Die jodometrische Bestimmung von Ferro- und Ferricyan- kalium.

Von

WERNER MECKLENBURG.

Einleitung.

Im folgenden wird berichtet:

1. über eine, brauchbare Resultate liefernde Methode zur Bestimmung des Kaliumferricyanids, die
2. gleichzeitig auch zur indirekten Bestimmung des Kaliumferrocyanids dienen kann;
3. über eine genaue und zuverlässige Methode zur direkten Bestimmung des Kaliumferrocyanids, und
4. über eine durch Kombination der unter 1. und 3. angeführten Methoden erhaltene Methode zur Analyse eines Gemisches von Kaliumferro- und Kaliumferricyanid.

Die gemeinsame Grundlage für alle diese Methoden bildet das durch die Ionengleichung

symbolisierte umkehrbare Reaktionssystem, dessen Umwandlung, quantitativ im Sinne von links nach rechts geleitet, zur Auswertung des Ferricyanions, und quantitativ, allerdings auf indirektem Wege, in umgekehrtem Sinne geleitet, zur direkten Auswertung des Ferro-
cyanions benutzt werden kann.

Das Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanalkalium, Jod und Kaliumjodid ist bereits von verschiedenen Seiten, so schon vor vielen Jahren von CARL MOHR,¹ neuerdings von F. G. DONNAN und R. LE ROSSIGNOL² und besonders eingehend von G. JUST³ unter-

¹ CARL MOHR, *Lieb. Ann.* **105** (1858), 60; vgl. auch FRIEDRICH MOHR, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode, 7. Aufl., Braunschweig 1896, S. 345.

² F. G. DONNAN und R. LE ROSSIGNOL, *Journ. Chem. Soc.* **83** (1903), 703; vgl. auch *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1904), 113.

³ G. JUST, *Zeitschr. phys. Chem.* **63** (1908), 513.

sucht worden. An dieser Stelle kann ich jedoch von einer Besprechung der, wie es scheint, recht komplizierten Vorgänge absehen, die sich in dem Systeme abspielen, und mich auf allgemeinere Erwägungen beschränken.

1. Die Bestimmung des Kaliumferricyanids.

Die Methode zur Bestimmung des Kaliumferricyanids beruht auf der Oxydation des Jodkaliums durch das Ferricyankalium zu elementarem Jod und dessen volumetrischer Bestimmung mit Hilfe von Thiosulfat. Damit die Reaktion im Sinne der Gleichung vollständig von links nach rechts verlaufe, muß eines der auf der rechten Seite stehenden Reaktionsprodukte, sowie es sich bildet, aus dem Systeme entfernt werden, und in der Tat hat bereits CARL MOHR¹ diesen, uns heute, nachdem der Begriff des chemischen Gleichgewichtes uns selbstverständlich geworden ist, geläufigen Weg eingeschlagen, indem er zu der stark sauren Lösung von Ferricyankalium und Jodkalium ein Zinksalz fügte, das mit dem Ferrocyanalkalium, ein praktisch unlösliches Salz, das Ferrocyanzinkkalium $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ ² bildet. Auf diese Weise erreichte er es, daß die Umsetzung

glatt verlief und eine dem vorhandenen Ferricyankalium genau äquivalente Menge elementaren Jods abgeschieden wurde. Soweit ist das MOHRsche Verfahren vollkommen korrekt, die Fortsetzung aber kann nicht mehr als einwandfrei bezeichnet werden, denn MOHR neutralisierte nunmehr die freie Säure mit Natriumbikarbonat und titrierte dann die bikarbonatalkalische Jodlösung mit Thiosulfat. Dies ist aber, wie wir heute wissen, unzulässig. Schon CLEMENS WINKLER³ hat gelegentlich, bei Besprechung der jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure, darauf hingewiesen und OTTO RUFF und WILLI JEROCH⁴ haben es, ebenfalls durch Versuche mit schwefliger Säure

¹ CARL MOHR, *Lieb. Ann.* **105** (1858), 60; vgl. auch CLASSENS „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie“, Braunschweig 1903, Bd. 2, S. 697.

² L. L. DE KONINCK und E. PROST, *Zeitschr. angew. Chem.*, Jahrg. 1896, 460 und 564.

³ CLEMENS WINKLER, *Praktische Übungen in der Mafsanalyse*, 3. Aufl., Leipzig 1902, S. 105.

⁴ OTTO RUFF und WILLI JEROCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 409.

dazu veranlaßt, durch besondere Experimente festgestellt, daß man bei der Titration bikarbonatalkalischer Jodlösungen mit Thiosulfat infolge partieller Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat stets zu wenig Jod findet, eine Tatsache, die auch ich auf Grund zahlreicher Versuche, über die ich später zu berichten gedenke, vollkommen bestätigen kann. Wie groß der bei derartigen Versuchen erhaltene Fehlbetrag an Jod ist, hängt in sehr hohem Grade von den Versuchsbedingungen ab, so von der Konzentration an Jod, Bikarbonat und Thiosulfat, von der Geschwindigkeit der Titration und von der Lebhaftigkeit des Umrührens; er kann sehr erheblich sein, denn ich habe bei einem Sollverbrauch von 20 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung Fehlbeträge bis zu 5 ccm gefunden.

Unter diesen Umständen war die Frage, ob und inwieweit das MOHRsche Verfahren, in geeigneter Weise abgeändert, brauchbare Resultate zeitigen würde, noch offen, konnte aber leicht dahin beantwortet werden, daß es bei Innehaltung der im folgenden näher festgelegten Reinigungen nicht allzu hohen Anforderungen an seine Genauigkeit recht wohl genügt.

Es wird zunächst die neu ausgearbeitete Vorschrift gegeben:

Das zu analysierende Salz wird in 500—750 ccm Wasser aufgelöst, dazu werden 10—15 ccm konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1.19, event. 10—15 g Kaliumchlorid, dann 10—20 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und 10 ccm einer etwa molaren Zinksulfatlösung zugefügt. Darauf läßt man die Lösung, die durch Ausscheidung eines sich rasch in das bereits erwähnte Ferrocyanzinkkalium umwandelnden Gemisches von Ferricyanzink und Kaliumzinkferrocyanid getrübt und durch freies Jod gelbbraun gefärbt ist, in einer mit trocken eingesetztem Glasstopfen verschlossenen Flasche 3 Minuten stehen, läßt dann unter Beigabe von Stärkelösung soviel einer $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung hinzulaufen, bis fast sämtliches Jod verbraucht ist, wartet wieder 3 Minuten und titriert zu Ende. — Da 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Ferricyankalilösung 32.921 mg K_3FeCy_6 enthält, so berechnet sich die Menge des vorhandenen roten Blutlaugensalzes in Milligrammen als Produkt aus der Anzahl der zur Titration gebrauchten Kubikzentimeter der $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung und der Zahl 32.921.¹

Zu dieser Vorschrift sind folgende Erläuterungen zu geben.

a) Der Säurezusatz sowie die starke Verdünnung haben den

¹ $\log 32.921 = 51747$.

Zweck, die bei größeren Mengen des Ferricyankalis überhaupt nicht vollkommen vermeidliche Einschließung des primär in mehr oder minder großer Menge entstehenden gelbbraunen Ferricyanzinks durch das Ferrocyanzinkkalium nach Möglichkeit zu verhindern, da das einmal eingeschlossene Ferricyanzink der Reaktion vollkommen entzogen ist und darum die Analyse einen zu niedrigen Wert ergibt.

b) Selbstverständlich muß man wie bei allen exakten Jodbestimmungen, bei denen auch nur einigermaßen erhebliche Quantitäten des freien Halogens in Frage kommen, nach der Vorschrift von JULIUS WAGNER¹ die Lösung in einer enghalsigen Flasche mit trocken eingesetztem Stöpsel halten und mit einem hinreichenden Überschuß von Jodkalium arbeiten, damit die Dampfspannung des Jods genügend herabgesetzt sei und während der Titration selbst keine Verluste entstehen.

c) Das zweimalige Warten während je dreier Minuten ist darum nötig, weil die Umsetzung in dem vorliegenden heterogenen Systeme nicht momentan verläuft. Nach den ersten 3 Minuten hat sich die Reaktion fast bis zu Ende abgespielt, titriert man jetzt aber sogleich bis zu vollständiger Entfärbung, so beobachtet man nicht selten ein mehrmaliges Nachbläuen, durch das man das Gefühl der Unsicherheit erhält. Hat man hingegen nach der Vorschrift auch das zweite Mal die vorgeschriebene Zeit gewartet, so verläuft die Endtitration, sofern die Menge des vorhandenen Ferricyankalis nicht außerordentlich niedrig ist, ganz glatt, und es tritt innerhalb absehbarer Zeit keine störende Nachdunkelung der Lösung ein.

d) Der in der Reaktionsflüssigkeit enthaltene weiße Niederschlag von Kaliumzinkferrocyanid erteilt ihr infolge seiner feinen Verteilung eine ganz leichte bläulich-grüne Tönung, aber diese kann mit der tief dunkelen Farbe der Jodstärke nicht verwechselt werden. Der Umschlag ist sowohl bei Tageslicht, wie bei künstlicher Beleuchtung (Metallfaden-Glühlampen) unverkennbar.

e) Wesentlich begünstigt wird der glatte Verlauf der Reaktion durch größere Mengen von Alkalisalzen, von denen ich besonders Chlorkalium benutzt habe. Bei größeren Ferricyankalimengen und ferner bei geringeren Säurekonzentrationen, z. B. bei Versuchen in essigsaurer Lösung, habe ich stets Kaliumchloridzusätze gemacht. Die Erklärung für den günstigen Einfluß des Chlorkaliums dürfte in der kolloidalen Natur des Ferrocyanzinkkaliums zu suchen sein.

¹ JULIUS WAGNER, *Z. anorg. Chem.* 19 (1899), 432.

Schon DE KONINCK und PROST¹ hatten bei ihrer sorgfältigen Untersuchung über die Fällung des Zinks durch Kaliumferrocyanid in saurer Lösung bemerkt, daß das sich abscheidende Doppelsalz von Kalium- und Zinkferrocyanid in zwei verschiedenen „Modifikationen“, einer gallertartigen und einer körnigen, einer weniger und einer mehr reaktionsfähigen, vorkommt. Im Sinne der Kolloidchemie sind diese beiden „Modifikationen“ als Komplexe von verschiedener Teilchengröße aufzufassen, und es war daher zu erwarten, daß die unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. in salzsaurer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich gehende Umwandlung der feinteiligen in die grobteilige Form durch starken Salzzusatz sehr wesentlich beschleunigt werden würde. Die Richtigkeit dieser Vermutung liefs sich leicht durch das Verhalten des Zinkferrocyanalkis bei der Oxydation mit Permanganat in salzsauerm Medium bestätigen. Unter sonst gleichen Bedingungen wird das bei Anwesenheit von Chlorkalium gefällte körnige Doppelsalz viel schwerer als die in dessen Abwesenheit entstandene gallertartige Modifikation angegriffen. Und ebenso wie die chemische Reaktionsfähigkeit hängt auch die Fähigkeit eines Kolloids, andere Stoffe einzuschließen oder zu adsorbieren, von seiner Teilchengröße ab; je größer diese ist, um so kleiner sind jene.

Die in Tabelle 1 unter Nr. 1—21 angeführten Analysen dienen als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode. Als Versuchsmaterial wurde das reine „Kaliumferricyanid zur Analyse“ von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin verwendet, das, da es nicht ganz trocken war, zunächst in fein gepulvertem Zustande unter Lichtabschluß im Exsikkator längere Zeit über Chlorcalcium aufbewahrt worden war.

Betrachtet man die Kolumne, in der die absoluten Fehler in Milligrammen angegeben sind, und zwar zunächst die Analysen 1 bis 9, so sieht man, daß die Minusfehler durchaus vorherrschen, nur gelegentlich treten, besonders bei kleinen Ferricyankaliwerten, Plusfehler auf. Die Ursache für diese Erscheinung sehe ich in der bereits besprochenen Tendenz des Zinkferrocyanalkiums, kleine Mengen des Ferricyanzinks einzuschließen. Vollkommen im Einklange mit dieser Auffassung stehen die Tatsachen, daß erstens die Minusfehler ihren größten Betrag in Analyse Nr. 9, d. h. bei der größten zu bestimmenden Ferricyankalimenge haben und daß sie zweitens bei

¹ L. L. DE KONINCK und E. PROST, *Zeitschr. angew. Chem.*, Jahrg. 1896, 460 und 564.

Tabelle 1.

Nr.	K ₃ FeCy ₆ angewandt in g	Salzsäure spez. Gew. 1.19 in cem	Salzzusatz	Volumen der Lösung in cem	$\frac{1}{10}$ -norm. Na ₂ S ₂ O ₃ verbr. in cem	K ₃ FeCy ₆ gefunden in g	K ₃ FeCy ₆ in %	Fehler in mg	Fehler in %
1	0.0112	10	—	etwa 600	0.36	0.0119	105.81	+0.7	+5.81
2	0.6597	10	—	600	20.05	0.6601	100.05	+0.4	+0.05
3	0.6808	10	—	600	20.61	0.6785	99.66	-2.3	-0.34
4	0.6831	10	—	600	20.73	0.6825	99.90	-0.6	-0.10
5	0.6900	10	—	600	20.95	0.6897	99.95	-0.3	-0.05
6	0.7075	10	—	600	21.52	0.7085	100.13	+1.0	+0.13
7	0.7802	10	—	600	23.64	0.7783	99.75	-1.9	-0.25
8	0.7968	10	—	600	24.15	0.7950	99.78	-1.8	-0.22
9	1.6138	10	—	600	48.91	1.6101	99.75	-3.7	-0.25
10	0.9949	10	—	etwa 800	30.22	0.9949	100.00	±0.0	±0.00
11	0.8057	15	—	800	24.51	0.8069	100.15	+1.2	+0.15
12	0.9916	15	—	800	30.12	0.9916	100.00	±0.0	±0.00
13	0.9967	15	—	800	30.27	0.9965	99.98	-0.2	-0.02
14	1.0015	15	—	800	30.45	1.0024	100.10	+0.9	+0.10
15	0.6676	10	5 g KCl	etwa 600	20.26	0.6670	99.91	-0.6	-0.09
16	1.6203	10	10 g KCl	600	49.16	1.6184	99.88	-1.9	-0.12
17	0.6617	10	5 g NaCl	600	20.12	0.6624	100.10	+0.7	+0.10
18	0.6637	10	4 g Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	600	20.18	0.6643	100.10	+0.6	+0.10
19	1.3178	10	10 g KCl	etwa 800	40.00	1.3168	99.93	-1.0	-0.07
20	1.6105	10	”	800	48.92	1.6105	100.00	±0.0	±0.00
21	1.6141	10	”	800	49.01	1.6134	99.96	-0.7	-0.04

größerer Verdünnung und bei Hinzufügung größerer Salzmengen in den Hintergrund treten oder sogar verschwinden (vgl. Analyse 10—21).

Tabelle 2.¹

Nr.	K ₃ FeCy ₆ angew. in g	Salzzusatz	Volumen der Lösung in ccm	¹ / ₁₀ -norm. Na ₂ S ₂ O ₃ verbr. in ccm	K ₃ FeCy ₆ gefunden		Fehler	
					in g	in ‰	in mg	in ‰
22	0.0105	—	etwa 600	0.30	0.0099	94.06	—0.6	—5.94
23	0.6607	—	600	20.07	0.6607	100.00	±0.0	±0.00
24	0.6657	—	600	20.19	0.6647	99.85	—1.0	—0.15
25	0.7921	—	600	24.03	0.7911	99.87	—1.0	—0.13
26	1.6352	—	etwa 800	49.60	1.6329	99.86	—2.3	—0.14
27	0.6670	5 g Na ₂ SO ₄ . 10H ₂ O	etwa 600	20.25	0.6667	99.95	—0.3	—0.05
28	0.7035	5 g KCl	600	21.34	0.7025	99.86	—1.0	—0.14
29	0.6676	10 g KCl	600	20.24	0.6663	99.81	—1.3	—0.19
30	1.1516	„	etwa 800	34.93	1.1499	99.86	—1.7	—0.14
31	1.6388	„	800	49.66	1.6349	99.76	—3.9	—0.24
32	1.6395	„	800	49.72	1.6368	99.84	—2.7	—0.16

In Übereinstimmung damit steht auch die Tabelle 2, in der die Resultate der Analysen in essigsaurer Lösung zusammengestellt sind. Hier gibt es überhaupt keine Plusfehler mehr, trotzdem die Lösungen von ihrer Herstellung aus Natriumacetat und Salzsäure her sämtlich erhebliche Alkalisalzmengen enthalten, und selbst die Verdünnung und weiterer Salzzusatz vermögen das Minus nicht mehr zu kompensieren. Immerhin aber halten sich — die Tatsache muß betont werden — die Fehler selbst in den ungünstigsten Fällen durchaus innerhalb der für derartige Bestimmungen zulässigen Grenzen, denn, abgesehen selbstverständlich von den Analysen Nr. 1 und 22, bei denen extrem kleine Einwägen gemacht worden waren, übersteigt der relative Fehler nur einmal 0.3 ‰, da glücklicherweise der absolute Fehler nur dann erheblich wird, wenn größere absolute Mengen vorliegen. Da die Methode ferner innerhalb sehr weiter

¹ Sämtliche Lösungen wurden dadurch essigsauer gemacht, daß sie mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und darauf mit 40 ccm einer Natriumacetatlösung versetzt waren, die durch Auflösung von 250 g kristallisierten Natriumacetats C₂H₃O₂Na.3H₂O in 500 ccm Wasser zu einem Gesamtvolumen von etwa 675 ccm hergestellt worden war.

Grenzen hinsichtlich der absoluten Mengen des roten Blutlaugensalzes brauchbar ist, so scheint sie mir nicht allzuhohen Anforderungen recht wohl zu genügen.

2. Die indirekte Bestimmung des Kaliumferrocyanids.

Offenbar läßt sich die soeben für das Kaliumferricyanid beschriebene Methode auch auf das Ferrocyankali übertragen, sofern es gelingt, erstens das gelbe Blutlaugensalz quantitativ in das rote zu verwandeln und zweitens das überschüssige Oxydationsmittel, ohne das Kaliumferricyanid in Mitleidenschaft zu ziehen, vollkommen zu zerstören, damit es nicht etwa auf das Jodkalium oxydierend einwirke.

Die Lösung dieser Aufgabe bietet keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat und zur Reduktion des überschüssigen Permanganats Oxalsäure oder noch besser Jodkalium benutzt und dann das in diesem letzten Falle ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfat entfernt.

Für den Fall der Verwendung von Oxalsäure lautet die Vorschrift folgendermaßen:

Man löst die zu analysierende Substanz in 600—800 ccm Wasser, setzt 10—15 ccm konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 hinzu und läßt aus einer Bürette zu der Lösung so lange etwa $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, deren Titer so wenig wie der der Oxalsäure bekannt zu sein braucht, hinzulaufen, bis die Lösung sehr deutlich rot gefärbt ist. Dann fügt man 20 ccm einer ganz roh $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäurelösung hinzu und wartet etwa 5 Minuten. Nach dieser Zeit ist das überschüssige Permanganat so gut wie vollständig zerstört, und die Lösung hat die rein gelbe Farbe des gelösten Ferricyankaliums angenommen. Nunmehr setzt man Jodkalium und Zinksalz hinzu und bestimmt das entstandene rote Blutlaugensalz in der im Abschnitte 1 angegebenen Weise. — Die Berechnung ergibt sich aus der Tatsache, daß ein Molekül Kaliumferrocyanid einem Moleküle Thiosulfat äquivalent ist, d. h. 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung entspricht 0.0001 Mol des gelben Blutlaugensalzes, also 36.831 mg K_4FeCy_6 oder 42.236 mg $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$.¹

Nähere Erklärungen sind hier nicht erforderlich.

Tabelle 3 enthält unter Nr. 1—11 die Resultate, die ich nach

¹ $\log 36.831 = 56621$; $\log 42.236 = 63568$.

Tabelle 3.¹

Nr.	K ₄ FeCy ₆ . 3 H ₂ O angew. in g	Säure	¹ / ₁₀ -norm. Na ₂ S ₂ O ₃ verbr. in ccm	K ₄ FeCy ₆ .3H ₂ O gefunden		Fehler	
				in g	in %	in mg	in %
1	0.0139	10 ccm konz. HCl	0.37	0.0156	112.43	+1.7	+12.43
2	0.0215	„	0.56	0.0237	110.01	+2.2	+10.01
3	0.1504	„	3.62	0.1529	101.66	+2.5	+1.66
4	0.3066	„	7.31	0.3087	100.70	+2.1	+0.70
5	0.3193	„	7.61	0.3214	100.66	+2.1	+0.66
6	0.6707	„	15.84	0.6690	99.75	-1.7	-0.25
7	0.7594	„	17.97	0.7590	99.95	-0.4	-0.05
8	1.1349	„	26.88	1.1353	100.03	+0.4	+0.03
9	1.3925	„	32.92	1.3904	99.85	-2.1	-0.15
10	1.6024	„	37.91	1.6011	99.92	-1.3	-0.08
11	2.1046	„	49.78	2.1025	99.90	-2.1	-0.10
12	0.0165	6 ccm konz. H ₂ SO ₄	0.40	0.0169	102.39	+0.4	+2.39
13	0.6365	„	15.03	0.6348	99.73	-1.7	-0.27
14	2.0814	„	49.33	2.0835	100.10	+2.1	+0.10
15	0.0199	10 ccm konz. H ₂ SO ₄	0.49	0.0207	104.00	+0.8	+4.00
16	0.6483	„	15.36	0.6487	100.07	+0.4	+0.07
17	2.0784	„	49.27	2.0810	100.12	+2.6	+0.12
18	2.0898	„	49.53	2.0920	100.10	+2.2	+0.10
19	0.8076	20 ccm konz. H ₂ SO ₄	19.15	0.8088	100.15	+1.2	+0.15

dieser Methode gewonnen habe. Als Analysensubstanz benutzte ich durch Umkristallisieren gereinigtes Ferrocyan Kali K₄FeCy₆.3H₂O, über dessen Reindarstellung man im folgenden Abschnitt die erforderlichen Angaben findet. Die Salzsäure kann man durch 6—10 ccm konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 ersetzen — eine noch grössere Schwefelsäuremenge schadet auch nichts —, muß dann aber bis zu annähernd vollständiger Reduktion 10 Minuten warten. Weniger als 6 ccm Schwefelsäure zu nehmen oder die Wartezeit abzukürzen empfiehlt sich nicht. So erhielt ich bei Anwendung von nur 3 ccm Schwefelsäure und 10 Minuten langem Warten

anstatt 0.6373 g K₄FeCy₆.3H₂O 0.6402 g = 100.40%

¹ Das Volumen der Lösung betrug in allen Fällen etwa 600 ccm, Alkalisalz war in keinem Falle hinzugefügt worden.

und bei 10 ccm Schwefelsäure und nur 5 Minuten langem Warten

anstatt 0.6344 g $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.6378 g = 100.53%,

wahrscheinlich, weil die Reduktion des Permanganats in beiden Fällen nicht vollständig genug verlaufen war. — Die Analyseergebnisse sind als befriedigend zu bezeichnen.

Glatter als bei Verwendung von Oxalsäure verläuft die Reduktion mit Hilfe von Jodkalium in essigsaurer Lösung, Entfernung des in Freiheit gesetzten Jods mittels Thiosulfat und Bestimmung des Ferricyankaliums nach dem angegebenen Verfahren.

Wegen der Einzelheiten dieser Methode der Permanganatreduktion sei auf die Vorschrift im dritten Abschnitte dieser Mitteilung verwiesen; als Beleg dienen die Zahlen der Tabelle 4.

Tabelle 4.¹

Nr.	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angew. in g	Konz. Salz- säure in ccm	Salz- zusatz	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbr. in ccm	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden		Fehler	
					in g	in %	in mg	in %
1	1.9737	15	15 g KCl	46.63	1.9695	99.79	-4.2	-0.21
2	0.0325	25	—	0.73	0.0308	94.87	-1.7	-5.13
3	0.4291	25	—	10.11	0.4270	99.51	-2.1	-0.49
4	0.7974	25	—	18.85	0.7961	99.84	-1.3	-0.16
5	1.1741	25	—	27.78	1.1733	99.93	-0.8	-0.07
6	1.5893	25	—	37.59	1.5876	99.90	-1.7	-0.10
7	1.9340	25	—	45.76	1.9327	99.93	-1.3	-0.07
8	1.9677	25	—	46.54	1.9657	99.90	-2.0	-0.10
9	1.9534	30	—	46.16	1.9496	99.81	-3.8	-0.19

3. Die direkte Bestimmung des Ferrocyankaliums.

Die erste volumetrische Methode zur Bestimmung des Kaliumferrocyanids ist von E. DE HAËN² ausgearbeitet worden. Zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des gelben Blutlaugensalzes

¹ Alle Lösungen hatten ein Volumen von etwa 800 ccm und enthielten 60 ccm der in der Anmerkung zu Tabelle 2 und auch im Text mehrfach erwähnten Natriumacetatlösung, die 15 ccm der konzentrierten Salzsäure äquivalent waren. Die Lösungen waren vor ihrer Verwendung zur indirekten Ferrocyankalibestimmung zu direkten Bestimmungen nach dem im 3. Abschnitte dieser Mitteilung behandelten Verfahren benutzt worden und sind daher in der Tabelle 5 unter den Nummern 20* bis 28* noch einmal aufgeführt.

² E. DE HAËN, *Lieb. Ann.* **90** (1854), 160.

in Wasser läßt man aus einer Bürette so viel einer $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung hinzulaufen, bis das reine Gelb des gebildeten Kaliumferricyanids einen durch einen Überschuß des Oxydationsmittels bedingten rötlichen Ton annimmt. Der Umschlag ist indessen sehr undeutlich, und daher haben ihn schon vor langer Zeit F. W. GINTL¹ und neuerdings H. BOLLENBACH² durch Hinzufügung einer Spur von Ferrisalz, das mit dem Ferrocyankalium lösliches Berlinerblau bildet, besser sichtbar zu machen gesucht, wobei an Stelle des Überganges gelb $\rightarrow$ rötlichgelb bei GINTL der Übergang blaugrün $\rightarrow$ rötlichgelb und bei BOLLENBACH, der mit einem Überschuß von Permanganat oxydiert und diesen Überschuß mit einer $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyanikalilösung zurücktitriert, an Stelle des Überganges rötlichgelb $\rightarrow$ gelb der Übergang rötlichgelb $\rightarrow$ blaugrün tritt.

Auch nach der im folgenden angegebenen Methode wird das gelbe Blutlaugensalz mit einem Überschuß von Permanganat zu Ferricyankalium oxydiert, aber der Überschuß wird nach VOLHARD jodometrisch zurückgemessen. Unerläßliche Voraussetzung für dies Verfahren war, Bedingungen aufzufinden, unter denen erstens die Oxydation des Ferrocyanikalis glatt verläuft und zweitens das Permanganat durch Jodkalium quantitativ reduziert wird, ohne daß aber drittens das gebildete Ferricyankali die Möglichkeit hätte, auch seinerseits auf das Jodkalium oxydierend einzuwirken. Während also bei der im ersten Abschnitte dieser Abhandlung beschriebenen Methode der Erfolg auf der quantitativen Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch Kaliumjodid beruht, kommt es hier darauf an, das Kaliumferricyanid überhaupt an jeder oxydierenden Einwirkung auf das Jodkalium zu hindern.

In neutraler Lösung kann man dies Ziel, wie die eingangs erwähnten Untersuchungen über das System Ferri- und Ferrocyankalium, Kaliumjodid und Jod gelehrt haben und wie auch durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichtsbedingung

verständlich wird, durch weitgehende Verdünnung erreichen, ich aber mußte einerseits der Oxydation des Ferrocyanikalis, anderer-

¹ W. F. GINTL, *Zeitschr. analyt. Chem.* 6 (1867), 446.

² H. BOLLENBACH, *Zeitschr. analyt. Chem.* 47 (1908), 687

seits der Reduktion des Permanganatüberschusses wegen in saurer Lösung arbeiten. Nun geht in saurer Lösung die Oxydation des Jodkaliums durch das rote Blutlaugensalz sehr viel leichter als in neutraler Lösung vor sich, es mußte also festgestellt werden, ob ein analytisch bequem und sicher erreichbarer Säuregrad existierte, der die notwendige Oxydations- und Reduktionsreaktion leicht ermöglichte, die oxydierende Wirkung des Ferricyankaliums aber noch nicht zur Geltung kommen liefs. Das Experiment hat gezeigt, daß die Absicht erreicht wird, wenn man in genügend verdünnter essig-saurer Lösung arbeitet.

Die Vorschrift lautet folgendermaßen:

Das Kaliumferrocyanid wird in 600—800 ccm Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und 40—60 ccm einer Natriumacetatlösung gefügt, die durch Auflösung von 250 g kristallisierten Natriumacetats $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm Wasser zu einem Gesamtvolumen von etwa 675 ccm dargestellt ist.¹ Dann läßt man aus einer Bürette unter lebhaftem Schütteln eine mit SÖRENSEN'Schem Natriumoxalat eingestellte, $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung hinzulaufen, bis die Lösung vollkommen klar und stark rot gefärbt ist, setzt darauf ohne weiteren Verzug 10 ccm einer 10% igen Jodkalilösung hinzu, wartet etwa 3 Minuten und titriert das abgeschiedene Jod unter Stärkezusatz mit einer zweckmäßigen nach VOLHARD auf die Permanganatlösung eingestellten $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. — Zieht man von der Anzahl der angewendeten Kubikzentimeter des Permanganats die Anzahl der Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung ab, so erhält man die Anzahl der für die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes verbrauchten Kubikzentimeter der Permanganatlösung, die man nur noch mit der Zahl 42.236 ($\log 42.236 = 62568$) zu multiplizieren braucht, um die vorhandene Menge des kristallisierten Ferrocyankaliums $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Milligrammen zu wissen.

Die Vorschrift erfordert einige Erläuterungen:

a) Käuflicher Eisessig¹ darf nicht verwendet werden, da er oft erhebliche Mengen von empyreumatischen Stoffen enthält, die ebenfalls von Permanganat oxydiert werden, also zu hohen Permanganat-

¹ Die Löslichkeit des Natriumacetats in Wasser ist im *Chemiker-Kalender* (Jahrg. 1909, Bd. 1, S. 284) falsch angegeben. Mehr Vertrauen verdient die Tabelle in ABEGGS „Handbuch der anorganischen Chemie“, II¹, S. 314.

² „Essigsäure (Eisessig) 1.064, acid. acetic. puriss. glac. 1.064, pro analysi“, von E. MERCK in Darmstadt.

verbrauch bedingen und damit zu hohe Ferrocyankaliwerte vor-täuschen würden. Jedoch kann man sich auch — darauf sei hier ausdrücklich hingewiesen — auf das Natriumacetat nicht unbedingt verlassen. Während ein älteres, von E. MERCK in Darmstadt bezogenes Präparat „Natrium aceticum puriss. cryst.“ keine durch Permanganat oxydierbaren Bestandteile enthielt, verbrauchten 60 ccm der oben angegebenen Lösung, die mit einem von derselben Firma neu gelieferten Produkte desselben Namens hergestellt war, 0.20 ccm meiner $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung; das neu gelieferte Präparat hatte auch einen übeln Geruch.

b) Das zu der Ferrocyankalilösung fließende Permanganat wird augenblicklich reduziert, während gleichzeitig die Lösung eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Bei größeren Ferrocyankalimengen tritt ein mehr oder minder dunkel gefärbter Niederschlag auf, aber dieser verschwindet bei weiterem Permanganatzusatz wieder. Ein Überschufs von Permanganat ist ganz unverkennbar durch eine mehr oder minder intensive rote Farbe und vollkommene Klarheit der Lösung gekennzeichnet; löst der Niederschlag sich nicht, so fehlt es an Permanganat.

c) In essigsaurer Lösung verläuft die Reduktion des Permanganats durch Jodkalium nicht momentan, ist aber nach 3 Minuten sicher quantitativ vor sich gegangen.

d) Es wurden teils aus gewöhnlicher käuflicher Stärke, teils aus der von KAHLBAUM bezogenen „löslichen Stärke in Teigform“ hergestellte Stärkelösungen benutzt. Die bekannte Jodzinkstärke darf hier natürlich wegen ihres Zinkgehaltes nicht angewendet werden. Der Umschlag von grau bis olivgrün in reines Eigelb ist, wenn man nicht zu wenig Stärke genommen hat, deutlich zu erkennen.

Die nach der angegebenen Methode ausgeführten Beleganalysen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Als Versuchsmaterial diente mir ein sulfatfreies, durch mehrfaches Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol, bei anderer Gelegenheit auch durch einfaches Umkristallisieren aus Wasser erhaltenes, zwischen Filtrierpapier an der Luft getrocknetes Präparat von der Formel $\text{FeCy}_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.¹ Die in der Literatur gelegentlich gemachte Angabe,² daß man durch Fällung der konzentrierten wässerigen Lösung mit Alkohol zu der — übrigens nach der Angabe von K. SCHRÖDER ziemlich hygro-

¹ K. SCHRÖDER, *Chem. Ztg.* **23** (1899), 533. 540 u. 557.

² E. RUPP und A. SCHIEDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2432.

Tabelle 5.

Nr.	$K_1FeCys \cdot 3H_2O$ angew. in g	Volumen der Lösung in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ zugesetzt in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$ hinzugefügt in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ verbraucht in ccm	$K_1FeCys \cdot 3H_2O$ gefunden in g	Fehler in mg	Fehler in %
1	0.0186	etwa 600	2.64	2.21	0.43	0.0182	-0.4	-2.36
2	0.1520	600	5.22	1.62	3.60	0.1521	+0.1	+0.03
3	0.2120	600	6.86	1.85	5.01	0.2116	-0.4	-0.19
4	0.3615	600	10.88	2.30	8.58	0.3624	+0.9	+0.24
5	0.4232	600	11.24	1.23	10.01	0.4228	-0.4	-0.10
6	0.6327	600	17.81	2.86	14.95	0.6314	-1.3	-0.20
7	0.8489	600	22.51	2.43	20.08	0.8481	-0.8	-0.10
8	0.8861	600	22.49	1.53	20.96	0.8853	-0.8	-0.09
9	0.0077	etwa 800	3.70	3.51	0.19	0.0080	+0.3	+4.22
10	0.0237	800	1.89	1.35	0.54	0.0228	-0.9	-3.77
11	0.0342	800	1.90	1.05	0.85	0.0359	+1.7	+4.97
12	0.3392	800	13.58	5.57	8.01	0.3383	-0.9	-0.26
13	0.6754	800	19.06	3.10	15.96	0.6741	-1.3	-0.19
14	1.0652	800	28.06	2.86	25.20	1.0643	-0.9	-0.08
15	1.2797	800	31.96	1.68	30.28	1.2789	-0.8	-0.06
16	1.3547	800	34.88	2.86	32.02	1.3524	-2.3	-0.17
17	1.6850	800	42.91	3.05	39.86	1.6835	-1.5	-0.09
18	1.9099	800	47.63	2.41	45.22	1.9099	± 0.0	± 0.00
19	1.9711	800	49.47	2.80	46.67	1.9711	± 0.0	± 0.00
20*	1.9737	800	49.45	2.72	46.73	1.9737	± 0.0	± 0.00
21*	0.0325	800	5.88	4.59	0.79	0.0334	+0.9	+2.67
22*	0.4291	800	13.78	3.64	10.14	0.4283	-0.8	-0.19
23*	0.7974	800	21.05	2.15	18.90	0.7983	+0.9	+0.11
24*	1.1741	800	31.49	3.71	27.78	1.1733	-0.8	-0.07
25*	1.5893	800	40.82	3.21	37.61	1.5885	-0.8	-0.05
26*	1.9340	800	49.18	3.41	45.77	1.9331	-0.9	-0.05
27*	1.9677	800	49.24	2.64	46.60	1.9682	+0.5	+0.03
28*	1.9534	800	49.37	3.08	46.29	1.9551	+1.7	+0.09

* Die Analysen Nr. 20—28 entsprechen den Analysen der Tabelle 4.

skopischen — wasserfreien Verbindung gelange, entspricht den Tatsachen nicht.

Die Analysen erstrecken sich über ein Gebiet von 8 mg bis zu fast 2 g; die Fehler sind meist negativen Vorzeichens, da die Titration ja einen kleinen Überschuss von Thiosulfat erfordert, lassen aber keinen Gang erkennen. Zur Beurteilung der Genauigkeit der Methode sei noch hinzugefügt, daß ein Fehler von 0.10 ccm einem absoluten Betrage von 4.2 mg entspricht; der außergewöhnlich grofse Maximalfehler (Versuch 16) also nur 0.06 ccm ausmacht. Im Mittel beträgt der Fehler etwa 0.7 mg oder weniger als 0.02 ccm.

Diese Methode, die sich auch des außergewöhnlich hohen Äquivalentgewichtes und der leichten Reindarstellung des gelben Blutlaugensalzes wegen zur Urtiterstellung von Permanganat- oder Thiosulfatlösungen eignet, scheint sowohl vor derjenigen von GINTL wie auch derjenigen von BOLLENBACH gewisse Vorteile zu bieten. Nach dem Verfahren von GINTL konnte ich wirklich gute Umschläge nicht erzielen, und das Verfahren von BOLLENBACH, das ich aus eigener Erfahrung nicht kenne, liefert nach den Beleganalysen des Verfassers selbst weniger genaue und konstante Werte als das meinige,¹ wenn es vielleicht auch in vielen Fällen gute Dienste wird leisten können.

Natürlich versagen alle drei auf der DE HAËNSchen Permanganatmethode beruhenden Verfahren dann, wenn neben dem gelben Blutlaugensalz noch andere oxydierbare Bestandteile, z. B. Rhodanverbindungen, vorhanden sind. In solchen Fällen wird sich die indirekte Methode, die ich im zweiten Abschnitte dieser Abhandlung beschrieben habe, oft als brauchbar erweisen.

4. Die Bestimmung von Ferro- und Ferricyankalium nebeneinander.

Durch Kombination der in den Abschnitten 1 und 3 besprochenen Verfahren bot sich die Möglichkeit, in einem Gemisch von Ferro- und Ferricyankalium beide Bestandteile nebeneinander

¹ In die von BOLLENBACH, *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 690, gegebene Analysentabelle hat sich eine Reihe von Rechenfehlern eingeschlichen. Ich gebe hier die richtigen Werte:

Angw.:	0.4228	0.5285	0.2114	0.1057	0.7399	0.7399	0.6342	1.0570	0.0423	0.8456 g
Gef. {	0.4240	0.5313	0.2115	0.1063	0.7443	0.7397	0.6345	1.0580	0.0418	0.8475 g
	100.29	100.53	100.04	100.53	100.60	99.98	100.04	100.10	98.78	100.23 ‰
Fehler {	+1.2	+2.8	+0.1	+0.6	+4.4	-0.2	+0.3	+1.0	-0.5	+1.9 mg
	+0.29	+0.53	+0.04	+0.53	+0.60	-0.02	+0.04	+0.10	-1.22	+0.23 ‰

Tabelle 6.

Nr.	Substanz	Angewandt		Verbraucht		Gefunden		Fehler	
		in g	in %	$\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 in ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	in g	in %	in mg	in %
1	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	1.6744 0.0076	99.55 0.45	39.62 —	— 0.28	1.6733 0.0092	99.49 0.55	-1.1 +1.6	-0.06 +0.10
2	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	1.6633 0.0171	98.98 1.02	39.37 —	— 0.45	1.6628 0.0148	98.96 0.88	-0.5 -2.3	-0.02 -0.14
3	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	1.3455 0.2660	83.49 16.51	31.85 —	— 8.00	1.3452 0.2634	83.47 16.34	-0.3 -2.6	-0.02 -0.17
4	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	1.0191 0.5226	66.10 33.90	24.11 —	— 15.78	1.0183 0.5195	66.05 33.70	-0.8 -3.1	-0.05 -0.20
5	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	0.5716 0.7964	41.78 58.22	13.52 —	— 24.14	0.5710 0.7947	41.74 58.05	-0.6 -1.7	-0.04 -0.13
6	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	0.3364 1.0537	24.20 75.80	7.91 —	— 31.92	0.3341 1.0508	24.03 75.60	-2.3 -2.9	-0.17 -0.20
7	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K_3FeCy_6	0.0084 1.3139	0.63 99.37	0.18 —	— 39.85	0.0076 1.3119	0.57 92.21	-0.8 -2.0	-0.06 -0.16

zu bestimmen. Ich verfuhr so, daß ich die auf 700—800 ccm verdünnte wässrige Lösung der beiden komplexen Cyanide mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und den diesen etwa äquivalenten 60 ccm der bereits mehrfach erwähnten Acetat-lösung versetzte und das gelbe Blutlaugensalz nach dem direkten Verfahren — Rückmessung des überschüssigen Permanganats mit Thiosulfat — bestimmte. Zu der so erhaltenen Lösung wurden dann 10 ccm konzentrierte Salzsäure und weitere 10 ccm der 10%igen Jodkaliumlösung sowie 10 ccm der etwa molaren Zinklösung ge-fügt, um die Gesamtmenge des jetzt vorhandenen Ferricyankalis nach der in Abschnitt 1 behandelten Methode zu ermitteln. Das in dem ursprünglichen Gemisch enthaltene rote Blutlaugensalz be-rechnet sich dann aus der Differenz von Gesamtthiosulfat und Per-manganat durch Multiplikation mit dem Ferricyankalifaktor. — Die Beleganalysen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Zusammenfassung.

Unter den im Text näher angegebenen Bedingungen lassen sich das rote und das gelbe Blutlaugensalz — dieses nach vorangehender Oxydation zu dem roten Salz mittels eines vor der Weiterarbeit zu zerstörenden Überschusses von Permanganat — durch Reduktion mit Jodkalium bei Anwesenheit eines Zinksalzes und Titration des in Freiheit gesetzten Jods durch Thiosulfat quantitativ leicht und mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Eine zweite genaue Methode zur Bestimmung des Kaliumferrocyanids besteht in der Oxydation des Salzes mit Hilfe eines Überschusses von $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, deren Überschufs jodometrisch zurückgemessen wird und deren Verbrauch als Maß für die vorhandene Ferrocy-analimenge dient. Durch Kombination beider Verfahren kann man den Gehalt eines Gemisches von Ferro- und Ferricyankalium an beiden Bestandteilen ermitteln.

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1910.