

Volgens *Bragard* is de verdunning niet van invloed. *Waring* vond te hooge waarden, als de verdunning te groot was en als te snel getitreerd werd, vooral in de koude.

Aan den anderen kant mag niet meer dan 0,1 gram zink in 100 cm^3 aanwezig zijn, daar men anders door adsorptie te lage uitkomsten verkrijgt.

Eigen onderzoek.

Allereerst werd nagegaan in welke concentratie ferrocyanide nog door een oplossing van een uraanzout is aan te toonen. Daartoe werd een kaliumferrocyanideoplossing, die 0.5 % $FeCy_6^{IV}$ bevatte, gemaakt en van deze oplossing werden door verdunning met water de verschillende concentraties bereid.

Tevens werd een oplossing gemaakt, die 10 gram uraannitraat per Liter bevatte.

De proeven werden op drie verschillende manieren genomen.

A. In een reageerbuis. Bij 5 cm^3 der oplossing werden eventueel na aanzuring met 0,5 cm^3 4n zuur 3 druppels reagens gevoegd.

B. Op een porceleinen plaat met kuiltjes, een z.g Tüpfelplaat, werd bij een druppel der oplossing ,die eventueel aangezuurd was door 1 cm^3 4n zuur per 10 cm^3, gestippeld met één druppel reagens.

C. De kaliumferrocyanide-oplossing werd gestippeld op filtreerpapier, vooraf gedrenkt met een 1 % uraannitraat-oplossing.

De volgende tabel vermeldt de verkregen resultaten.

$FeCy_6^{IV}$ p.L		neutraal	HAc	HCl	H_2SO_4
500 mG	A.	geelrood	sterk rood	geelrood, troebel	lichtgeel, later geelrood troebel
	B.	roodbruin	roodbruin	zwak gekleurd	zeer zwak gekl.
250 mG	A.	oranje	rood	zeer zwak gekleurd	zeer zwak gekleurd
	B.	positief	zeer sterk pos.	zwak	zeer zwak
	C.	„	sterk pos.	zeer zwak	„ „
125 mG	A.	positief	sterk pos.	negatief	negatief
	B.	„	„ „	pos. bij staan	pos. bij staan
	C.	„	„ „	zeer zwak	negatief
50 mG	A.	positief	positief	—	—
	B.	zwak	zwak	twijfelachtig na staan pos.	negatief
	C.	positief	positief	negatief	—
25 mG	A.	positief	positief	—	—
	B.	zwak	zwak	twijfelachtig	—
	C.	„	twijfelachtig	—	—
10 mG	A.	zwak	iets sterker	—	—
	B.	negatief	negatief	negatief	—
	C.	„	„	—	—
5 mG	A.	negatief	zwak	—	—

Zooals we uit deze tabel zien, is de reactie tusschen $FeCy_6^{IV}$ en Ur^{III} het sterkst in azijnzuur milieu, daarna in neutraal, terwijl in zoutzuur en zwavelzuur milieu de reactie het zwakst is en wel in het laatste milieu het allerzwakst.

De gevoeligheid gaat dus ongeveer tot:

	A	B	C
in neutraal milieu	10 mg	25 mg	25 mg per Liter
in HAc „	5 mg	25 mg	25 mg „ „
in HCl „	250 mg	125 mg	125 mg „ „
in H_2SO_4 „	250 mg	250 mg	250 mg „ „

Tevens werd gecontroleerd, of $FeCy_6^{III}$ met uraan reageert. Een oplossing, die 5 gram $FeCy_6^{III}$ per Liter bevatte, vertoonde op geen der drie wijzen een positieve reactie met uraan.

Ook werd de gevoeligheid nagegaan, waarin ferrocyanide nog kan worden aangetoond met de door *Nissenson en Kettenbeil* aanbevolen indicator ammoniummolybdaat. Er werd daartoe een oplossing gemaakt, die 0.9 % van dat zout bevatte.

De verschillende sterkten der $FeCy_6^{IV}$-oplossingen werden weer verkregen door verdunning van een 0,5 % $FeCy_6^{IV}$-oplossing.

Het bleek, dat molybdeen met ferrocyanide in ammoniakaal en neutraal milieu niet reageerde.

De proeven, in zuur milieu uitgevoerd, volgen hieronder.

A. In reageerbuizen. Bij 5 cm^3 oplossing werden 3 druppels 4n zuur en 3 druppels reagens gevoegd.

$FeCy_6^{IV}$ per L.	HAc	HCl	H_2SO_4
500 mG	lichtgeel	roodbruin	roodbruin
250 mG	„	oranjebruin	oranjebruin
100 mG	zeer lichtgeel	oranje	lichtoranje
50 mG	„ „	oranjegeel	lichter
25 mG	bij vergelijking met blanco positief	lichtgeel	zeer lichtgeel
10 mG	negatief	bij vergelijking met blanco positief	bij vergelijking met blanco positief
5 mG	negatief	negatief	negatief

De gevoeligheid in azijnzuur milieu liep dus tot 25 mg $FeCy_6^{IV}$ per Liter, in zoutzuur en zwavelzuur milieu tot 10 mg per Liter. De sterkste kleuring had plaats in zoutzuur milieu.

B. In porceleinen plaat met kuiltjes. 1 druppel oplossing + 1 druppeltje zuur + 1 druppel reagens.

$FeCy_6^{IV}$ per L.	HAc	HCl	H_2SO_4
500 mG	zwak geel	oranje	oranje
250 mG	„ „	oranjegeel	oranjegeel
100 mG	zeer zwak	geel	geel
50 mG	negatief	zwak geel	zwak geel
25 mG	negatief	negatief	negatief

Hier is de gevoeligheid dus niet zoo groot als in reageerbuizen. In azijnzuur milieu is de kleuring nog te zien bij 100 mg $FeCy_6^{IV}$ per Liter, in zoutzuur- en zwavelzuur milieu bij 50 mg per Liter.

Men kan, indien men met ammoniummolybdaat als indicator wil werken, geen gebruik maken van een kaliumferrocyanide-oplossing, die ferricyanide bevat, daar men dan de gele kleur niet kan beoordeelen. Ook moet de oplossing vrij sterk zuur zijn, daar anders de kleuring met molybdaat niet optreedt. Bijv. bij titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, waaraan 10 druppels 4n zoutzuur waren toegevoegd, was, nadat kaliumferrocyanide-oplossing in ruime overmaat aanwezig was, nog geen kleuring met ammoniumolybdaat te zien. Bij toevoeging van 5 cm^3 HCl kwam de kleuring met molybdaat veel te vroeg, terwijl die kleur niet sterker werd, maar zelfs bij overmaat ferrocyanide nog even zwak was.

Ook werd onderzocht de gevoeligheid, waarmee ferrichloride, dat *Zulkowsky* als indicator gebruikte, met ferrocyanide reageerde.

Wordt deze indicator gebruikt, dan wordt de omslag te vroeg gevonden, wat uit de volgende titraties blijkt.

20 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, waaraan 5 cm^3 4n HCl werden toegevoegd, werden getitreerd met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Volgens berekening moest bij 26,3 cm^3 de omslag plaats vinden.

Toegevoegde hoeveelheid K_4FeCy_6-opl.	INDICATOR + = positieve reactie		
	$Fe^{\cdots}$	$Ur^{\cdots}$	$Mo^{\cdot\cdot}$
25.8 cm^3	+	—	—
26.3 cm^3	+	—	zwak
26.4 cm^3	+	+	+

Uraan gaf de scherpste omslag.

Uit bovenstaande blijkt, dat uraan het beste als indicator te gebruiken is, reden waarom bij de volgende titraties steeds op $Ur^{\cdots}$ gestippeld werd.

Titraties volgens de Koninck en Prost. [1])

De Koninck en Prost voegen een overmaat kaliumferrocyanide

[1]) De Koninck en Prost: Z. f. angew. Ch. 9, 564 (1896).

aan de zinkoplossing toe en titreeren dan met een zinkoplossing van bekende sterkte terug.

Ik voerde de volgende titraties volgens deze methode uit.

(1) Bij 20 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden 5 cm^3 4n HCl en 33,0 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing gevoegd (in de warmte). Na een tijdje staan werd met de zinkoplossing teruggetitreerd. Theoretisch waren nog 4,75 cm^3 noodig om de uraan-stippelproef negatief te doen zijn.

Gevonden werd 4,35 cm^3. Er werd dus 0,4 cm^3 te weinig gevonden, een fout dus van 2 %.

(2) Toegevoegd 34,0 cm^3 $FeCy_6$-oplossing. Theoretisch voor de terugtitratie noodig 5,50 cm^3. Gevonden 5.05 cm^3.

Fout — 0,45 cm^3 of 2,25 %.

(3) Toegevoegd totaal 35,0 cm^3 $FeCy_6$-oplossing.

Theoretisch voor de terugtitratie noodig 6,25 cm^3.

Gevonden 5,90 cm^3. Fout — 0,35 cm^3 = 1,75 %.

De fout bij deze titraties was dus zeer groot. Daarom werd bij de volgende titraties de rechtstreeksche stippelmethode toegepast, die ook bleek veel betere uitkomsten te geven.

Rechtstreeksche stippeltitraties.

Allereerst werd de noodzakelijke overmaat ferrocyanide bepaald, die noodig is om een waarneembare kleuring met uraan te voorschijn te roepen. Daartoe werd bij 60 cm^3 water 10 druppels 4n azijnzuur gevoegd en daarna zooveel druppels $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing, totdat één druppel der vloeistof bij stippeling met een druppel 1% uraannitraatoplossing roodbruin gekleurd werd. Dit geschiedde pas nadat 6 druppels of ± 0.25 cm^3 waren toegevoegd.

De titraties geschiedden als volgt:

Bij 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden 10 druppels 4n HAc gevoegd en de tot ± 50° verwarmde vloeistof met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing getitreerd. Berekend zouden er ter bereiking van het eindpunt, wanneer dus het precipitaat uit $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ zou bestaan, 33,33 cm^3 noodig zijn. Tellen we de 0.25 cm^3 voor de noodzakelijke overmaat al hierbij op, dan moeten dus 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing overeenkomen met 33,6 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing.

Op de stippelplaat werden de volgende resultaten verkregen.

cm^3 K_4FeCy_6-opl.	I.	II.
33.55	twijfelachtig, bij staan duidelijk roodbruin	niet roodbruin
33.60	duidelijk roodbr.	niet roodbruin
33.65	„ „	twijfelachtig, bij staan roodbr.
	omslag 33.55 cm^3	33.65 cm^3
	gemiddeld 33.6 cm^3	

De uitkomsten der titraties stemmen dus vrijwel overeen met de berekende waarde.

In zoutzuur en zwavelzuur milieu had de titratie hetzelfde resultaat.

Bij al de titraties werd dicht bij het eindpunt telkens na toevoeging van 0,05 of 0,1 cm³ K_4FeCy_6-oplossing gestippeld. Daar de kleur, die men bij de stippeling verkrijgt, afhangt van de hoeveelheid der oplossing, welke men bij de druppel uraannitraatoplossing in de stippelplaat voegt, is het mogelijk, dat de uitkomsten der titraties 0.1 cm³ onderling verschillen.

Ook is het ontstaan van de eerste roodbruine kleuring afhankelijk van de snelheid, waarmee de titratie wordt uitgevoerd. Hoe sneller men titreert, des te vroeger zal men het omslagpunt vinden. Verder is het resultaat der titratie afhankeliik van den tiid, waarna men de kleuringen in de stippelplaat beoordeelt. De kleuren worden n.l. bij staan intensiever, zoodat het het beste is, het omslagpunt pas na een paar minuten staan op te zoeken, want bovendien is het neerslag dan bezonken en de kleur daardoor beter te beoordeelen.

Bij de titratie van een zinkoplossing met kaliumferrocyanide ontstaat, zooals reeds eerder gezegd is, eerst een vlokkig precipitaat, dat langzamerhand overgaat in een fijner neerslag. Dit eerste neerslag reageert nog met een uraanoplossing, het wordt er dooiergeel door gekleurd. Het laatste precipitaat reageert niet meer met uraan. Men zal dus bij de stippeling eerst een dooiergeel precipitaat waarnemen, dat bij verdere toevoeging van K_4FeCy_6 steeds minder in kleur wordt en tenslotte verdwijnt, daarna pas begint de roodbruine kleur op te treden, die de overmaat K_4FeCy_6 met uraan geeft.

Zooals hieruit volgt is het, om het eindpunt scherp vast te kunnen stellen, noodig, dat er een merkbare grens ligt, tusschen de dooiergele en roodbruine neerslagen. Dit is niet het geval, wanneer men in azijnzuur milieu titreert, daarentegen is in zoutzuur milieu de titratie goed uit te voeren, wat blijkt uit de volgende titratie-resultaten.

20 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden na toevoeging van 10 druppels zuur en 25 cm³ water getitreerd met $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Volgens berekening moet de omslag optreden bij 26,5 cm³ K_4FeCy_6-oplossing, waarbij de noodzakelijke overmaat, bepaald door een blanco-proef, reeds is opgeteld.

Toegevoegde hoeveelheid $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6	A. 10 dr. 4n HAc	B. 10 dr. 4n HCl
25.0 cm³	dooiergeel neerslag	dooiergeel neerslag
25.5 cm³	sterker gekleurd „	oranje „
26.0 cm³	„ „ „	zwakker gekleurd
26.1 cm³	„ „ „	ongekleurd neerslag
26.2 cm³	minder sterk „ neerslag	„ „
26.3 cm³	„ „ „	„ „
26.4 cm³	„ „ „	„ „
26.5 cm³	„ „ „	bruinrood neerslag
26.6 cm³	sterker „ „	„ „

Bij de titratie A was er weinig verschil in de tint der neerslagen. Vanaf ±26,6 cm³ zijn de neerslagen meer bruinrood, tenslotte pas duidelijk bruinrood. Er is echter geen scherp omslagpunt.

Bij de titratie B daarentegen werd een scherpe omslag gevonden bij 26,5 cm³.

Het blijkt dus, dat in HAc milieu de omzetting van de eerste modificatie van $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ in de andere veel langzamer geschiedt dan in HCl milieu. Het is dus het beste de titratie in zoutzuur milieu uit te voeren.

Invloed der temperatuur.

Door de titratie bij verschillende temperaturen plaats te doen hebben, werd nagegaan, welke de geschiktste temperatuur is, waarbij de titratie dient uitgevoerd te worden.

20 cm³ $ZnSO_4$-oplossing ($^1/_{20}$ mol.) met 10 druppels 4 n zoutzuur en 25 cm³ water werden getitreerd met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Berekend eindpunt 26,5 cm³.

1. *Bij kamertemperatuur.* De omslag is zeer vaag. Alle precipitaten zijn gekleurd. Vanaf 26,5 cm³ hebben de neerslagen een rooden tint.

2. *Verwarmd tot 40°.* Eindtemperatuur 28°.

cm³ K_4FeCy_6.	
26,1	oranje precipitaat
26,2 ± 26,4	ongekleurd „
26,5	duidel. roodbr. „

De omslag is zeer scherp.

3. *Verwarmd tot 60°.* Eindtemperatuur 35°.

cm³ K_4FeCy_6.	
26,1	oranje precipitaat
26,2 ± 26,4	ongekleurd „
26,5	roodbr. „

De omslag is zeer scherp, vooral na eenigen tijd staan.

4. *Verwarmd tot 60°.* 26 cm³ K_4FeCy_6-oplossing erbij laten vloeien, ¼ uur laten staan onder herhaald omschudden, weer verhit tot 60° en verder getitreerd. Eindtemperatuur 50°.

26,1 ± 26,4	ongekleurd	precipitaat
26,5	vaag rood	„
26,6	„ „	„

De omslag is lang zoo mooi niet als bij de titraties 2 en 3.
De eerste roodbruine kleuringen zijn vaag.

5. *Verwarmd tot 100°.* Eindtemperatuur 51°.

26,45 cm³ K_4FeCy_6-oplossing waren noodig ter eerste roodkleuring van het neerslag. De omslag is niet scherp, de eerste kleuren zijn zwak.

Uit deze proeven volgt dus, dat het het aanbevelenswaardigste is de titratie bij 40° tot 60° uit te voeren.

Invloed van de hoeveelheid zuur.

1. *Zoutzuur.*

Bij toevoeging van 10 dr. 4n HCl werd gevonden bij titratie van 20 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing [1])26,6, [2]) 26,5, [3]) 26,55 cm³, bij toevoeging van 1 cm³ 4n HCl 26,6, 26,6 cm³, van 10 cm³ 4n HCl 26,8 cm. $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6-oplossing.

2. *Zwavelzuur.*

Bij toevoeging van 1 cm³ 4n H_2SO_4 werd gevonden 26,6 cm³, van 5 cm³ 26,6 cm³. Bij beide titraties was de omslag vaag. Bij toevoeging van 10 cm³ 4 n H_2SO_4 waren 27,5 cm³ noodig om het neerslag een roodbruine tint te geven.

Er mag dus niet te veel zuur toegevoegd worden, daar anders de uitkomst te hoog wordt. Vooral zwavelzuur heeft dan een sterk verhoogend resultaat.

Toevoeging van 10 druppels 4n HCl is ruimschoots voldoende.

Het beste voorschrift voor de uitvoering der titratie is dus het volgende:

20 cm³ 4n $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing worden na toevoeging van 10 druppels 4n HCl verdund met 25 cm³ water. De vloeistof wordt tot 40—60° verhit en daarna getitreerd met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Dicht bij het eindpunt wordt gestippeld op een 1 % uraannitraatoplossing, door een druppel der titratievloeistof met een druppel uraanoplossing op een stippelplaat samen te brengen. Na eenige oogenblikken staan wordt de kleuring der stippelproeven beoordeeld. Roodbruinkleuring duidt het eindpunt aan.

Volgens berekening zijn ter bereiking van het eindpunt 26,5 cm³ K_4FeCy_6-oplossing noodig, waarbij de noodzakelijke overmaat al in rekening gebracht is.

Alle volgende titraties werden volgens bovenstaand voorschrift uitgevoerd.

De invloed van verschillende zouten op de rechtstreeksche zinktitratie volgens de stippelmethode werd nu nagegaan. Daartoe werd de opgegeven hoeveelheid zout eerst in 25 cm³ water opgelost en aan de zinkoplossing toegevoegd. De volgende uitkomsten zijn de gemiddelden van een tweetal bepalingen.

Toegevoegd zout	Hoeveelheid K_4FeCy_6	% fout
Blanco	26,5 cm³	—
1 gram K_2SO_4	26,5 „	—
3 „ „	26,5 „	—
5 „ „	26,5 „	—
5 „ KCl	26,5 „	—
5 „ Na_2SO_4 10 aq.	27,1 „	+ 2,3 %
5 „ NaCl	26,3 „	— 0,75 „
5 „ $(NH_4)_2SO_4$	26,6 „	+ 0,4 „
5 „ NH_4Cl	26,5 „	—
5 „ NH_4NO_3	26,6 „	+ 0,4 „
5 „ $CaCl_2$	26,2 „	— 1,1 „
5 „ $MgSO_4$	26,3 „	— 0,75 „

K_2SO_4, KCl en NH_4Cl hebben dus tot hoeveelheden van 5 gram geen invloed. Ook $(NH_4)_2SO_4$ en NH_4NO_3 hebben bijna geen invloed. Daarentegen verlagen NaCl, $CaCl_2$ en $MgSO_4$ de hoeveelheid gebonden ferrocyanide, terwijl $Na_2SO_4 10aq$ de uitkomst sterk verhoogt.

Invloed van aluminium.

Aluminium schijnt de omzetting van het eerste neerslag tot het tweede te verhinderen. Zelfs hoeveelheden van 10 mg aluin = 0,6 aluminium, maakte de titratie onuitvoerbaar. Waren de precipitaten eerst oranje, zoo gingen deze onmerkbaar in een rooder gekleurd neerslag over. Een scherpe omslag was echter niet te zien.

Invloed van mangaan.

De invloed van zelfs 1 mg $Mn^{\cdot\cdot}$ is duidelijk merkbaar. Gaf een blanco-titratie tot resultaat 26,5 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing, 1 mg toegevoegd $Mn^{\cdot\cdot}$ verhoogde de uitkomst tot 26,9 cm^3, 2 mg tot 27,3. Bij 3 mg $Mn^{\cdot\cdot}$ was de kleuromslag niet goed meer waarneembaar. Ook door de vloeistof sterker zuur te maken, was de nadeelige invloed van mangaan niet op te heffen.

Ook andere zware metalen bleken in geringe hoeveelheden al het resultaat sterk te verhoogen.

Invloed van organische zuren.

De invloed hiervan werd nagegaan op de titratie, omdat bij gunstig verloop van deze titraties getracht kon worden de storende invloed van zware metalen op te heffen, daar vele ervan met organische zuren tot complexe verbinden worden omgezet.

a) Invloed van oxaalzuur. Bij toevoeging van 10 cm^3 10 % oxaalzuur aan 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing ontstond bij verhitting een neerslag van zinkoxalaat, dat bij de titratie door het kaliumferrocyanide niet meer werd ontleed, zoodat deze titratie niet kon worden uitgevoerd.

b) Invloed van wijnsteenzuur.

Aan de zinkoplossing werd 10 cm^3 10 % wijnsteenzuur toegevoegd. De blanco-titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. zinksulfaatoplossing met 10 druppels 4n HCl gaf een omslag bij 33,4 en 33,5 cm^3 pas bij 33,9 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing was de stippelproef duidelijk roodbruin.

c) Invloed van citroenzuur.

Citroenzuur had precies denzelfden invloed als wijnsteenzuur. De omzetting van het eerste neerslag in het tweede schijnt dus hier langzaam te verloopen. Daar nu reeds de titraties weinig fraai waren, werden verdere proeven in deze richting gestaakt.

Invloed van de verdunning.

Getracht werd om de titratie uit te voeren met $^1/_{200}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing en $^1/_{100}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Allereerst werd de noodzakelijke overmaat bepaald, die voor deze verdunning noodig

was om een positieve stippelreactie te voorschijn te roepen. Bij 75 cm^3 water met 10 druppels 4n HCl bedeeld, werd zooveel $^1/_{400}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing gevoegd tot een druppel Ur-nitraat-oplossing aan een druppel der vloeistof toegevoegd, deze bruinrood kleurde. Pas na toevoeging van $\pm$ 1,5 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing verscheen een flauwe roodkleuring, bij 2 cm^3 was de kleur pas duidelijk.

Nu werd 25 cm^3 $^1/_{200}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, waarvan 10 druppels 4n HCl waren toegevoegd in de warmte getitreerd met $^1/_{400}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. De omslag was uiterst vaag en trad op bij $\pm$ 35 cm^3, terwijl berekend was 34,9 cm^3. De uitkomst klopte dus wel met de berekende waarde, maar practisch blijkt dus deze titratie niet goed uitvoerbaar.

De bovengenoemde zinkoplossing bevatte $\pm$ 8 mg. zink per 25 cm^3.

Conclusies.

De rechtstreeksche titratie van een zinkoplossing in zuur milieu door middel van kaliumferrocyanide volgens de stippelmethode is het beste uit te voeren bij een temperatuur van 40 tot 60°, waarbij de reacties, verkregen door stippeling met een 1 % uraannitraat-oplossing, nadat ze eenigen tijd gestaan hebben, worden beoordeeld. Een minimum zuurgraad is noodig om den omslag scherp te doen zijn. Groote hoeveelheden (meer dan 5 cm^3 4n zuur) hebben een verhoogenden invloed. Het beste is de bepaling in zoutzuur milieu uit te voeren.

De invloed van verschillende zouten en metalen werd nagegaan. Kaliumsulfaat en -chloride en ammoniumzouten hebben geen of weinig invloed op de bepaling, tenminste niet bij gebruik van hoeveelheden tot 5 gram.

Calciumchloride, natriumchloride en magnesiumchloride verlagen het resultaat, terwijl natriumsulfaat een verhoogenden invloed heeft.

Aanwezigheid van aluminium maakt de titratie onuitvoerbaar.

Sporen zware metalen verhoogen al het resultaat.

Om een scherp omslagpunt te krijgen, moet minstens 10 mg zink per 25 cm^3 oplossing aanwezig zijn.

Daar de uitkomst van veel omstandigheden afhankelijk is, vindt men alleen kloppende resultaten, wanneer de titraties onder onderling precies dezelfde omstandigheden worden uitgevoerd. Anders kunnen de uitkomsten wel 1 % of meer verschillen.

Het is dus aan te bevelen, steeds een blanco bepaling uit te voeren, waarbij tevens een correctie moet worden aangebracht voor de noodzakelijke overmaat, die noodig is om een waarneembare roodkleuring met den incator te geven.

HOOFDSTUK III.

De potentiometrische titratie van zink met kaliumferrocyanide.

1. *Uitvoering der titraties.*

De potentiometrische titraties werden op de gebruikelijke manier uitgevoerd in een bekerglas, waarin als electrode een platinanet (afmeting 2 cM^2) werd geplaatst. De vloeistof werd geleidend met een normaal-calomelelectrode verbonden door middel van een hevel, gevuld met een verzadigde kaliumchloride-oplossing of een 40 % ammoniumnitraat-oplossing. Tijdens de titratie werd telkens gecompenseerd door gebruik te maken van een meetdraad van 1000 mM., waarvoor een z.g. Brückenwalze van *Kohlrausch* werd gebruikt. Deze werd zoo ingeschakeld, dat de afgelezen a-waarde evenredig was met de te meten E. M. K. Met de opteekening van deze waarden kon dus volstaan worden; ze zijn in de volgende tabellen in de kolom onder *a* genoemd. De maximum verandering van deze a-waarde per cm^3 titervloeistof, d.i. het differentie-quotiënt $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ geeft de grootste potentiaalsprong [springpunt] aan en dus tevens het eindpunt der titratie.

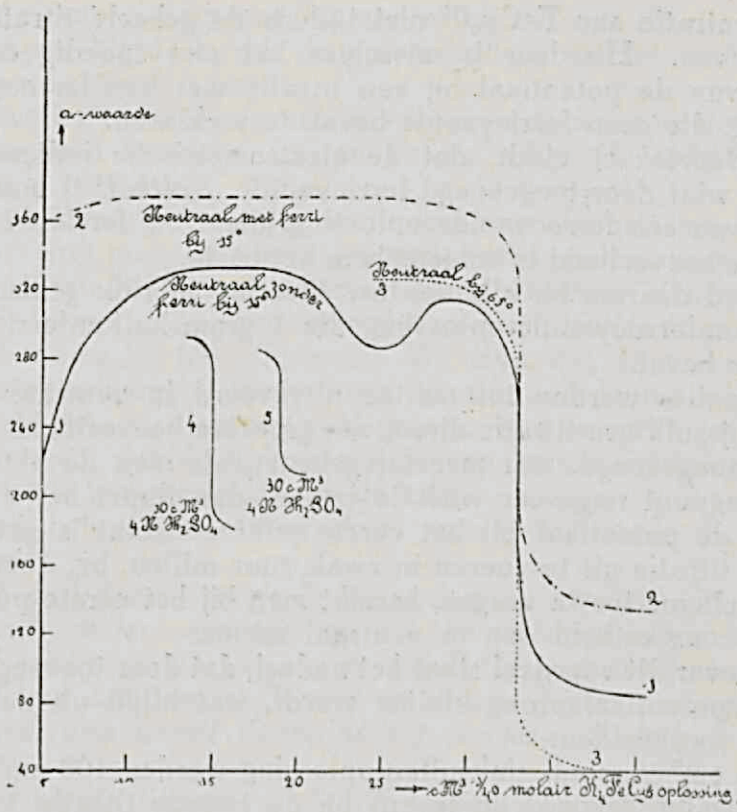
Als nulpuntsinstrument werd een capillair-electrometer, later een galvanometer van Leeds en Northrup, die op 1 megohm gevoelig was, gebruikt.

Bij de zinktitraties door middel van kaliumferrocyanide is de calomelelectrode de negatieve pool.

Er werd gezorgd, dat de vloeistof in het titreervat goed geroerd werd, opdat geen concentratieverschillen zouden optreden in de nabijheid van de electrode, waardoor de potentiaal niet vlug constant zou worden. Eerst geschiedde dit door het inleiden van een koolzuurstroom, maar later werd gebruik gemaakt van een roerinrichting, die gedreven werd door een krachtigen electromotor.

2. Zooals uit hoofdstuk I volgt, heeft het geen doel een kaliumferrocyanide-oplossing te gebruiken, die ter vermijding van ontleding door het licht kaliumferricyanide bevat.

Er werd dus begonnen met een titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ molair $ZnSO_4$-oplossing met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing, die geen ferricyanide bevatte. Om het neerslag de samenstelling $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ te geven, zouden theoretisch 33,33 cm^3 van deze oplossing noodig zijn. In curve 1 is het verloop dezer titratie, die in neutraal milieu werd uitgevoerd, afgebeeld.



Zooals we hieruit zien, is de verandering der potentiaal vóór het bereiken van het springpunt niet erg regelmatig. De potentialen worden eerst langzaam constant, waardoor de titratie dan ook geen vlug verloop had.

Sneller was de titratie uit te voeren, wanneer een kaliumferrocyanide-oplossing gebruikt werd, die 1 °/₀₀ kaliumferricyanide bevatte. We zien uit curve 2, dat het verloop der titratie veel regelmatiger is. De potentialen worden veel vlugger constant. Ook is de potentiaalsprong bij het aequivalentiepunt iets grooter.

De potentialen worden beheerscht door de formule van *Nernst*. Voor ons geval geldt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0591 \log. \frac{[FeCy_6^{III}]}{[FeCy_6^{IV}]}$$

Hieruit volgt allereerst, dat bij toevoeging van ferricyanide de a-waarden bij de geheele titratie grooter zijn, dan zonder toevoeging.

Bij het einde van de titratie verandert alleen de concentratie van $FeCy_6^{IV}$, niet die van $FeCy_6^{III}$, zoodat de verandering van de potentiaal alleen wordt beheerscht door verandering van $[FeCy_6^{IV}]$.

Bij niet opzettelijke toevoeging van $FeCy_6^{III}$ ligt de concentratie van dit laatste ion niet vast. Er is natuurlijk in de vloeistof een spoor $FeCy_6^{III}$ (uit de $FeCy_6^{IV}$ oplossing). Door oxydatieverschijnselen, die aan de platina-electrode kunnen optreden, zal nu

de concentratie aan $FeCy_6^{III}$ niet tijdens de geheele titratie constant blijven. Hierdoor is misschien het niet spoedig constant worden van de potentiaal bij een titratie met een ferrocyanide-oplossing, die geen ferricyanide bevat, te verklaren.

Ook *Hedrich* [1]) vindt, dat de electrometrische indicatie aan scherpte wint door toegevoegd ferricyanide. *Kolthoff* [2]) maakt ook gebruik van een ferrocyanide-oplossing, die 1 °/₀₀ ferricyanide bevat. Deze hoeveelheid is volgens hem het beste.

Er werd daarom bij alle verdere titraties gebruik gemaakt van een kaliumferrocyanide-oplossing, die 1 gram kaliumferricyanide per Liter bevat.

De titraties werden tot nu toe uitgevoerd in neutraal milieu. Wordt bij zulk een titratie direct een grootere hoeveelheid reagens in eens toegevoegd, wat meestal gebeurt, als men de plaats van het springpunt ongeveer weet te liggen, dan duurt het vrij lang voordat de potentiaal bij het eerste punt constant is geworden. Door de titratie uit te voeren in zwak zuur milieu, bv. door 1 cM^3 4n zwavelzuur toe te voegen, bereikt men bij het eerste punt veel vlugger constantheid dan in neutraal milieu.

Tegenover dit voordeel staat het nadeel, dat door toevoeging van zuur de potentiaalsprong kleiner wordt, wat blijkt uit de onderstaande voorbeelden.

Bij 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. zinksulfaatoplossing werden 100 cm^3 gedestilleerd water gevoegd en tevens bij de tweede titratie 1 cm^3 4n H_2SO_4 en daarna getitreerd met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6 oplossing, waaraan 1 °/₀₀ K_3FeCy_6 is toegevoegd. Theoretisch zijn 33,33 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6 noodig.

1.

25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$
100 cm^3 water

cm^3 $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32,75	318	—
32,95	308	50
33,05	302	60
33,15	286	160
33,23	260	320
33,26	232	930
33,29	208	800
33,32	194	460
33,35	185	300
33,45	170	150
33,55	165	50

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ 33,27 cm^3

2.

25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$
100 cm^3 water
1 cm^3 4n H_2SO_4

cm^3 $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32,89	312	—
33,03	306	43
33,06	302	130
33,09	297	163
33,12	289	263
33,23	241	426
33,26	226	500
33,29	218	263
33,32	212	200

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ 33,25 cm^3

[1]) Hedrich: Diss. Dresden, bldz. 24 (1919).
[2]) Kolthoff: Rec. Trav. Chim. **41**, 429 (1922).

Dat de potentiaalsprong kleiner wordt bij een titratie in zuur milieu, komt hierdoor, dat de oplosbaarheid van het kaliumzinkferrocyanide grooter wordt.

Nog sneller is de titratie uit te voeren in de warmte, doordat de reactiesnelheid tusschen $Zn^{\cdot\cdot}$ en $FeCy_6^{IV}$ door de temperatuursverhooging toeneemt.

Hedrich kwam het eerste tot dit resultaat. De potentialen worden zeer vlug constant, mits gezorgd wordt, dat de temperatuur constant blijft. Bij temperatuursverlaging wordt de electrode minder edel. In curve 3 is het verloop van een titratie, uitgevoerd in neutraal milieu bij 65°, afgebeeld. We zien, dat de curve bij een lagere a-waarde begint, dan bij een titratie in de koude uitgevoerd. Toch is de potentiaalsprong veel grooter, wat te verklaren is door aan te nemen, dat de oplosbaarheid van kaliumzinkferrocyanide in de warmte geringer is dan in de koude.

Volgens het volgende voorschrift werden nu steeds de titraties uitgevoerd:

Bij 25 cm³ der $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing worden 100 cm³ gedestilleerd water gevoegd en bij kamertemperatuur, resp. bij 60—65° getitreerd met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing, die 1 gram K_3FeCy_6 per Liter bevat. Wordt de titratie bij kamertemperatuur uitgevoerd, dan wordt de oplossing aangezuurd door 1 cm³ 4n H_2SO_4.

Alleen bij de titraties onder 3 genoemd, werd van dit voorschrift afgeweken.

3. *Nauwkeurigheid van de titratie.*

Knauth [1]) was de eerste, die de mogelijkheid inzag om de titratie van zink door middel van kaliumferrocyanide potentiometrisch uit te voeren. *Russel van Bichowsky* [2]) paste deze methode toe bij de bepaling van zink in aliages. Hij spreekt echter niet over de nauwkeurigheid der titratie.

Hedrich, [3]) die een uitvoerige studie over deze titraties gemaakt heeft, vond uitstekende resultaten volgens deze methode bij gebruik van een draadvormige electrode volgens Winkler als indicatorelectrode. Echter kan men geen conclusies trekken uit de proeven van Hedrich, wat betreft de absolute nauwkeurigheid van de titratie, daar hij niets mededeelt over de zuiverheid van het door hem gebruikte zinkzout. Dat het niet makkelijk is een zinksulfaat te verkrijgen, waarvan men zeker is, dat het 100 % is, volgt uit hoofdstuk I.

Ofschoon *Hedrich* uit zijn proeven concludeert, dat zoowel in neutraal als in zuur milieu de gebonden hoeveelheid kaliumferrocyanide precies gelijk is aan de berekende hoeveelheid, trekt *Kolthoff* [4]) uit dezelfde proeven geheel andere conclusies, nl. dat

[1]) Knauth: Diss. Dresden 1915.
[2]) Russel v. Bichowsky: Journ. Industr. Engin. Chem. 9, 668 (1917).
[3]) Hedrich: Diss. Dresden 1919.
[4]) Kolthoff: Rec. Trav. Chim. 41, 425 (1922).

de gebonden hoeveelheid reagens iets minder is dan zou overeenkomen met de samenstelling $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ van het neerslag.

Kolthoff vindt ook bij de door hem zelf uitgevoerde titraties steeds te lage resultaten. Zoo vindt hij bij de titratie van zink in neutraal milieu, bij kamertemperatuur uitgevoerd, uitkomsten, die 1,2 tot 1,5 % beneden de berekende waarde zijn. Bij 70° vindt hij een geringere fout, maar toch nog altijd 0,7 tot 1,2 % te laag. In zuur milieu in de koude getitreerd, wordt de fout nog geringer en daalde tot —0,3 tot 0,7 %.

Wel vindt *Kolthoff* op andere wijze goede resultaten. Door toevoeging nl. van 1 tot 6 gram kaliumsulfaat vindt hij slechts een afwijking van — 0,1 tot + 0,3 %.

Fr. Müller [1]) deed nog eens een nauwkeurig onderzoek over de nauwkeurigheid der potentiometrische zinktitratie. Hij vond voor de titraties in neutraal milieu bij kamertemperatuur en bij 75° uitgevoerd een afwijking van de theoretische waarde van + 0,2 % tot + 0,3 %, terwijl hij vindt, dat in zuur milieu de omslag minder scherp is en de nauwkeurigheid afneemt.

Er blijkt dus uit, dat al de onderzoekers andere uitkomsten uit hun proeven krijgen. *Hedrich* vindt juist goede uitkomsten, *Kolthoff* te lage en *Fr. Müller* iets te hooge resultaten.

Ik heb nog eens de nauwkeurigheid der potentiometrische zinktitratie nagegaan. Door een zoo groot mogelijk titercijfer werd de titreerfout zoo klein mogelijk gemaakt. Van de gebruikte preparaten zinksulfaat en kaliumferrocyanide zijn de uitkomsten van het onderzoek op zuiverheid in hoofdstuk I vermeld.

De gevoeligheid der balans werd gecontroleerd, terwijl gewichten en maatinstrumenten op nauwkeurigheid werden nagekeken. Van het zinksulfaat werd telkens zooveel afgewogen en opgelost in 100 cm^3 gedestilleerd water, dat precies 100 cm^3 van een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing noodig zouden zijn om het neerslag de samenstelling $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ te geven. Berekend met de atoomgewichten in de lucht [2]) komen 1,0776 gram $ZnSO_4$ 7 aq. overeen met 100 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. (10,5538 gram K_4FeCy_6 3 aq. per Liter).

De resultaten van de titraties zijn in de volgende tabel vereenigd.

Zie tabel pag. 41

Ook ik vind dus steeds te lage uitkomsten, die vooral in neutraal milieu niet onbelangrijk van de theoretische uitkomst verschillen. Door de titratie in zuur milieu uit te voeren, wordt de afwijking verkleind, terwijl door toevoeging van kaliumsulfaat de fout nog minder wordt.

4. *Invloed van zuur.*

Russel von Bichowsky zegt, dat men nog goed titreeren kan in een milieu, dat 10 tot 20 % zoutzuur bevat. In een zoodanig milieu

[1]) Fr Müller: Z. f. anorg. und allgem. Ch. **128**, 126 (1923).
[2]) Schoorl: Chem. Weekbl. **15**, 547 (1918); Pharm. Weekbl. **55**, 521 (1918)'

1.0776 gr. $ZnSO_4$ 7 aq. + 100 cm^3 gedest. water + $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6 opl.

Nr.	Uitvoering	Gebruikt prep. $ZnSO_4$ nr.	Gebruikt prep. K_4FeCy_6 nr	Gebonden hoeveelh. K_4FeCy_6	Afwijking van de theor. waarde	Gemiddelde afwijking
1	neutraal, 15°	2	1	98.96	— 1.04 %	— 1.04 %
2	neutraal, 65°	1	1	98.87	— 1.13 „	
3	„ „	2	1	99.00	— 1.00 „	
4	„ „	2	2	99.10	— 0.90 „	— 0.90 %
5	„ „	2	2	99.33	— 0.67 „	
6	„ „	2	2	99.18	— 0.82 „	
7	3 cm^3 4n H_2SO_4, 15°	1	1	99.26	— 0.74 „	
8	„ „	2	1	99.26	— 0.74 „	— 0.77 %
9	„ „	2	2	99.16	— 0.84 „	
10	id. + 3 gr. K_2SO_4 „	1	1	99.60	— 0.40 „	
11	„ „	2	2	99.13	— 0.87 „	
12	„ „	2	2	99.34	— 0.66 „	— 0.57 %
13	„ „	2	2	99.65	— 0.35 „	

is volgens hem kaliumzinkferrocyanide nog zeer weinig oplosbaar, terwijl ferri-, lood-, mangaan- en koperferrocyanide goed oplosbaar zijn en cadmiumferrocyanide betrekkelijk goed.

Hedrich vindt, dat door toevoeging van zwavelzuur bij titratie bij kamertemperatuur de potentialen vlugger constant worden dan zonder toevoeging. De potentiaalsprong is echter kleiner. Bij 75° was de titratie aldus niet uit te voeren, daar ontleding van het neerslag optrad onder blauwkleuring en blauwzuurvorming. Het evenwicht $FeCy_6^{IV} \rightleftarrows Fe'' + 6\ Cy'$ is door de sterke H-ionenconcentratie naar rechts verschoven, omdat het zwak gedissocieerde cyaanwaterstofzuur in de warmte door destillatie aan de reactie wordt onttrokken. Het kaliumferro- en -ferricyanide kan nu met de ijzerionen onder vorming van blauwe neerslagen reageeren.

Ook *Kolthoff* vindt, dat bij titratie in zuur milieu de evenwichtstoestand veel vlugger bereikt wordt dan in neutraal milieu. De potentiaalsprong wordt des te kleiner, naarmate de concentratie van het zuur grooter wordt, hetwelk hij verklaart, doordat de oplosbaarheid van kaliumzinkferrocyanide in zuur milieu grooter is. Zooals reeds boven gezegd, vindt *Kolthoff*, dat de hoeveelheid gebonden kaliumferrocyanide in zuur milieu grooter is dan in neutraal milieu. Was de afwijking van de theoretische waarde van de uitkomst der titratie in neutraal milieu 1,2 tot 1,5 %, in zuur milieu was ze slechts 0,4 tot 0,7 %. De hoeveelheid zuur heeft weinig invloed op het resultaat, maar toch is het aanbevelenswaardig de vloeistof aan te zuren met ten hoogste enkele cm^3 verdund zwavelzuur, daar anders de potentiaalsprong te klein wordt.

Wordt de titratie bij 70° uitgevoerd, dan krijgt men alleen bij aanzuring met enkele druppels azijnzuur of zwavelzuur goede

resultaten en wel precies dezelfde, als wanneer de titratie in de koude werd uitgevoerd. Gebruikt men te veel zuur, dan komt hij tot hetzelfde resultaat als *Hedrich*.

Ik kon de resultaten van *Hedrich* en *Kolthoff* geheel bevestigen. Bij titratie bij kamertemperatuur is 30 cm^3 4n H_2SO_4 nog van weinig invloed. In de warmte is de titratie het beste in neutraal milieu uit te voeren. Ook wanneer met enkele druppels azijnzuur werd aangezuurd, werden goede resultaten gevonden, echter had toch eenige ontleding plaats.

Bij titratie bij kamertemperatuur is, zooals reeds boven gezegd werd, het beste 1 cm^3 4n H_2SO_4 aan de zinkoplossing toe te voegen, ter bereiking van een vlug resultaat.

Dat de potentiaalsprong door toevoeging van meer zuur veel kleiner wordt, blijkt uit curve 4 en 5 van de figuur op bladzijde 37. [1])

5. *Invloed van kaliumzouten.*

Hedrich vindt bij toevoeging van kaliumsulfaat alleen, dat de potentialen vlugger constant worden en dat de potentiaalspring kleiner wordt. Bij titratie in zuur milieu werd door toevoeging van kaliumsulfaat de fout kleiner.

Kolthoff daarentegen vindt, dat bij toevoeging van 1 tot 6 gram kaliumsulfaat de hoeveelheid gebonden kaliumferrocyanide veel grooter is dan bij afwezigheid daarvan. Hij merkt bovendien op, dat ook *Hedrich* dit vond, doch uit zijn titraties verkeerde conclusies trok. Gaven de titraties van *Kolthoff* zonder kaliumsulfaat een fout van — 0,3 tot — 0,7 %, met K_2SO_4 werden resultaten verkregen, die — 0,1 tot + 0,3 % van de theoretische uitkomst verschilden. *Kolthoff* concludeert dan, dat alleen bij aanwezigheid van kaliumsulfaat de titratie goede resultaten geeft. In tegenstelling met *Hedrich* vindt *Kolthoff*, dat de potentiaalsprong door aanwezigheid van K_2SO_4 iets vergroot wordt.

Bij titratie bij kamertemperatuur in zuur milieu vond ik bij toevoeging van 5 gram kaliumsulfaat een uitkomst, die 0,4 % hooger was, dan wanneer geen kaliumsulfaat was toegevoegd. In de warmte in neutraal milieu werd gemiddeld 0,5 % meer gevonden dan zonder K_2SO_4. Ik vind dus dezelfde verhooging door toevoeging van kaliumsulfaat als *Kolthoff*.

In het algemeen vind ik, dat de potentiaalsprong iets kleiner wordt.

Door toevoeging van kaliumchloride vind ik dezelfde afwijkingen als met kaliumsulfaat.

Hieronder volgt een voorbeeld van een titratie met kaliumsulfaat.

Zie tabellen pag. 43.

6. *Invloed van ammoniumzouten.*

Ofschoon *Russell van Bichowsky* een zinkoplossing gebruikt,

[1]) Curve 4 en 5 zijn alleen maar op de juiste ordinaat, niet op de juiste abscis geteekend.

die een aanzienlijke hoeveelheid ammoniumzout bevat, doet hij geen mededeeling, welken invloed dit op de titratie heeft.

25 cm³ $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$
100 cm³ water
1 cm³ 4n H_2SO_4, getitreerd met $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6 bij 15°.

cm³ K_4FeCy_6 opl.	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32,80	319	—
32,90	316	30
33,00	312	40
33,10	296	160
33,20	226	700
33,30	178	480
33,40	167	110

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$: 33,23 cm³

25 cm³ $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$
5 gram K_2SO_4
100 cm³ water
1 cm³ 4n H_2SO_4, getitreerd met $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6 bij 15°.

cm³ K_4FeCy_6 opl.	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32,90	298	—
33,00	296	20
33,10	292	40
33,20	283	90
33,30	226	570
33,40	170	560
33,50	149	210

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$: 33,35 cm³

afwijking van de titratie zonder K_2SO_4 0,12 cm³ = +0,36 %

Hedrich vindt bij toevoeging van 10 gram ammoniumsulfaat bij titratie bij kamertemperatuur en in neutraal milieu 0,5 % meer kaliumferrocyanide gebonden dan zonder toevoeging. In de warmte vindt hij bij toevoeging van 10 gram $(NH_4)_2SO_4$ 5 % te weinig gebonden, bij toevoeging van 3 gram ruim 2,5 % te weinig. Voegde hij inplaats van ammoniumsulfaat ammoniumchloride toe, dan was de fout veel kleiner. Zoo gaf 10 gram NH_4Cl in de warmte een 0,8 % te laag resultaat. Titreert hij bij kamertemperatuur met 2 gram ammoniumsulfaat en 5 cm³ 2 n. zwavelzuur, dan vindt hij precies de theoretische waarde. Echter worden de potentialen dan zeer langzaam constant.

Kolthoff nam waar, dat de aanwezigheid van ammoniumzouten de snelheid der titratie vermindert. Hij vond verder bij aanwezigheid van 3 tot 6 gram ammoniumsulfaat in de koude dezelfde resultaten als bij aanwezigheid van kaliumsulfaat, dus een verhoogend resultaat ten opzichte van de blanco-titratie. Bij hoogere temperatuur vindt hij een 1 tot 5 % te laag resultaat. Zijn uitkomsten zijn dus ongeveer in overeenstemming met die van *Hedrich*.

Ammoniumchloride verlaagt volgens hem in de koude het resultaat aanzienlijk. In de warmte is deze fout nog grooter. Hij vond bv. bij toevoeging van 2 gram ammoniumchloride bij titratie bij 70° een fout van — 1,8 %, bij toevoeging van 3 gram een van — 3 %. Zuurt men echter de vloeistof met een paar druppels azijnzuur aan, dan vindt men bij titratie bij 70°, dat de fout, veroorzaakt door 2 gram NH_4Cl verminderd is tot — 0,5 %.

Ik kon de bevindingen van *Hedrich* en *Kolthoff* bijna geheel bevestigen, zooals uit de volgende titraties blijkt.

Zout	Hoeveelh.	Toevoeging	Temp.	Afwijking v. d. theor. uitkomst
—	—	1 cm³ 4n H_2SO_4	15°	— 0,8 %
—	—	—	65°	— 0,9 „
$(NH_4)_2SO_4$	10 gram	1 cm³ 4n H_2SO_4	15°	— 0,06 „
	5 gr.	„	15°	— 0,05 „
	10 gr.	—	65°	— 1,2 „
	5 gr.	—	65°	— 1,4 „
NH_4Cl	10 gr.	1 cm³ 4n H_2SO_4	15°	— 1,1 „
	10 gr.	—	65°	— 1,6 „
NH_4NO_3	10 gr.	1 cm³ 4n H_2SO_4	15°	— 0,9 „

We zien dus, dat ammoniumzouten bij titratie in de warmte de uitkomst verlagen. Ook bij titratie bij kamertemperatuur verlagen ammoniumchloride en -nitraat de uitkomst. Ammoniumsulfaat daarentegen verhoogt de gebonden hoeveelheid ferrocyanide ten opzichte van de blanco-titratie. Bij aanwezigheid van 5 tot 10 gram $(NH_4)_2SO_4$ geeft de titratie bij kamertemperatuur zelfs met de theoretische waarde overeenkomende uitkomsten.

Op te merken is echter, dat bij aanwezigheid van ammoniumzouten de potentiaal zeer langzaam constant wordt. Juiste uitkomsten verkrijgt men dan ook alleen, wanneer men langzaam titreert en vooral in de buurt van het aequivalentiepunt telkens wacht, totdat de potentiaal constant geworden is.

7. *Invloed van natriumzouten.*

Bij toevoeging van 5 gram natriumsulfaat aan de zinkoplossing werd bij titratie in zuur milieu bij kamertemperatuur een uitkomst verkregen, die 0,6 % lager was dan zonder toevoeging. 5 gram natriumchloride verlaagde de gebonden hoeveelheid kaliumferrocyanide met 0,5 %, natriumacetaat met 0,4 %.

Natriumzouten verlagen dus in het algemeen bij de potentiometrische zinktitratie de uitkomst.

8. *Invloed van magnesium-, calcium- en aluminiumzouten.*

Zoowel magnesium- als calciumzouten hebben een verlagenden invloed op de zinktitratie. Zoo gaf bij titratie in de koude 5 gram $MgSO_4$ een 0,4 %, $CaCl_2$ een 1,5 % lager resultaat dan de blancobepaling.

Bij toevoeging van 5 gram aluminiumsulfaat werd geen sprong waargenomen. Er werd daarom een geringere hoeveelheid aluin toegevoegd. Bij toevoeging van 100 mgr. aluin (= ± 6 mg Al) werd een duidelijke sprong verkregen en wel 0,3 % lager dan bij de blanco-bepaling. Bij deze bepaling werd aan de 25 cm³ $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing 20 cm³ der $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing direct

toegevoegd en daarna telkens kleine hoeveelheden. Daar de sprong bij 33,10 cm^3 gelegen was, werd bij de duplobepaling 30 cm^3 kaliumferrocyanide-oplossing in eens toegevoegd, waarna het zeer eigenaardige feit werd waargenomen, dat nu geen potentiaalsprong optrad. Met 500 mg. aluin had hetzelfde verschijnsel plaats. Werd 30 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing ineens toegevoegd, dan had geen potentiaalsprong plaats, werd echter 25 cm^3 toegevoegd en daarna langzaam verder getitreerd, dan werd wel een sprong gevonden. (2,5 % lager dan de blanco.)

Bovenstaande titraties werden in de koude in zwak zuur milieu uitgevoerd. Dat de zuurgraad bij dit verschijnsel een rol speelt, blijkt uit het volgende.

Bij 500 mg. aluin, opgelost in 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, werd 10 cm^3 4n H_2SO_4 gevoegd en na verdunning met 100 cm^3 water direct 30 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing toegevoegd en daarna verder getitreerd. Nu trad wel een potentiaalsprong op (fout — 0.7 %). Werd 1 cm^3 4 n azijnzuur toegevoegd aan de zinkoplossing, dan had, nadat ineens 27,5 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing waren toegevoegd, geen potentiaalsprong plaats. Titreerde ik echter vanaf de toevoeging van 20 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing langzaam verder, dan werd weer een duidelijke sprong waargenomen. (fout — 2,8 %).

De invloed van het zuur blijkt ook nog uit de volgende proef. Aan 25 cm^3 $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing werden weer 500 mg. aluin toegevoegd en na verdunning met 100 cm^3 water 30 cm^3 $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6-oplossing ineens. De a-waarde was nu 268. Nu werd nog 9 cm^3 4 n H_2SO_4 toegevoegd. Het neerslag, dat evenals bij de vorige titraties, minder volumineus was, dan bij titraties zonder aluminiumtoevoeging, werd nu direct veel compacter, terwijl de a-waarde steeg tot 338. De titratie had nu verder een normaal verloop, waarbij een duidelijke potentiaalsprong plaats had.

Wat is nu de oorzaak van het beschreven eigenaardig gedrag van aluminium? Zou er zich soms een zout van een andere samenstelling vormen of heeft hier alleen een vertraging van de reactie plaats?

Om dit op te lossen, werden de volgende proeven genomen.

1. Bij 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, voorzien van 10 cm^3 4 n H_2SO_4, 500 mg. aluin en 100 cm^3 water werden 30 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing snel toegevoegd. Er vormde zich een compact neerslag, dat spoedig bezonk.

2. Als proef 1, maar nu slechts 1 cm^3 4n H_2SO_4. Weer werd 30 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing snel toegevoegd. Het zich vormende neerslag is lang zoo volumineus niet als bij proef 1. Het bleef lang colloïdaal in oplossing, om tenslotte te bezinken.

3. Blanco-proef: 25 cm^3 $ZnSO_4$-oplossing, 1 cm^3 4 n H_2SO_4, 100 cm^3 water, 30 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing. Een volumineus neerslag vormde zich, dat spoedig bezonk.

Na één nacht staan werd het neerslag bij bovengenoemde proeven door kiezelgoerpapier (gewoon filtreerpapier laat troebel

door) afgefiltreerd en het filtraat potentiometrisch verder getitreerd.

Voor alle 3 vloeistoffen was nog ± 2 cm³ K_4FeCy_6-oplossing noodig vóór het bereiken van den potentiaalsprong.

Hieruit volgt dus, dat ook bij proef 2 zich nu het neerslag van normale samenstelling had gevormd.

We hebben dus alleen maar met een vertraging van de reactie te doen.

9. *Invloed van caesium- en rubidiumzouten.*

Bij titratie van zink met kaliumferrocyanide vinden *Treadwell* en *Chervett* [1]) bij aanwezigheid van 0,25 cm³ verzadigde caesiumcarbonaat-oplossing, dat er zich een neerslag vormt, dat de samenstelling ZnX_2FeCy_6 heeft (X = alkali).

Bij titratie van 25 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing in neutraal milieu bij 65° vond ik bij toevoeging van 100 mg. caesiumchloride een sprong na toevoeging van 35,5 cm³ $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Een gedeelte van het $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ is dus blijkbaar vervangen door ZnX_2FeCy_6. Doordat te weinig CsCl was toegevoegd, kon zich niet uitsluitend het laatste neerslag gevormd hebben.

Het verloop der titratie was zeer onregelmatig. De potentialen werden niet spoedig constant, terwijl de electrode gemakkelijk polariseert.

Werd 10 cm³ $^1/_{20}$ mol. zinkoplossing met 200 mg. CsCl neutraal bij kamertemperatuur getitreerd — er was nu voldoende CsCl aanwezig om al het $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ om te zetten in $ZnCs_2FeCy_6$ — zoo had het volgende verschijnsel plaats. De potentiaal daalde in het begin der titratie geleidelijk om tusschen 16 en 18 cm³ K_4FeCy_6-oplossing plotseling te stijgen, om dan weer te dalen na de toevoeging van ± 19,75 cm³ reagens, dus bij het punt, dat overeenkomt met de samenstelling $ZnCs_2FeCy_6$ van het neerslag. Bij deze titratie was de a-waarde veel lager dan wanneer enkele druppels zuur werden toegevoegd.

Werd 1 cm³ 4 n H_2SO_4 toegevoegd, zoo had niet de eerste daling plaats, maar een langzame stijging tot ± 15.5 cm³ en daarna weer een daling van de potentiaal.

Hieronder volgt het verloop van de a-waarde bij enkele der titraties:

Zie tabel pag. 47.

Werd 300 mg. CsCl toegevoegd, zoo had hetzelfde plaats. Bij bovenstaande titraties was steeds een K_4FeCy_6-oplossing gebruikt, die 1 °/₀₀ K_3FeCy_6 bevatte. Werd een K_4FeCy_6-oplossing zonder ferricyanide gebruikt, zoo was het verloop der titratie iets anders. Weer werd 10 cm³ $^1/_{20}$ $ZnSO_4$-oplossing met 200 mg. CsCl getitreerd in zwak zuur milieu bij kamertemperatuur. Door toevoeging

[1]) Treadwell en Chervett: Helv. Chim. act. 5, 633 (1922).

10 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing + 200 mg CsCl + 100 cm³ water bij kamertemperatuur getitreerd met $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing.

1 neutraal		2 Paar dr. 4n H_2SO_4		3 1 cm³ 4n H_2SO_4		
Toegevoegde K_4FeCy_6	a	K_4FeCy_6	a	K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
5	84	5	170	5	173	
6	78	10	162	10	176	
7	76	15	157	15	186	
8	74	16	156	16	186	
9	74	19	193	17	209	
10	71	19,5	190	18	219	
15	71	19,75	187	19	220	
16	73	20	186	19,1	219	10
17	86	20,5	176	19,2	218,5	15
18	112	21	150	19,3	217,5	10
19	143	21,5	139	19,4	215	25
19,5	106			19,5	198	170
19,7	97			19,6	193	50
				19,7	193	0
				19,8	191	
				19,9	190	
				20,2	187	
				21	165	
				21,5	150	

van 5 tot 19 cm³ K_4FeCy_6-oplossing daalde de potentiaal langzaam, waarna tusschen 19 en 20 cm³ een kleine potentiaalsprong plaats had. Er trad dus nu geen stijging van de potentiaal op, zooals bij de voorgaande titraties.

Werd extra 100 mg. K_4FeCy_6 toegevoegd, dan had hetzelfde plaats. Dat door toevoeging van caesiumchloride de electrode veel minder edel wordt, blijkt uit de volgende titratie.

Er werd een titratie uitgevoerd, zonder dat caesiumchloride werd toegevoegd. Nadat 10 cm³ K_4FeCy_6-oplossing waren toegevloeid, was de a-waarde 329. Nu werd 200 mg. CsCl toegevoegd. De a-waarde daalde nu tot 127, om daarna bij verdere titratie hetzelfde verloop te hebben als boven medegedeeld is.

Bij titratie in de warmte in neutraal milieu of zwak zuur milieu was de a-waarde hooger dan bij titratie in de koude. De titratie had een normaal verloop. De potentiaalsprong had veel vroeger plaats, dan bij kamertemperatuur, nl. bij ± 18 cm³. Ook nu had veel polarisatie van de electrode plaats.

Werd 100 mg. rubidiumchloride toegevoegd, zoo werd gevonden, dat 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing in neutraal milieu 32,93 cm^3 $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6-oplossing bonden, terwijl zonder RbCl gevonden was 33,00 cm^3. Rubidium heeft dus geen invloed op de uitkomst. Ook hier had zeer dikwijls polarisatie van de electrode plaats. Ook in zuur milieu werd hetzelfde waargenomen. Het verloop van een titratie van 10 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, waaraan 150 mg. RbCl was toegevoegd en 1 cm^3 4 n H_2SO_4, blijkt uit het volgende voorbeeld:

cm^3 K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
5	361	
10	350	2
12.9	306	15
13.0	297	90
13.1	284	130
13.2	267	170
13.3	230	370
13.4	192	380
13.5	175	170
13.6	168	70
13.7	163	50
13.8	159	40

Uit deze titraties volgt dus, dat door toevoeging van caesium een neerslag van de samenstelling ZnX_2FeCy_6 gevormd wordt en bij toevoeging van rubidium het gewone neerslag $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$.

10. *Invloed van zware metalen op de potentiometrische zinktitratie.*

1. *Mangaan.*

Van een oplossing van $MnCl_2$ 4 aq, waarvan 1 cm^3 overeenkwam met 1 mg. mangaan, werden verschillende hoeveelheden aan 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing toegevoegd, die na verdunning met 100 cm^3 water, getitreerd werd met een $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Er werd niet één maar 10 cm^3 4 n H_2SO_4 toegevoegd, daar volgens verschillende onderzoekers de ferrocyaniden van andere metalen dan zink beter in zuur milieu oplosbaar zijn, dan het kaliumzinkferrocyanide.

Een blanco-bepaling met 10 cm^3 4 n H_2SO_4 uitgevoerd, had als resultaat, dat door 25 cm^3 $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing 33,03 cm^3, resp. 33.07 cm^3 $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6-oplossing gebonden werden.

Het volgend tabelletje vereenigt de proeven met mangaan gedaan. Alle titraties werden bij kamertemperatuur uitgevoerd.

Hoeveelheid mangaan	Toevoeging	Gebonden cm^3 K_4FeCy_6 opl.	Opmerking
—	10 cm^3 $4nH_2SO_4$	33.05	
1 mg.	»	33.75	
5 mg.	»	34.56	
5 mg.	10 cm^3 sterk HCl	34.80	
5 mg.	20 » » »	—	geen potentiaal-
0 mg.	20 » » »	—	» » [sprong

Zooals hieruit volgt, is zelfs de invloed van 1 mg. mangaan duidelijk merkbaar. Door het milieu sterker zuur te maken, werd geen verbetering verkregen. Bij te sterk zuur milieu is zelfs de titratie onmogelijk.

Ook door in de warmte te titreeren kon de invloed van mangaan niet opgeheven worden.

Er werd nu getracht door gebruik te maken van het feit, dat tartraten met sommige zware metalen onoplosbare complexe zouten geven, den nadeeligen invloed van mangaan op de titratie weg te nemen.

Gaf een blanco-titratie in de warmte uitgevoerd een titercijfer van 33,15 cm^3, door toevoeging van 5 gram KNa-tartraat werd dit verlaagd tot 32.95 cm^3, dus een verlaging van ruim 0.5 %. Ook de potentiaalsprong werd kleiner door toevoeging van het tartraat.

Nu werd bij 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing 5 gram KNa tartraat gevoegd en zooveel van een mangaanzout-oplossing als overeenkwam met 1 mg. Mn. Na toevoeging van 100 cm^3 water werd bij 70° getitreerd met $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. De potentialen werden zeer langzaam constant. Het neerslag, dat zich vormde, had niet den normalen tint (groengeel), maar was wit gekleurd. De zeer kleine potentiaalsprong had plaats, nadat ongeveer 31 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing waren toegevoegd.

Ook werd een bepaling uitgevoerd, waarbij behalve KNa-tartraat nog 0,5 gram wijnsteenzuur werd toegevoegd. De potentiaalsprong was nu veel grooter en wel bij 33,14 cm^3, dus werd hetzelfde eindpunt verkregen als bij de blanco-bepaling. Dezelfde titratie werd nog eens in de koude uitgevoerd. Ook nu was de uitkomst goed: er werd 33,17 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing gebonden.

Werd nu 1 mg. Mn toegevoegd, dan werd 33,01 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing verbruikt, dus een fout van — 0,5 %.

Bij toevoeging van 5 mg. Mn en meer werd de potentiaal niet constant, zoodat deze bepalingen geen resultaat opleverden.

Ook werd getracht het mangaan te verwijderen door oxydatie in ammoniakaal milieu tot MnO_2. Een qualitatieve proef had uitgemaakt, dat na koken met ammonia en H_2O_2 in het filtraat geen waterstofperoxyde meer met de chromaatproef kon worden aangetoond. Het waterstofperoxyde wordt door den katalytischen invloed van het bruinsteen spoedig ontleed.

25 cm³ $ZnSO_4$-oplossing werden nu met 10 mg. mangaan, 10 druppels 3 % H_2O_2-oplossing en 5 cm³ ammonia (6 n) gekookt, tot geen H_2O_2 meer aanwezig was. Daarna werd met azijnzuur aangezuurd [er werd niet met zwavelzuur aangezuurd, daar dan het kaliumferrocyanide geoxydeerd zou worden] en getitreerd. Het bleek, dat de titratie onuitvoerbaar was, daar de potentiaal telkens terugliep.

Waarschijnlijk werkt ook nu nog het MnO_2 oxydeerend op het kaliumferrocyanide, of wordt er een deel van het laatste geadsorbeerd.

De conclusie van deze proeven is dus, dat mangaan vóór het uitvoeren van een potentiometrische zinktitratie moet verwijderd worden. Dit kan goed geschieden, door het mangaan in zwavelzuur milieu in de warmte te precipiteeren met ammonia en H_2O_2 en daarna te filtreeren. Men moet de oplossing sterk verdunnen, daar anders het MnO_2 zink adsorbeert.

2. *IJzer.*

a. Ferri.

Er werd getracht ook ferri onschadelijk te maken door toevoeging van KNa-tartraat. Bij toevoeging van 0,25 cm³ van een normaal $FeCl_3$-oplossing (= ± 5 mg. $Fe^{...}$) en 5 gram KNa-tartraat werd bij titratie bij 70° een ± 3 % te laag resultaat verkregen. De potentiaalsprong was niet scherp. Eigenaardig is, dat te weinig ferrocyanide wordt gebonden.

Het gelukte ook niet een goed resultaat te verkrijgen door het ferri te verwijderen met ammonia en dan na aanzuren te titreeren.

Het ferri onschadelijk te maken door calciumcarbonaat bleek ook geen goed resultaat te geven. De potentiaal liep langzaam achteruit en werd niet constant, waarschijnlijk door adsorptie van ferrocyanide door het ferri-neerslag.

Tenslotte werd getracht het ferri onschadelijk te maken door het als dubbelfluoride te precipiteeren.

Een blanco-titratie met 2,5 gram natriumfluoride en 4 cm³ 4 n HCl gaf een scherpe potentiaalsprong, nadat 32,54 cm³ kaliumferrocyanide-oplossing waren toegevoegd.

Werd bovendien 20 mg. ferri toegevoegd, dan werd ook ± 32,55 cm³ ferrocyanide-oplossing gebonden. De titratie was echter niet erg regelmatig. Beter resultaat werd verkregen door de titratie in zwavelzuur milieu uit te voeren.

De blanco-titratie met 2,5 gr. NH_4F en 4 cm³ 4 n H_2SO_4 gaf een potentiaalsprong bij 33,40 cm³. De potentiaalsprong was veel grooter dan bij titratie in zoutzuur milieu. Werd nu 20 mg. ferri toegevoegd, dan had de potentiaalsprong bij 33,33 cm³ plaats, wat dus een mooi resultaat genoemd kan worden. De potentiaalsprong was ook nu scherp, zooals uit de onderstaande titratie blijkt.

25 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing + 20 mg. ferri + 2,5 gr. NaF + 4 cm³ 4 n H_2SO_4 + 100 cm³ water, getitreerd bij 15° met $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing.

Hoeveelheid K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
30.00	369	—
31.00	362	7
32.00	350	12
32.50	334	32
32.80	320	46
33.00	308	60
33.20	286	110
33.30	189	970
33.40	146	430
33.50	137	90

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ 33.33 cm³

Ook bij toepassing van 50 mg. ferri had de titratie nog een gunstig resultaat. Telkens kleurde de invallende druppel kaliumferrocyanide-oplossing zich met de vloeistof zwart, doch deze kleur verdween direct.

25 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$ -opl. + 50 mg. ferri + 2,5 gr. NaF + 4 cm³ 4 n H_2SO_4 + 100 cm³ water getitreerd bij 15° met $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing.

Hoeveelheid K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32.00	322	—
32.50	318	8
32.75	313	20
33.00	301	48
33.10	293	80
33.20	272	210
33.30	173	990
33.40	158	150

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ bij 33.3 cm³

Werd nu nog meer K_4FeCy_6-oplossing toegevoegd, dan bleef de oplossing zwartgrijs gekleurd. Den dag na de titratie was het neerslag violet gekleurd, terwijl de bovenstaande vloeistof bruingeel was.

Bij toevoeging van 400 mg. ferri aan 25 cm³ Zn-oplossing werd door 2,5 gram NH_4F en 4 cm³ 4 n H_2SO_4 de bruine kleur van het ferri-ion nog geheel weggenomen. Bij titratie kleurde de invallende druppel zich prachtig violet. De vloeistof bleef vuilviolet. De potentiaalsprong, die nu lang zoo groot niet was, had pas plaats, nadat ± 34,5 cm³ K_4FeCy_6-oplossing waren toegevloeid. Het resultaat was dus ± 4,5 % te hoog.

We kunnen dus bij het uitvoeren van een potentiometrische

zinktitratie aanwezig ferri, indien deze hoeveelheid hoogstens ± 50 mg. is, onschadelijk maken door toevoeging van natriumfluoride en zwavelzuur.

b. Ferro.

Werd bij 25 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing 5 mg. ferro gevoegd en na verdunning in de warmte getitreerd met $^1/_{40}$ mol. ferrocyanide-oplossing, zoo ontstond eerst een geelgroen neerslag, dat spoedig blauwgroen werd. (Turnbull's blauw). Bij ± 32 cm³ had een zeer groote potentiaalsprong plaats. De vloeistof was langzamerhand olijfgroen geworden.

Bij titratie in de koude vormde zich direct een donkerblauw precipitaat, terwijl geen duidelijke potentiaalsprong optrad.

Werd bovendien 5 gram KNa-tartraat toegevoegd, zoo ontstond bij titratie bij 70° een geelgroen neerslag, terwijl bij ± 32 cm³ een potentiaalsprong plaats had. Dezelfde titratie in de koude uitgevoerd gaf een groengeel neerslag (normale kleur), terwijl bij ± 32,5 cm³ een zwakke sprong gevonden werd.

Geen der titraties met ferro gaf dus een goed resultaat. Ferro zal dus op andere wijze onschadelijk gemaakt moeten worden, bv. door oxydatie met broomwater en daarna precipitatie met ammoniumfluoride.

3. *Koper.*

Bij toevoeging van ± 8,5 mg. koper en 5 gram KNa-tartraat vormde zich bij titratie eerst een roodgekleurd precipitaat, dat echter langzamerhand veranderde in een wit neerslag. Op het eind der titratie werd de kleur echter hoe langer hoe meer bruinrood. De potentiaalsprong, die niet scherp was, lag bij ± 32,8 cm³. Een blanco-bepaling met tartraat eischte 32,75 cm³ voor het bereiken van het eindpunt. De invloed van het koper leek dus geheel opgeheven, maar dit zal wel berusten op een compensatie van fouten.

Werd 10 maal zoo veel koper toegevoegd, dan had nog geen potentiaalsprong plaats, nadat 40 cm³ $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing waren toegevloeid. De vloeistof werd eerst zwartbruin gekleurd en veranderde via vele kleuren tot donkerroodlila.

Werd met ± 8,5 mg. Cu en 5 gr. KNa-tartraat in de koude getitreerd, dan ontstond een roodbruin neerslag, hetwelk door verhitting tot 70° groengeel werd, terwijl nu bij ± 33,0 cm³ een omslag gevonden werd.

Ook werd nog getracht koper door toevoeging van aluminium te verwijderen. Na filtratie van het afgescheiden koper en de rest van het aluminium, werd het filtraat potentiometrisch getitreerd. De potentialen echter werden bijna niet constant. Bij ± 33 cm³ had een zeer vage potentiaalsprong plaats. De titratie was dus niet mooi.

Er kon dus geen gemakkelijke manier gevonden worden om koper bij een potentiometrische zinkbepaling onschadelijk te maken.

4. *Cadmium.*

Hedrich [1]) vindt, dat cadmium en kaliumferrocyanide zich niet in een stoechiometrische verhouding met elkaar verbinden, maar dat in oplossingen, die meer dan 0.01 molair zijn, op 1 mol. cadmiumsulfaat slechts 0,97 mol. K_4FeCy_6 verbruikt wordt. Werd deze verhouding in rekening gebracht, zoo gaf de titratie van cadmium met kaliumferrocyanide bruikbare resultaten. In verdundere oplossingen dan 0,01 mol. $CdSO_4$ per Liter nadert de verhouding de waarde 1 : 1.

Verder vindt *Hedrich,* dat zink en cadmium naast elkaar bepaald kunnen worden, wanneer beide metalen ongeveer in gelijke hoeveelheid aanwezig zijn. Is er minder cadmium dan zink in de oplossing, dan kan men alleen het zinkgehalte nog juist potentiometrisch bepalen.

Treadwell en Chervett [2]) vinden, dat, wanneer men aan de te onderzoeken cadmiumzoutoplossing per 100 cm^3 0,3 cm^3 van een verzadigde caesiumcarbonaatoplossing toevoegt, het neerslag juist de samenstelling CdX_2FeCy_6 (X = alkalimetaal) heeft, m.a.w., dat op 1 mol. cadmium juist 1 mol $FeCy_6^{IV}$ komt.

Fr. Müller [3]) paste deze methode toe bij de bepaling van zink en cadmium naast elkaar, maar vond geen goed resultaat.

Bij 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing voegde ik 20 mg. cadmiumsulfaat en titreerde na toevoeging van 10 cm^3 4 n H_2SO_4 en 70 cm^2 water met $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Er werd echter geen duidelijke sprong waargenomen op de plaats, waar al het zink geprecipiteerd zou zijn, zooals uit het volgende voorbeeld blijkt:

cm^3 $^1/_{40}$ m K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32.0	339	
32.5	335	8
32.8	332	10
32.9	331	10
33.0	329	20
33.1	327	20
33.2	325	20
33.3	323	20
33.5	321	10
34.0	306	30
34.4	254	130
34.5	232	220
34.6	222	100
34.7	213	90
34.8	207	60

[1]) Hedrich: Diss. Dresden, pag. 57 (1919).
[2]) Treadwell en Chervett: Helv. chim. act. 5, 633 (1922).
[3]) F. Müller: Z. f. anorg. und allgem. Ch. 128, 125 (1923).

Ook verschillende andere titraties leverden niet dit resultaat. Zoo was het gemiddelde van een drietal bepalingen van 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, waaraan 10 mg. Cd waren toegevoegd, dat 34,88 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing gebonden werd. Bij de blanco-bepaling was 33,17 cm^3 gevonden.

Vóór het bereiken van den potentiaalsprong hadden telkens kleine onregelmatigheden plaats, die misschien het gevolg waren van verschillende zoutvorming.

Ik vind dus, dat cadmium de potentiometrische zinkbepaling stoort. Cadmium zal dus verwijderd moeten worden. Dit kan bv. geschieden door het in wijnsteenzure oplossing met alkali te precipiteeren als $Cd(OH)_2$. Zink blijft dan in oplossing en kan in het filtraat bepaald worden. Er werd bij titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ m $ZnSO_4$-oplossing, waaraan 5 cm^3 1 % Cd was toegevoegd, een 1 % te laag resultaat gevonden.

11. *Verdunning.*

Hedrich[1]) titreerde zink nog in een concentratie van $^1/_{300}$ mol. per Liter met een $^1/_{100}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing. Hij vindt precies de berekende hoeveelheid K_4FeCy_6. De potentiaalsprong is echter verre van scherp. Dat zink nu potentiometisch in iedere concentratie nauwkeurig getitreerd kan worden, zooals *Hedrich* opmerkt, is wel wat overdreven.

Toch is het resultaat mooi, wanneer we vergelijken met de stippelmethode. *Hedrich* titreerde dezelfde zinkoplossing, als boven genoemd, waarin dus ± 200 mg. zink per Liter zich bevond, ook volgens de stippelmethode. Ter bereiking van het eindpunt waren 35,0 cm^3 K_4FeCy_6-oplossing noodig, terwijl het theoretisch eindpunt bij 32,88 cm^3 lag, een fout dus van + 6 %.

Dat de potentiometische titratie ook nog bij verdundere zinkoplossingen benaderd goede resultaten geeft, blijkt uit de volgende titraties.

50 cm^3 $^1/_{200}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden na toevoeging van 1 cm^3 4 n H_2SO_4 en 50 cm^3 water bij kamertemperatuur met $^1/_{400}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing getitreerd. De oplossing bevatte dus ± 16,5 mg. zink of 165 mg. per Liter. De potentiaalsprong, die 0,8 % lager dan berekend was, optrad, was nog zeer duidelijk te noemen.

Ook een oplossing, die 80 mg. zink per Liter bevatte, was aldus nog snel te titreeren, mits zeer krachtig geroerd werd. De potentiaalsprong was niet groot meer, zooals uit onderstaande blijkt:

Zie tabel pag. 55

Sneller was dezelfde oplossing in de warmte te titreeren, vooral als een spoor azijnzuur werd toegevoegd. De sprong had plaats bij een a-waarde 130. Door deze a-waarde in te schakelen en nu zoolang K_4FeCy_6-oplossing bij te laten loopen, tot de galvanometernaald den anderen kant uitsloeg, was de titratie in zeer korten tijd uit te voeren.

[1]) Hedrich: Diss. Dresden, pag. 31 (1919).

25 cm³ $^1/_{200}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing + 1 cm³ 4 n H_2SO_4 + 75 cm³ water, getitreerd bij 15° met $^1/_{400}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing.
Berekende omslag bij 16,66 cm³.

cm³ $^1/_{400}$ mol. K_4FeCy_6-opl.	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
16.20	240	—
16.30	237	30
16.40	288	90
16.50	212	160
16.60	196	160
16.70	180	160
16.80	171	90
16.90	166	50

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ bij 16.6 cm³

Bij al deze titraties was het duidelijk merkbaar, dat de vloeistof, nadat ± ⅔ der berekende K_4FeCy_6-oplossing was toegevloeid, veel sterker troebel wordt. In verdunde oplossing schijnt de omzetting van het eene neerslag in het andere dus veel langzamer te geschieden.

Ook 10 cm³ $^1/_{200}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing, verdund tot 100 cm³, bevattende dus ± 3,3 mg. zink, was nog tot 1 % nauwkeurig te titreeren.

25 cm³ $^1/_{2000}$ m. $ZnSO_4$-oplossing, verdund met 100 cm³ water, bevattende dus ± 1 mg. zink, konden nog bij 70° getitreerd worden. De potentiaalsprong was echter zeer zwak, bij ± 34,5 cm³ $^1/_{4000}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing.

De invloed van enkele zouten en metalen werd nu op de titratie van verdunde zinkoplossingen nagegaan.

Steeds werd getitreerd 25 cm³ $^1/_{200}$ molair zinkoplossing, die voorzien werd van 1 cm³ 4 n H_2SO_4, wanneer de titratie bij kamertemperatuur plaats vond, en daarna verdund met 100 cm³ water.

Zie tabel pap. 56

Uit bovenstaande titraties kunnen we de volgende conclusies trekken. Zinkoplossingen, die minstens 10 mg. zink per Liter bevatten, kunnen nog potentiometrisch getitreerd worden tot een nauwkeurigheid van 1 %, indien men de titratie bij 70° uitvoert in neutraal of zwak azijnzuur milieu, en zorgt, dat de titreervloeistof goed geroerd wordt. De invloed van verschillende zouten op de titratie van verdunde zinkoplossingen is nog duidelijk merkbaar. Ook zeer geringe hoeveelheden zware metalen maken nog de gebonden hoeveelheid K_4FeCy_6-oplossing grooter.

Temperatuur	Toevoeging	cm^3 $^1/_{400}$ m. K_4FeCy_6	afwijking	Opmerkingen
15°	—	33.2	—	
15°	5 gr. K_2SO_4	34.1	+ 3 %	zeer slecht te titreeren.
15°	5 gr. NH_4Cl	33.7	„ 1.5 %	betrekkelijk makkelijk en snel titreerbaar
15°	5 gr. NaCl	32.85	„ 1.5 %	
15°	5 gr. $(NH_4)_2SO_4$	33.7	„ 1.5 %	
15°	5 gr. KCl	33.7	„ 1.5 %	oplossing direct rood gekleurd. Bij 37 cm^3 nog geen sprong
15°	1 mg. Cu	—	—	
70°	—	33.0	—	
70°	1 gr. K_2SO_4	33.2	„ 0.7 %	sprong kleiner, titratie zeer mooi en vlug constant kleine sprong
70°	1 gr. $(NH_4)_2SO_4$	33.9	„ 2 %	
70°	1 gr. $CaCl_2$	33.3	„ 0.3 %	
15°	1 mg. $MnCl_2$	33.75	„ 1.8 %	
70°	8 mg. $MnCl_2$	± 35.00	„ 6 %	

12. *Omgekeerde titratie.*

Kolthoff [1]) merkte op, dat het vóór het bereiken van het eindpunt dikwijls lang duurt vóór de potentiaal constant geworden is, terwijl na het eindpunt de potentiaal direct een constante waarde heeft. Hij probeerde daarom de titratie omgekeerd uit te voeren door de zinkoplossing bij de kaliumferrocyanide-oplossing te laten loopen. Hij vindt, dat daardoor de bepaling veel vlugger uit te voeren is, terwijl de potentiaalsprong ongeveer even groot is als bij de rechtstreeksche titratie. Bovendien, terwijl *Kolthoff* met de rechtstreeksche titratie geen goede uitkomsten verkrijgt, vindt hij met de omgekeerde titratie steeds de theoretische uitkomst.

Bij gewone temperatuur kan men de titratie aldus even goed uitvoeren in neutraal als in zuur milieu. 40 cm^3 $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-oplossing, 1 gram K_4FeCy_6 per Liter bevattende, bonden aldus een hoeveelheid zinksulfaat, die + 0,1 tot + 0,3 % met de theoretische uitkomst verschilde. Voert men de titratie uit bij 70° in neutraal of zwak azijnzuur milieu, dan vindt men dezelfde uitkomsten als bij gewone temperatuur.

F. Müller [2]) kon in de omgekeerde titratie geen voordeel vinden boven de gewone methode.

Ook ik vond geen voordeel boven de rechtstreeksche titratie. Steeds werd gevonden, dat meer ferrocyanide noodig was dan berekend en wel in overeenstemming met de minder waarde bij de rechtstreeksche titratie. Ook de potentiaansprong is kleiner dan bij de rechtstreeksche titratie, terwijl ik ook niet kon vinden, dat de potentialen bij het eindpunt vlugger constant werden.

Hieronder volgt ter vergelijking het verloop van de a-waarde van een rechtstreeksche en een omgekeerde titratie.

[1]) Kolthoff: Rec. Trav. Chim. 41, 435 (1922).
[2]) F. Müller: Z. f. anorg. und allgem. Chem. 128, 125 (1923).

25 cm³ $^1/_{10}$ mol. $ZnSO_4$-opl. + 100 cm³ water bij 60° getitreerd met $^1/_{40}$ m. K_4FeCy_6-oplossing

cm³ K_4FeCy_6	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
32.00	320	—
32.50	310	20
32.80	299	37
33.00	282	85
33.10	268	140
33.20	239	290
33.25	172	1340
33.30	118	1080
33.35	95	460

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ bij 33.26 cm³

50 cm³ $^1/_{40}$ mol. K_4FeCy_6-opl. + 75 cm³ water bij 60° getitreerd met $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing

cm³ $ZnSO_4$	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
37.00	75	—
37.10	80	50
37.20	88	80
37.30	101	130
37.40	118	170
37.50	143	250
37.54	155	350
37.58	174	425
37.62	187	325
37.66	197	250
37.70	203	150

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ bij 37.58 cm³

berekend uit de rechtstreeksche titratie 37.58 cm³

Conclusies.

1. Nadat de beste uitvoeringswijze der potentiometrische zinktitratie was vastgesteld, (zie bldz. 39), werd de absolute nauwkeurigheid nagegaan. Hierbij werd gevonden, dat de titratie steeds een lager resultaat geeft dan berekend is. Door de titratie in zuur milieu uit te voeren bij kamertemperatuur is de afwijking van de theoretische waarde het geringste.

2. Groote hoeveelheden zuur verhoogen het resultaat en verminderen den potentiaalsprong. Bij titratie bij kamertemperatuur is toevoeging van 1 cm³ 4 n zwavelzuur op 125 cm³ vloeistof het beste. Wordt bij hooge temperatuur getitreerd, dan mag geen zuur toegevoegd worden.

3. Kaliumzouten verhoogen in het algemeen de uitkomst, terwijl natrium-, magnesium-, calcium- en aluminiumzouten een verlagenden invloed hebben.

4. Ammoniumzouten verlagen bij titratie in de warmte het resultaat. Ook bij titratie bij kamertemperatuur verlagen ammoniumchloride en ammoniumnitraat de uitkomst. Bij aanwezigheid van ammoniumsulfaat en langzame titratie bij kamertemperatuur verkrijgt men met de theoretische uitkomst overeenkomende resultaten.

5. Bij toevoeging van caesiumchloride wordt in overeenstemming met Treadwell en Chervett een neerslag van de samenstelling ZnX_2FeCy_6 gevormd. Rubidiumzouten hebben ongeveer geen invloed op de titratie.

6. Zware metalen verhoogen zelfs in geringe hoeveelheid de hoeveelheid gebonden kaliumferrocyanide.

7. Er werd geen methode gevonden om mangaan onschadelijk te maken anders dan door het te verwijderen. Mangaan en ook koper moeten van zink gescheiden worden.

8. Ferri daarentegen kan men door toevoeging van natriumfluoride en zwavelzuur onschadelijk maken. Ferro kan na oxydatie tot ferri op dezelfde wijze onschadelijk worden gemaakt.

9. Zinkoplossingen kunnen nog tot een concentratie van 10 mg. per Liter potentiometrisch getitreerd worden tot een nauwkeurigheid van 1 %.

10. De omgekeerde titratie geeft geen voordeel boven de rechtstreeksche zinktitratie.

Vergelijking tusschen de titratie van zink met ferrocyanide volgens de stippel-methode en de potentiometrische methode.

Ofschoon de absolute nauwkeurigheid van beide titraties niet groot is, is toch de potentiometrische methode te verkiezen boven de stippelmethode.

Zooals we immers gezien hebben, kan de afwijking van duplotitraties bij de laatste methode 1 % en meer verschillen, terwijl bij de potentiometrische titratie de duplo-bepalingen steeds met elkaar tot op 0.2 % overeenstemmen.

Er moet echter steeds een blanco-titratie gedaan worden, daar de uitkomst afhankelijk is van het milieu, waarin de titratie wordt uitgevoerd.

Een zeer groot voordeel, dat de potentiometrische titratie bovendien bezit boven de stippelmethode, is, dat ze nog in een zeer groote verdunning uitgevoerd kan worden. Bij de stippelmethode moet minstens 400 mg. zink per Liter aanwezig zijn om een duidelijk omslagpunt te verkrijgen. Bij de potentiometrische titratie daarentegen kan men nog zinkoplossingen tot een concentratie van 10 mg. per Liter titreeren.

HOOFDSTUK IV.

Titratie van zink met andere ferrocyaniden.

Treadwell en Chervet [1]) hebben den invloed van den aard van het alkali op de titratie van eenige metalen met ferrocyanide nagegaan.

Wanneer men zink in neutrale oplossing met natriumferrocyanide titreert, ontstaat een neerslag van de samenstelling Zn_2FeCy_6. Bij aanwezigheid van 0.5 gram kaliumchloride wordt daarentegen $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ gevormd. Een gedeelte van het zink in het neerslag wordt dus vervangen door het alkali.

Deze titratie werd in zoutzuur milieu uitgevoerd, daar de aanwezigheid van zuur het intreden van alkali in het precipitaat begunstigt.

Titreert men het zink met kaliumferrocyanide bij aanwezigheid van een weinig caesiumcarbonaat, dan treedt nog meer alkali in het neerslag. Er wordt dan ZnX_2FeCy_6 gevormd. (X = alkali).

Behalve zink werden door hen ook andere metalen met verschillende ferrocyaniden getitreerd. De samenstelling van de neerslagen, daarbij verkregen, vindt men in onderstaande tabel vereenigd.

Metaal	*Ferrocyanide*	*Samenstelling neerslag.*
Zn	Na_4FeCy_6	Zn_2FeCy_6
	idem + KCl	$K_2Zn_3[FeCy_6]_2$
	K_4FeCy_6 + Cs	$ZnCs_2FeCy_6$
Ni	Li_4FeCy_6	Ni_2FeCy_6
	Na_4FeCy_6	$Ni_3Na_2[FeCy_6]_2$
	K_4FeCy_6	$Ni_3K_2[FeCy_6]_2$ + NiK_2FeCy_6
Co	Li_4FeCy_6	Co_2FeCy_6
	Na_4FeCy_6	$Co_3Na_2[FeCy_6]_2$
	K_4FeCy_6	$Co_3K_2[FeCy_6]_2$ + CoK_2FeCy_6
	idem + Cs	$CoCs_2FeCy_6$
	idem + Rb	$Co_3K_2[FeCy_6]_2$ + CoK_2FeCy_6
Mn	Li_4FeCy_6	Mn_2FeCy_6
	Na_4FeCy_6	Mn_2FeCy_6
	K_4FeCy_6	$K_2MnFeCy_6$
Ag	Li_4FeCy_6	Ag_4FeCy_6
	Na_4FeCy_6	Ag_4FeCy_6
	K_4FeCy_6	Ag_4FeCy_6
	idem + Cs	$Ag_3CsFeCy_6$ + Ag_4FeCy_6

[1]) Treadwell en Chervet. Helv. Chim. Act. 5, 633 (1922), 6, 550 (1923).

Nikkel wordt dus nog makkelijker dan zink door alkaliën verdrongen.

Kobalt gedraagt zich juist als nikkel. Alleen hebben de Co-ferrocyaniden een verschillende kleur, waardoor men kan zien, dat er verschil in de hoeveelheid opgenomen alkali in het neerslag is. Zoo is het zuivere Co-ferrocyanide en het Co-Na-zout groen gekleurd. $Co_3K_2(FeCy_6)_2$ is groenblauw, CoK_2FeCy_6 daarentegen geel gekleurd.

Bij titratie van Co met K_4FeCy_6 vormt zich een mengsel van beide ferrocyaniden. Wordt nog RbCl toegevoegd, dan vormt zich een grootere hoeveelheid CoK_2FeCy_6, wat aan de meer gele kleur van het neerslag te zien is.

Alkaliën worden bij titratie van zilver met ferrocyanide niet makkelijk in het molecuul opgenomen. Werd bij titratie met K_4FeCy_6 caesium toegevoegd, dan precipiteerde eerst Ag_4FeCy_6. Werd nu met K_4FeCy_6 verder getitreerd, dan werd nog een potentiaalsprong gevonden. De volgende reactie had nl. plaats.

$4\ Ag_4FeCy_6 + 4\ Cs^{\cdot} + FeCy_6^{''''} \rightarrow 4\ Ag_3CsFeCy_6 + Ag_4FeCy_6$.

Werd de titratie omgekeerd uitgevoerd door bij de ferrocyanide-oplossing de zilveroplossing te voegen, dan vormde zich met Li-en Na-ferrocyanide direct Ag_4FeCy_6. Met K_4FeCy_6 had eerst een sprong plaats, nadat Ag_3KFeCy_6 was gevormd, daarna trad nog een sprong op op de plaats, waar het neerslag de samenstelling Ag_4FeCy_6 had.

In verband met deze bepalingen voerde ik nog de volgende titraties uit.

a. *Titratie met ferrocyaanwaterstofzuur.*

Treadwell en Chervet [1]) spreken de verwachting uit, dat door ferrocyaanwaterstofzuur met zware metaalzouten ferrocyaniden van het type R_2FeCy_6 zouden worden gevormd.

Er werd een $^1/_{40}$ mol. H_4FeCy_6-oplossing gemaakt, door aan een kaliumferrocyanide-oplossing zooveel wijnsteenzuur toe te voegen, als berekend was om al het kalium als kaliumbitartraat te precipiteeren, en daarna te filtreeren.

25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden na verdunning met 100 cm^3 water potentiometrisch bij kamertemperatuur met deze H_4FeCy_6-oplossing getitreerd. Zou zich Zn_2FeCy_6 vormen, dan moest een potentiaalsprong plaats vinden, nadat 25 cm^3 $^1/_{40}$ m. H_4FeCy_6-oplossing waren toegevoegd. Er had echter pas een potentiaalsprong plaats bij $\pm$ 35,3 cm^3. Werd nog 2 gram kaliumchloride toegevoegd, dan had een sprong plaats bij 38,5 cm^3.

Een tweede op dezelfde wijze bereide oplossing, waarbij het K-bitartraat door de oplossing bij lage temperatuur overnacht te laten staan, grof was uitgekristalliseerd, gaf hetzelfde resultaat. Ook nu waren 35.5 cm^3 noodig om bij titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing het springpunt te bereiken.

[1]) Treadwell en Chervett: Helv. Chim. Act. 5, 633 (1922).

Eigenaardig is dit te hooge resultaat.

Er werd nu ferrocyaanwaterstofzuur bereid volgens de door *Dollfus* [1]) gemodificeerde methode van *Posselt* [2]), welke aldus luidde:

Een verzadigde oplossing van kaliumferrocyanide wordt met aether geschud en daarna geconcentreerd zoutzuur toegevoegd. Direct ontstaat daardoor een schitterend wit poeder van een verbinding van H_4FeCy_6 met aether, die zonder blauw te worden omkristalliseerbaar is en bij drogen het zuivere zuur achterlaat. Dit vaste zuur blijft in drogen toestand onveranderd, maar vochtig gaat het langzamerhand over in Berlijnsch blauw.

Ferrocyaanwaterstofzuur is gemakkelijk oplosbaar in water en alcohol. Het is een sterk zuur, op phenolphtaleïne titreerbaar.

Ik bereidde het preparaat volgens dit voorschrift. Ofschoon direct na de precipitatie afgefiltreerd werd, lukte het mij niet een absoluut wit gekleurd preparaat te verkrijgen.

Tijdens de filtratie kleurde het zich langzamerhand blauwgroen. Ook een tweede preparaat, waarbij alle handelingen zoo snel mogelijk achter elkaar verricht werden, verkreeg ik niet absoluut zuiver, ofschoon het minder gekleurd was dan het eerste preparaat.

Het gehalte van beide preparaten werd bepaald zoowel door titratie met loog op phenolphtaleïne als indicator, waarbij een goeden omslag werd verkregen, als door titratie met 0,1 n permanganaat op dezelfde manier, als in hoofdstuk I de titratie van kaliumferrocyanide geschiedde.

Ik vond voor beide preparaten het volgende gehalte:

	Preparaat I	Preparaat II
Acidimetrisch	90,47 %	98.71 %
Oxydometrisch	90.80 %	98.85 %

Daar het laatste preparaat het zuiverste was, werd dit alleen voor de volgende titraties gebruikt.

Er werd een $^1/_{40}$ molair-oplossing van dit preparaat gemaakt en hiermede 25 cm^3 $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing getitreerd. De titratie had geen regelmatig verloop, de potentialen werden niet spoedig constant. Een potentiaalsprong had plaats tusschen 34 en 35 cm^3. Er vormt zich dus blijkbaar geen zuiver zinkferrocyanide.

b. *Titratie met natriumferrocyanide.*

Treadwell en Chervet [3]) vinden, dat een zinkzout-oplossing met natriumferrocyanide zich geheel anders gedraagt als met kaliumferrocyanide. Met Na_4FeCy_6 precipiteert nl. zuiver zinkferrocyanide, Zn_4FeCy_6, bij titratie in de warmte in neutraal milieu. Wordt 0.5 gram KCl toegevoegd, dan precipiteert daarentegen $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$.

[1]) Dollfus: Ann. Chem. Pharm. 65, 224 (1848), E. Müller, Das Eisen (1917) pag. 232.
[2]) Posselt: Ann. Chem. Pharm. 42, 163 (1842).
[3]) Treadwell en Chervett: Helv. Chim. Act. 5, 633 (1922).

Fr. Müller [1]) vindt, dat de bepaling van zink door middel van natriumferrocyanide onjuiste uitkomsten geeft. Hij vindt bij titratie met Na_4FeCy_6 fouten van -1.5 tot -1.8 %. Volgens *Müller* zou het neerslag, dat ontstaat bij titratie van zink met Na_4FeCy_6 dus niet geheel uit het alkalivrije Zn_2FeCy_6 bestaan. *Treadwell* komt eigenlijk ook tot ditzelfde resultaat. Zoo vindt hij inplaats van de berekende 7.50 cm³ Na_4FeCy_6-oplossing slechts 7.40 cm³, wat ook een fout is van — 1.3 %.

Ik bereidde een zuiver preparaat van natriumferrocyanide door van een kaliumferrocyanide-oplossing het kalium te precipiteeren door middel van natriumtartraat en het na uitkristalliseeren van het filtraat verkregen natriumferrocyanide tweemaal gestoord om te kristalliseeren. Het preparaat bleek kaliumvrij te zijn.

Uit de titratie met permanganaat, welke op dezelfde wijze geschiedde als bij kaliumferrocyanide werd beschreven, volgde een Na_4FeCy_6-gehalte van 63,08 %. Volgens *E. Müller* [2]) bevat natriumferrocyanide 12 moleculen (?) kristalwater. Het bereide preparaat kwam het meeste overeen met Na_4FeCy_6 10 aq, dat een Na_4FeCy_6-gehalte van 62.79 % en een watergehalte van 37.21 % heeft.

Het watergehalte van het preparaat werd bepaald door droging in een droogstoof bij 100 tot 110°. Gevonden werd gemiddeld een watergehalte van 36.76 %. Bij hoogere temperatuur dan 110° werd het natriumferrocyanide blauwgroen gekleurd door ontleding.

In vacuo boven geconcentreerd zwavelzuur verloor het natriumferrocyanide na 3 dagen staan 35.73 % water. Na 5 dagen was nog niet meer er uit gegaan. De laatste sporen water schijnen dus moeilijk los te laten.

Uit bovenstaande blijkt dus, dat het preparaat meer ferrocyanide bevat dan met de formule Na_4FeCy_6, 10 aq. overeenkomt. Misschien komt dit, doordat het preparaat een weinig verweerd is of doordat nog sporen kaliumferrocyanide in het preparaat aanwezig zijn.

Van dit natriumferrocyanide werd een $\pm$ $^1/_{40}$ mol. oplossing gemaakt en hiermede 10 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing volgens de stippelmethode getitreerd. Het ontstane neerslag was zuiver wit. Er werd een scherpe omslag gevonden na toevoeging van 16.30 cm³ der gebruikte Na_4FeCy_6-oplossing. Berekend was, dat er 16.21 cm³ noodig zouden zijn om het neerslag de samenstelling $Na_2Zn_3(FeCy_6)_2$ te geven.

Daarna werden 25 cm³ $^1/_{20}$ mol. zinkoplossing met een $\pm$ $^1/_{40}$ mol. Na_4FeCy_6-oplossing potentiometrisch getitreerd. De titratie geschiedde in neutraal milieu bij 65°. Er trad een duidelijke potentiaalsprong op bij het punt, waar volgens berekening het neerslag de samenstelling Zn_2FeCy_6 heeft, dus bij $\pm$ 25 cm³. Vóór het bereiken van den sprong waren de potentialen zeer

[1]) F. Müller: Z. f. anorg. und allgem. Chem. 128, 125 (1923).
[2]) E. Müller: Das Eisen (1917) pag. 234.

onregelmatig. De vloeistof bevatte niet veel neerslag, maar was alleen sterk troebel. Werd vanaf 25 cm^3 verder getitreerd, dan werd de vloeistof ineens veel sterker troebel. Er vormde zich nu waarschijnlijk $Na_2Zn_3(FeCy_6)_2$. De potentiaal liep weer op, maar er had toch geen duidelijke sprong plaats bij ± 33.33 cm^3.

Werd 1 gram kaliumsulfaat aan de zinkoplossing toegevoegd, zoo vormde zich een neerslag van de samenstelling $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$, daar bij ± 33,33 cm^3 een sprong plaats had.

Zooals nog uit verschillende titraties met natriumferrocyanide bleek, zijn deze titraties verre van nauwkeurig en vlug uit te voeren, daar de potentialen niet vlug constant worden en tevens veel polarisatie van de electrode optreedt.

c. Titratie met magnesiumferrocyanide.

Volgens *Treadwell en Chervet* [1]) wordt magnesium waarschijnlijk door zijn groote hydratatie verhinderd aan de vorming van een moeilijk oplosbaar ferrocyanide deel te nemen.

Er werd een ± $^1/_{40}$ mol. Mg_2FeCy_6-oplossing bereid door samenvoeging van de berekende hoeveelheden ferrocyaanwaterstofzuur en magnesiumcarbonaat. Daar Mg_2FeCy_6 10 aq. in 3 deelen koud water oplosbaar is, werd een heldere oplossing verkregen.

25 cm^3 van een $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing werden met deze oplossing potentiometrisch getitreerd. Er had een duidelijke potentiaalsprong plaats, nadat 25,7 cm^3 Mg_2FeCy_6-oplossing, waren toegevloeid. Dit was ook berekend, dat noodig zou zijn om het neerslag de samenstelling Zn_2FeCy_6 te geven.

Werd 1 cm^3 4 n H_2SO_4 aan de zinkoplossing toegevoegd, dan traden bij titratie met de magnesiumferrocyanide-oplossing twee potentiaalsprongen op. De eerste sprong geschiedde, nadat ± 26.5 cm^3 Mg_2FeCy_6-oplossing aan de zinkoplossing waren toegevoegd. Bij ± 32 cm^3 werd het neerslag veel volumineuzer, terwijl bij ± 34.25 cm^3 weer een potentiaalsprong optrad, dus ongeveer bij het punt, waar het neerslag de samenstelling $MgZn_3(FeCy_6)_2$ had.

d. Titratie met calciumferrocyanide.

Op dezelfde wijze als de magnesiumferrocyanide-oplossing werd een Ca_2FeCy_6-oplossing gemaakt. Ook Ca_2FeCy_6 lost goed in water op.

Bij titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ m. Zn-oplossing met een ± $^1/_{40}$ molair Ca_2FeCy_6-oplossing had weer een sprong plaats bij ± 25 cm^3, wat dus wijst op een neerslag van de samenstelling Zn_2FeCy_6. Bij verder toevoegen van de Ca_2FeCy_6-oplossing werd het neerslag ook hier dikker en had een sprong plaats ongeveer op het punt, waar het neerslag de samenstelling $CaZn_3(FeCy_6)_2$ heeft.

[1]) Treadwell en Chervett: Helv. Chim. Act. 5, 633 (1922).

e. Titratie met bariumferrocyanide.

Een $\pm$ $^1/_{40}$ mol. Ba_2FeCy_6-oplossing werd verkregen door neutralisatie van de berekende hoeveelheid ferrocyaanwaterstofzuur met barietwater.

Bij titratie van 25 cm^3 $^1/_{20}$ m. Zn-oplossing met deze Ba_2FeCy_6-oplossing, had een sprong plaats op het punt, waar het neerslag de samenstelling Zn_2FeCy_6 heeft.

f. Titraties met ammoniumferrocyanide.

Tenslotte werd een $\pm$ $^1/_{40}$ mol. Am_4FeCy_6-oplossing gemaakt. Bij titratie met deze oplossing van 25 cm^3 $^1/_{20}$ m. $ZnSO_4$-oplossing had nu geen sprong plaats bij 25 cm^3, maar pas bij $\pm$ 33 cm^3, dus toen zich $Am_2Zn_3(FeCy_6)_2$ gevormd had.

Uit al deze proeven blijkt dus ten duidelijkste, dat de samenstelling van het neerslag, dat zich bij de titratie van een zinkzout met een ferrocyanide vormt, afhankelijk is van den aard van het kation, waaraan het ferrocyanide in het reagens gebonden is.

Treadwell en Chervet [1]) hebben interessante beschouwingen over dit onderwerp gemaakt. Hoe kleiner het atoomvolumen van het kation is, des te gemakkelijker zullen de alkali-ionen door de luiken van het kristalrooster kunnen dringen en des te minder zal de oplosbaarheid van het gevormde ferrocyanide zijn.

Als maatstaf voor de grootte der atoomvolumina zijn in de volgende tabel die van *Bragg* [2]) aangenomen. De doorsnede der kationen is in *Angström*-eenheden (d.i. 10^{-7} mM.) aangegeven.

Li 3.00	Ag 3.55	Be 2.30	Zn 2.65	Mn 2.95
Na 3.55	Tl 4.50	Mg 2.85	Cu 2.75	Cd 3.20
K 4.15		Ca 3.40	Ni 2.70	Pb 3.80
Rb 4.50		Sr 3.90	Co 2.75	
Cs 4.75		Ba 4.20	Fe 2.80	

Wanneer men de cijfers der doorsneden der alkali-ionen beschouwt, ziet men, dat die van Li het kleinst is en van Cs het grootst. Toch vervangt Cs gemakkelijk het zware metaal, Li niet.

Het verschil moet worden toegeschreven aan het groote onderscheid in hydratatie, die van Li zeer groot is, van Cs het kleinst, zooals uit onderstaande getallen blijkt.

	Li	Na	NH_4	K	Rb	Cs
Hydratatie-getallen	120	66	16	17	14	13

Treadwell [3]) maakt hierbij nog de volgende theoretische opmerkingen.

Wanneer alkali in het metaal-ferrocyanide-molecuul dringt, staat het een deel van het hydratatiewater onder energieverlies af,

[1]) Treadwell en Chervet: Helv. Chim. Act. 5, 633 (1922), 6, 550 (1923).
[2]) Bragg: Z. f. Kristallogr. 61, 12, 167 (1921).
[3]) Treadwell: Helv. Chim. Act. 6, 559 (1923).

terwijl het uittredende zware metaalion zich hydrateert. Opdat een merkbare uitwisseling tot stand komt, mag in de eerste plaats het energieverschil, dat voor de verwijdering van de ionen uit het rooster noodig is, niet te groot zijn.

Voor zoover dus het energieverlies, dat voor het vervangen van een zwaar metaalion door een alkali-ion in het molecuul van het ferrocyanide noodig is, overtroffen wordt door het verschil in hydratatiewarmte, moet een merkbare uitwisseling plaats hebben. De omwisseling wordt des te kleiner naarmate de hydratatie-energie van het zware metaal, dat van het alkali-ion nadert. Zoo wordt het gedrag van lood en zilver verklaarbaar.

Uit het bovenstaande volgt dus, dat des te kleiner de hydratiegetallen zijn, voor des te grooter bedrag zal het ion in het ferrocyanide voorkomen.

Op te merken is, dat onze kennis omtrent de structuur en de oplosbaarheid eenerzijds en het atoomvolumen en de hydratatiewarmte anderzijds nog zeer beperkt is, zoodat de theoretische beschouwingen van *Treadwell* voor de quantitatieve analyse nog zonder beteekenis zijn.

HOOFDSTUK V.

Eenige andere potentiometrische titratiemethoden ter bepaling van zink.

1. *Precipitatie als kaliumzinkferrocyanide, terugtitratie met permanganaat.*

Daar de potentiometrische titratie van ferrocyanide door middel van permanganaat met groote nauwkeurigheid uigevoerd kan worden, werd getracht deze methode te combineeren met een zinkbepaling.

Bij 10 cm³ $^1/_{20}$ molair $ZnSO_4$-oplossing werden 50 cm³ water en 50 cm³ $^1/_{40}$ molair K_4FeCy_6-oplossing gevoegd. Zonder het neerslag af te filtreeren, werd nu potentiometrisch met een $\pm$ $^1/_{10}$ n. permanganaatoplossing teruggetitreerd, nadat 25 cm³ 4 n H_2SO_4 was toegevoegd.

Berekend was, dat voor de terugtitratie 9.24 cm³ der gebruikte permanganaat-oplossing noodig zouden zijn. Gevonden werd bij een drietal bepalingen 9,22, 9,20 en 9,19 cm³.

Een voorbeeld van het verloop der a-waarde bij zulk een titratie in de buurt van het springpunt, geeft de volgende tabel:

cm³ $KMnO_4$-opl.	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
9.03	230	—
9.10	239	130
9.15	251	240
9.18	267	530
9.21	282	500
9.24	289	230
9.27	295	200
9.30	300	165

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ bij 9.19 cm³

De potentiaalsprong is dus scherp, terwijl de uitkomst zeer bevredigend genoemd kan worden. De potentialen worden niet direct constant, maar loopen zeer langzaam op.

De beginwaarde verschilt echter zeer weinig van de waarde, die men verkrijgt, als men wacht, totdat de potentiaal constant is. Men krijgt dan ook dezelfde uitkomsten, als men de beginwaarden voor a neemt. De titratie is dan in 10 minuten afgeloopen.

Ook kan men de overmaat ferrocyanide op de gewone wijze met permanganaat terugtitreeren.

Zoo werd bij dezelfde titratie als boven bij de terugbepaling van de overmaat ferrocyanide gevonden, dat de eerste omslag van geel in oranje optrad, nadat 9.25 en 9.23 cm^3 permanganaat-oplossing waren toegevoegd. De omslag is echter vaag, terwijl de kleur weer terugloopt. Het verdient dus de voorkeur de overmaat ferrocyanide potentiometrisch terug te titreeren.

2. *Precipitatie als kwikzinkrhodanide, terugtitratie met kwiknitraat.*

Evenals verschillende andere metalen geeft ook zink met kaliumkwikrhodanide, $K_2Hg(CNS)_4$, een moeilijk oplosbaar dubbelrhodanide. Hierop berusten de quantitatieve bepalingen van *Cohn* [1]) en *de Koninck en Grandy* [2]), die de zinkoplossing met een overmaat kaliumkwikrhodanide precipiteeren en na filtratie de overmaat met zilvernitraat volgens *Volhard* terugtitreeren.

Kolthoff en van Dijk [3]) verbeterden de methode door de overmaat reagens terug te titreeren met een kwiknitraat-oplossing bij gebruik van ferri-aluin als indicator. Deze methode levert uitstekende resultaten, als chloride afwezig is. Zwavelzuur en salpeterzuur hinderen niet, mits men direct filtreert. Wanneer de concentratie van het zink grooter dan 0,01 n is, mag men direct na het toevoegen van het reagens filtreeren en kan men de overmaat reagens met kwiknitraat terugbepalen. Is het zinkgehalte kleiner dan 0,01 n., dan moet men na een dag staan filtreeren en de overmaat reagens, waarvan de concentratie ten minste 0.006 n. moet zijn, volgens *Volhard* terugtitreeren.

Daar rhodanide met mercurinitraat uitstekend potentiometrisch getitreerd kan worden [4]), werd getracht deze methode toe te passen bij de bepaling van zink als kwikzinkrhodanide.

De kaliumkwikrhodanide-oplossing werd door samenvoeging van 4 mol. KCNS en 1 mol. $Hg(NO_3)_2$ bereid.

Eerst werd de methode van *Kolthoff-van Dijk* nagegaan. 25 cm^3 kaliumkwikrhodanide-oplossing bonden 17,77 cm^3 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-oplossing. Bij 10 cm^3 $^1/_{20}$ molair $ZnSO_4$-oplossing werden nu 25 cm^3 reagens gevoegd, daarna werd in een maatkolf tot 100 cm^3 opgevuld en direct daarna gefiltreerd. 50 cm^3 van het filtraat bonden 3.90 cm^3 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-oplossing, zoodat door de 10 cm^3 $ZnSO_4$-oplossing gebonden waren $17.77 - 2 \times 3.90 = 9.97$ cm^3 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-oplossing.

De titratie geeft dus zeer goede uitkomsten.

Nu werden 25 cm^3 kaliumkwikrhodanide-oplossing potentiometrisch gesteld met $^1/_{10}$ n $Hg(NO_3)_2$-oplossing.

Als indicatorelectrode diende een stukje platinagaas, dat in een mercuronitraatoplossing electrolytisch met kwik bedekt was geworden.

---

[1]) Cohn, Per. d. D. Chem. Ges. 34, 3502 (1902).

[2]) De Koninck en Grandy: Bull. de l'assoc. belge des Chimist, naar Chem. zentvalbl. 73 II 822 (1902).

[3]) Kolthoff en van Dijk: Pharm. Weekbl. 58, 549 (1921).

[4]) Kolthoff en Verzijl: Rec. Trav. Chim. 42, 1057 (1923).

De titratie verliep zeer snel, de potentialen werden direct constant. Het resultaat was, dat 25 cm³ reagens 17.80 cm³ 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-oplossing bonden, wat in overeenstemming is met de niet-potentiometrische titratie.

Nu werd 10 cm³ $^1/_{20}$ molair $ZnSO_4$-oplossing voorzien van 25 cm³ reagens en getracht de terugtitratie potentiometrisch uit te voeren, zonder het neerslag af te filtreeren. Dit bleek niet mogelijk te zijn, het mercurinitraat schijnt ontledend op het neerslag te werken, waardoor de potentialen niet constant werden.

Werd echter het neerslag, nadat in een maatkolf tot 100 cm³ was opgevuld, afgefiltreerd, en 50 cm³ van het filtraat getitreerd, zoo verliep de titratie uitstekend en werd 3.92 cm³ 0.1 n $Hg(NO_3)_2$-oplossing verbruikt. Door de 10 cm³ $^1/_{20}$ mol. $ZnSO_4$-oplossing waren dus $17.80 - 2 \times 3.92 = 9.96$ cm³ 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ gebonden.

Het verloop van de a-waarden bij de terugtitratie zij hieronder vermeld:

cm³ 0.1 n $Hg(NO_3)_2$	a	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
3.40	73	—
3.50	76	30
3.60	81	50
3.70	88	70
3.80	98	100
3.90	131	330
4.00	145	140
4.10	153	80
4.20	159	60

max. $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ bij 3.92 cm³

Ook kon de terugtitratie zeer goed met $^1/_{10}$ n $AgNO_3$-oplossing potentiometrisch worden uitgevoerd. Hierbij diende als electrode een Ag-plaatje, dat electrolytisch in een kaliumrhodanide-oplossing met een laagje CNS′ was bedekt.

3. *Behandeling met kaliumcyanide, terugtitratie met zilvernitraat.*

E. Müller en Adam [1]) bepalen zink potentiometrisch door middel van zilvernitraat, waarbij ze als indicatorelectrode een zilverdraad gebruiken.

Bij de zinkoplossing voegen ze een overmaat kaliumcyanide, waardoor het zink als $K_2Zn(CN)_4$ is opgelost. Nu titreeren ze met zilvernitraat potentiometrisch terug tot den eersten potentiaalsprong.

Daar het kaliumzinkcyanide vrij zwak complex is, het kaliumzilvercyanide zeer sterk, titreert men de overmaat cyanide en de helft van het cyanide van het $Zn(CN)_4''$ terug volgens de formules:

[1]) E. Müller en Adam: Z. f. Elektrochem 29, 49 (1923).

$$2\ CN' + \rightarrow Ag(CN)_2'$$
$$\text{en } Zn(CN)_4'' + Ag' \rightarrow Ag(CN_2)' + Zn(CN)_2$$

Als al het zinkcyanide geprecipiteerd is, verkrijgt men de tamelijk scherpe potentiaalsprong. Is de titer van de kaliumcyanide-oplossing bekend, dan is hieruit de hoeveelheid zink te berekenen, daar 2 CN correspondeert met 1 Zn.

Tot 0.005 molaire zinkoplossingen werden bevredigende resultaten verkregen (0.2 tot 0.75 % Zn te weinig). Bij grootere verdunningen stijgt de fout snel, wat aan de hydrolyse van het zinkcyanide te wijten is.

Tegenwoordigheid van cadmium, stoort de zinkbepaling, evenals lood en koper.

Zilver en zink kunnen echter naast elkaar bepaald worden.

Ofschoon *Müller en Adam* de potentiaalsprong tamelijk groot noemen, is, zooals uit het door hen gegeven voorbeeld van het verloop eener titratie ook blijkt, de sprong lang niet zoo groot als bij de titratie van zink met ferrocyanide, zoodat de maximum-verandering van de potentiaal slechts benaderd kon worden vastgesteld.

De titraties, die ik volgens deze methode uitvoerde, waren dan ook niet nauwkeurig, terwijl tevens in de buurt van het aequivalentiepunt de potentiaal bijna niet constant werd.

Ook is het resultaat sterk afhankelijk van de zinkconcentratie.

De bepaling van zink volgens deze methode is dus niet aan te bevelen.

Ook trachtte ik de titratie uit te voeren door de overmaat cyanide terug te titreeren met een mercurichloride-oplossing met als indicatorelectrode een kwikelectrode. Ook deze titratie had geen gunstig resultaat.

4. *Precipitatie als zinksulfide, terugtitratie met sublimaat.*

Daar de titratie van sulfide met sublimaat potentiometrisch snel uit te voeren is bij aanwezigheid van natronloog, [1]) bestond de mogelijkheid, dat ook zink volgens deze methode bepaald kon worden.

Bij de zinkoplossing werd een overmaat sulfide gevoegd en na toevoeging van natronloog potentiometrisch met een mercurichloride-oplossing getitreerd. Ofschoon de titratie met verschillende hoeveelheden natronloog werd uitgevoerd, gaf geen der titraties eenig resultaat.

[1]) Kolthoff en Verzijl: Rec. Trav. Chim **42**, 1062 (1923).

INHOUD

Bladz.

Inleiding 9

HOOFDSTUK I

Zuiverheid der bij het onderzoek gebruikte stoffen. Stabiliteit van ferrocyanide-oplossingen 11
1. Zinksulfaat 11
2. Kaliumferrocyanide 13
3. Ontleding van waterige kaliumferrocyanide-oplossingen 14

HOOFDSTUK II

De volumetrische bepaling van zink met kaliumferrocyanide volgens de stippelmethode 22
1. Literatuuroverzicht 22
2. Eigen onderzoek 27
a. Gevoeligheid der stippelreactie 27
b. Titraties volgens De Koninck en Prost 29
c. Rechtstreeksche stippeltitraties 30
d. Invloed der temperatuur 32
e. Invloed van de hoeveelheid zuur 33
f. Voorschrift voor de uitvoering der titratie 33
g. Invloed van verschillende zouten 33
h. Invloed van verschillende metalen 34
i. Invloed van organische zuren 34
j. Invloed van de verdunning 34
k. Conclusies 35

HOOFDSTUK III

De potentiometrische titratie van zink met kaliumferrocyanide 36
1. Uitvoering der titraties. 36
2. Voorschrift voor de bepalingen. 36
3. Nauwkeurigheid van de titratie. 39

Bladz.
4. Invloed van zuur. 40
5. Invloed van kaliumzouten 42
6. Invloed van ammoniumzouten 42
7. Invloed van natriumzouten 44
8. Invloed van magnesium-, calcium- en aluminiumzouten 44
9. Invloed van caesium- en rubidiumzouten 46
10. Invloed van zware metalen 48
1. Mangaan 48
2. IJzer. *a.* Ferri. 50
b. Ferro. 51
3. Koper 52
4. Cadmium 53
11. Verdunning 54
12. Omgekeerde titratie. 56
Conclusies 57
Vergelijking tusschen de titratie van zink met ferrocyanide volgens de stippelmethode en de potentiometrische methode . . . 58

HOOFDSTUK IV

Titratie van zink met andere ferrocyaniden 59
a. Titratie met ferrocyaanwaterstofzuur 60
b. Titratie met natriumferrocyanide 61
c. Titratie met magnesiumferrocyanide 63
d. Titratie met calciumferrocyanide. 63
e. Titratie met bariumferrocyanide 64
f. Titratie met ammoniumferrocyanide 64

HOOFDSTUK V

Eenige andere potentiometrische titratie-methoden ter bepaling van zink 66
1. Precipitatie als kaliumzinkferrocyanide, terugtitratie met permanganaat 66
2. Precipitatie als kwikzinkrhodanide, terugtitratie met kwiknitraat 67
3. Behandeling met kaliumcyanide, terugtitratie met zilvernitraat. 68
4. Precipitatie als zinksulfide, terugtitratie met sublimaat 69

STELLINGEN

I

De potentiometrische titratie van zink met ferrocyanide is te verkiezen boven de stippelmethode.

II

Kaliumferrocyanide-oplossingen zijn stabiel, wanneer ze in het donker bewaard worden.

III

De beide door *K. Jellinek* en *H. Ens* uitgewerkte methoden ter volumetrische bepaling van sulfaat, nl. de bariumchromaat-methode en de loodchromaat-methode, zijn niet aan te bevelen.

[*K. Jellinek* en *H. Ens*, Z. f. anorg. und allgem. Chem. **124**, 192 en 196 (1922).]

IV

In tegenstelling met het door de internationale atoomgewichtscommissie aangegeven atoomgewicht voor antimoon (120.2) is het door de Duitsche atoomgewichtscommissie aangegeven atoomgewicht (121.8) juist te noemen.

V

Rood kwikoxyde en geel kwikoxyde zijn identiek.

VI

De aanbouw van rabarber in Europa is uit geneeskrachtig oogpunt zeer gewenscht en daarvoor komt in de allereerste plaats Rheum palmatum L. in aanmerking.

VII

Het is zeer twijfelachtig of de door *Planchon* en *Collin* aangegeven slijmcellen in Cortex Rad. Gossypii werkelijk voorkomen.

[*Planchon* en *Collin*, Les Drogues Simples, T. II, pag. 712 (1896).]

VIII

Voor de ontleding van thiosulfaatoplossingen zijn de zwavelbacteriën voornamelijk aansprakelijk.

IX

De in de Pharmacopee Ed. IV aangegeven voorschriften ter bereiding van Solutio Acetatis aluminici en Acetotartras aluminicus zijn onjuist.

Rijksasiel „Veldzicht"
te Avereest.

Diss.