

## Über die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure.

Von

ERICH MÜLLER und OTTO DIFENTHÄLER.

Für die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kommen wesentlich zwei Methoden in Betracht, die Titration der wässrigen Lösungen mit Permanganat und die jodometrische Bestimmung. Durch Untersuchungen, bei denen sich eine genaue Bestimmung dieser Säuren notwendig erwies, sahen wir uns angesichts auseinandergehender Angaben über die Genauigkeit dieser Methoden zu ihrer Prüfung veranlaßt; deren Resultate sollen hier mitgeteilt werden.

Angenommene Atom- und Molekulargewichte:

O = 16.00; C = 12.00; Fe = 55.85; H = 1.008; K = 39.1; N = 14.01.

Oxalsäure  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126.048$ .

Ferrocyankalium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 422.358$ .

Ferricyankalium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 329.21$ .

### I. Titration mit Permanganat.

Diese Methode, welche von DE HAËN<sup>1</sup> stammt und darin besteht, daß man die Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure direkt, die der Ferricyanwasserstoffsäure nach ihrer Reduktion, mit Permanganat titriert, wird von verschiedenen Seiten<sup>2,3</sup> als nicht sehr genau bezeichnet, weil der Endpunkt der Titration nicht scharf zu erkennen sei. So sagen z. B. RUPP und SCHIEDT:<sup>3</sup>

„Das Titrationsgemisch wird zunächst milchig trübe, eine Erscheinung, die unlängst von GRÜTZNER<sup>1</sup> als auf der Bildung des Doppelferrocyanürs  $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$  beruhend erkannt wurde; sodann

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem.* **90**, 160.

<sup>2</sup> GRÜTZNER, *Arch. Pharm.* **240** (1902), 69.

<sup>3</sup> RUPP und SCHIEDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2430.

geht die Farbe durch bläulich über gelb und grün in die rötliche Permanganatfärbung über. Übertitrationen von 1—3% sind daher, wie auch GRÜTZNER feststellt, eine allgemeine Erscheinung.“

Unsere eigene diesbezügliche Erfahrung ist die, dafs, wenn man es überhaupt zu der Ausscheidung des Kaliummanganoferrocyanids kommen läfst und dann nicht vorsichtig zu Ende titriert, freilich ein scharfer Umschlag bei hinreichendem Permanganatzusatz nicht zu erkennen ist. Aber man kann diese Ausscheidung sehr leicht vermeiden, wenn man vor der Titration der Lösung die richtige Verdünnung und Säurekonzentration gibt. Oder falls dies versäumt wurde und bei der Titration eine milchige Trübung auftrat, braucht man nur zu verdünnen und vorsichtig zu titrieren; dann verschwindet die Trübung wieder.

In beiden Fällen läfst sich dann bis auf ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung genau ein Umschlag von grünlichgelb in rötlichgelb erkennen.

Bei Versuchen, deren Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind, wurde eine stets konstante Anzahl Kubikzentimeter einer Ferrocyankaliumlösung bei verschiedener Verdünnung und Säurekonzentration mit einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung titriert. Der Verbrauch an Permanganat zeigt bei den einzelnen Versuchen nur verschwindend kleine Unterschiede, was nicht der Fall sein könnte, wenn kein scharfer Umschlag zu beobachten wäre.

Nur bei Verhältnissen, wie sie bei Versuch 5 herrschen, grösste Konzentration des  $K_4Feoc$  und wenig Schwefelsäure, konnte kein scharfer Umschlag beobachtet werden, weil hier die Trübung während der Titration nicht wieder verschwand. In diesem Falle zeigt sich auch ein Mehrverbrauch an Permanganat gegenüber allen anderen Versuchen.

Tabelle 1.

Lösung von reinstem Ferrocyankalium ca.  $\frac{1}{20}$  mol.

Lösung von Permanganat ca.  $\frac{1}{10}$ -norm.

Lösung von  $H_2SO_4$  (1 Vol.  $H_2SO_4$ , 4 Vol.  $H_2O$ ).

Vers. Nr.	$K_4Feoc$	$H_2O$	$H_2SO_4$	Konz. in Mol. pro Liter bei d. Titration		Permanganat ccm	Bemerkung
	ccm	ccm	ccm	$K_4Feoc$	$H_2SO_4$		
1	50	50	10	0.023	0.7	24.20	Trübung
2	50	50	20	0.020	1.2	24.19	keine Trübg.
3	50	100	10	0.016	0.44	24.18	Trübung
4	50	100	20	0.014	0.82	24.19	keine Trübg.

Die Trübung bei Versuch 1 und 3 verschwand bei Beendigung der Titration.

Tabelle 2.

Lösung von reinstem Ferrocyankalium ca.  $\frac{1}{30}$  mol.  
Lösung von Permanganat und  $H_2SO_4$  wie bei Tabelle 1.

Vers. Nr.	$K_4Feoc$	$H_2O$	$H_2SO_4$	Konz. im Mol. pro Liter bei d. Titration		Perman- ganat	Bemerkung
	ccm	ccm	ccm	$K_4Feoc$	$H_2SO_4$	ccm	
5	50	0	5	0.031	0.7	15.3	Trübung
6	50	50	5	0.016	0.33	15.18	„
7	50	50	10	0.015	0.7	15.20	keine Trübg.
8	50	50	20	0.014	1.2	15.20	„
9	50	100	10	0.010	0.44	15.20	„
10	50	150	20	0.008	0.64	15.20	„

Bei Versuch 6 verschwand die Trübung bei Beendigung der Titration, bei Versuch 5 nicht.

Versuch Nr. 11. Anfänglich genau die Verdünnung und Säurekonzentration wie bei Versuch 5. Nur wurde, sowie beim Titrieren eine stärkere milchige Trübung auftrat, mit 50 ccm  $H_2O$  + 5 ccm  $H_2SO_4$  verdünnt. Dabei verschwand die Trübung nicht. Nun wurde unter Schütteln — zum Schluss sehr langsam — weiter titriert, bis die Flüssigkeit eben sich klärte. In diesem Moment, der sehr scharf zu erkennen war, hatte die Lösung auch eine rötlich gelbe Farbe angenommen und 15.18 ccm Permanganat verbraucht.

Versuch Nr. 12. Genau so ausgeführt wie Nr. 5. Nur wurde nach dem Erscheinen der Trübung mit 150 ccm  $H_2O$  + 15 ccm  $H_2SO_4$  verdünnt. Auch hier verschwand die Trübung erst beim Weitertitrieren. Im Moment der Klärung waren verbraucht 15.10 ccm. Die Lösung war noch grüngelb und gebrauchte bis zur rotgelben Färbung noch 0.10 ccm, i. Sa. 15.20 ccm Permanganat.

Versuch Nr. 13. Genau wie Nr. 5 ausgeführt, nur nach Erscheinen der Trübung mit 150 ccm Wasser ohne Säure verdünnt. Bis zum Verschwinden des Niederschlages, bei dem auch die Lösung schwach rotgelb gefärbt war, wurden gebraucht 15.18 ccm Permanganat.

Aus den vorausgehenden Versuchen ergeben sich die Bedingungen, welche eingehalten werden müssen, um einen scharfen Farbenumschlag zu erhalten.

Es war weiter zu untersuchen, ob dieser auch dem Moment

zukommt, wo alle Ferrocyanwasserstoffsäure zu Ferricyanwasserstoffsäure oxydiert ist. Zu dem Ende wurden abgewogene Mengen reinsten Ferrocyankaliums gelöst und mit einer gegen Oxalsäure gestellten Permanganatlösung bis zu eben diesem Farbumschlag titriert.

Bei der Reindarstellung des Salzes muß man einige Vorsicht walten lassen. Denn um einen Aufschluß über die Zuverlässigkeit der Methode zu bekommen, muß Gewißheit bestehen darüber, daß das Salz die Zusammensetzung  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  besitzt. Nach SCHRÖDER<sup>1</sup> trifft das für das aus Wasser umkristallisierte Salz zu. Aber wir fanden doch folgendes:

Wenn man eine kochend gesättigte Lösung filtriert, so fallen bald beim Durchlaufen derselben durchs Filter Kristalle aus. Kühlt man nun ab, so erhält man ein Salz, welches etwas weniger Wasser enthält als der Verbindung  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  entspricht.

Vers.Nr.14. 3.7986g verloren 0.4803g  $H_2O = 12.65\%$ , Theorie 12.79%  
 „ „ 15. 2.5401g „ 0.3202g  $H_2O = 12.61$  „ „ 12.79 „

Filtriert man indessen eine nicht so gesättigte heiße Lösung, so daß nicht schon beim Filtrieren, sondern erst beim Abkühlen Salz ausfällt, so erhält man ein Produkt, dessen Wassergehalt der Theorie entspricht.

Vers.Nr.16. 4.7710g verloren 0.6105g  $H_2O = 12.80\%$ , Theorie 12.79%.

Am besten ist es, wenn man eine Lösung des reinen Ferrocyankaliums in der Kälte mit Alkohol fällt, die Masse auf dem Büchnertrichter absaugt und mit absolutem Alkohol nachwäscht. Zwei Proben, stammend von verschiedenen Herstellungen, ergaben nach 3tägigem Liegen zwischen Fließpapier an der Luft bei der Wasserbestimmung folgende Resultate:

Versuch Nr. 17. 2.0502 g verloren 0.2622 g  $H_2O = 12.78\%$   
 „ „ 18. 2.3645 g „ 0.3017 g  $H_2O = 12.76$  „

RUPP und SCHIEDT führen an, das aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällte Salz sei wasserfrei. Diese Angaben können wir also nicht bestätigen.

Die Wasserbestimmung geschah in folgender Weise:

Von dem Salz, welches 3 Tage zwischen Fließpapier an der Luft gelegen hatte, wurde eine bestimmte Menge in einem ver-

<sup>1</sup> SCHRÖDER, *Chem. Ztg.* 1899, 534.

geschlossenen Wägegläschen abgewogen, dann im Trockenschrank langsam auf 90—100° erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz belassen. Zwischen Wägegläschen und Deckel wurde hierbei ein Reifchen Filtrierpapier geklemmt, das erst beim Wägen entfernt wurde. Es empfiehlt sich nicht, das Wägegläschen offen in den Trockenschrank zu stellen, da sich sonst das Salz oberflächlich — wahrscheinlich durch Oxydation — grünlich färbt.

Mit solchem durch Alkohol gefällten Salz wurden die meisten der in Tabelle 3 und 4 ausgeführten Resultate erhalten; nur bei den Versuchen 22 und 26 fand das aus Wasser umkristallisierte Verwendung.

Die Permanganatlösungen wurden eingestellt gegen abgewogene Mengen sorgfältig gereinigter Oxalsäure, welche 5 Tage zwischen Fließpapier an der Luft gelegen hatte.<sup>1</sup>

Tabelle 3.

Permanganatlösung 0.1030-norm.

0.2679 g Oxalsäure verbrauchten 41.27 ccm Permanganat.

0.2070 g       "       "       31.88       "       "

Vers. Nr.	a) Abgew. g $K_4Feoc.$ $3H_2O$	Verbr. ccm Pmgt.	b) Entspricht g $K_4Feoc.$ $3H_2O$	Zu wenig verbr. ccm Pmgt.	a—b	Bei d. Titration zu wenig gef. ‰
19	1.2655	29.08	1.2651	0.008	0.0004	0.03
20	1.1318	26.00	1.1311	0.015	0.0007	0.06
21	1.2910	29.65	1.2899	0.026	0.0011	0.09

Mittel:  $3/0.18 = 0.06$  ‰

Tabelle 4.

Permanganatlösung 0.050006-norm.

0.1286 g Oxalsäure brauchten 40.86 ccm Permanganat.

0.1499 g       "       "       47.50       "       "

Vers. Nr.	a) Abgewog. g $K_4Feoc.$ $3H_2O$	Verbr. ccm Pmgt.	b) Entspricht g $K_4Feoc.$ $3H_2O$	Zu wenig verbr. ccm Pmgt.	a—b	Bei d. Titration zu wenig gef. ‰
22	1.0004	47.35	1.0001	0.012	0.0003	0.03
23	1.0013	47.40	1.0011	0.009	0.0002	0.02
24	1.0071	47.60	1.0054	0.07	0.0017	0.16
25	1.0128	47.91	1.0119	0.04	0.0009	0.09
26	1.0006	47.35	1.0001	0.02	0.0005	0.05
27	1.0000	47.30	0.9990	0.04	0.0010	0.10

Mittel:  $5/0.45 = 0.07$  ‰

<sup>1</sup> TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chemie, 2. Bd., 4. Aufl., S. 464.

Der mittlere Fehler beträgt bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung 0.06%, mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganatlösung 0.07%; die größte Abweichung 0.16%. Der mittlere Fehler bei Verwendung von  $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganatlösung ist etwas größer, weil mit ihr der Farbumschlag nicht ganz so prägnant ist, wie mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.

Man wird hieraus entnehmen dürfen, daß die DE HAËN'sche Methode recht genau ist, daß jedenfalls von einem Fehler von 1—3% nicht die Rede sein kann, sofern sie nur richtig ausgeführt wird.

Bei Betrachtung der Resultate muß es auffallen, daß die Abweichungen stets nach einer Richtung liegen, indem immer zu wenig titriert wird. Wir vermuten, daß das zum Teil daher kommt, daß selbst das reinste Ferrocyankalium kleine Mengen Ferricyan-  
kalium enthält.

Versuch Nr. 28. 2 g unseres Ferrocyankaliums wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{aq}$  in 25 ccm Wasser versetzt. Dazu wurden 3 g KJ und einige Kubikzentimeter Stärkelösung gegeben. Es trat eine schwache Blaufärbung ein, zu deren Verschwinden 0.03—0.04 ccm Thiosulfatlösung (0.049757-n.) gebraucht wurden (s. Seite 435). Sehr genau läßt sich das freilich nicht feststellen.

Bedenkt man aber, daß 0.01 ccm unserer Thiosulfatlösung etwa 0.0002 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  entsprechen, so könnten die nach einer Richtung liegenden Abweichungen in den Ergebnissen der Titration gegen die Einwäge wenigstens zum Teil durch einen geringen Gehalt an Ferricyan-  
kalium eine Erklärung finden.

Die Bestimmung des Ferricyanids nach der Methode von DE HAËN-MOHR erwies sich, wie zu erwarten, ebenfalls von großer Genauigkeit.

Versuch Nr. 29. 3.9997 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  in 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, mit Ferrosulfat reduziert und nach dem Erhitzen auf 500 ccm aufgefüllt. Davon gebrauchten 100 ccm 48.60 ccm  $\text{KMnO}_4$  (0.050006-n.), d. i. für 500 ccm 4.0004 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ ; zuviel gegen Einwäge 0.02%.

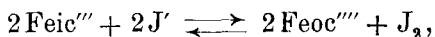
Versuch Nr. 30. 2.2513 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  in gleicher Weise behandelt brauchten pro 100 ccm 27.36 ccm  $\text{KMnO}_4$ , d. i. für 500 ccm 2.2521 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ ; zuviel gegen Einwäge 0.035%.

Man versäume nicht, nach Zusatz der Ferrosulfatlösung sich davon zu überzeugen, daß die Lösung alkalisch ist. Ferner empfiehlt es sich, zuvor die zu benutzende Kalilauge mit dem zu verwendenden

Ferrosulfat zu erhitzen, zu filtrieren und nach Ansäuern des Filtrats zu prüfen, ob Permanganat verbraucht wird.

## II. Titration mit Jod resp. Thiosulfat.

Die Aussicht, sowohl die Ferrocyanwasserstoffsäure als auch die Ferricyanwasserstoffsäure jodometrisch bestimmen zu können, beruht darauf, daß man das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion

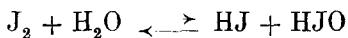


je nachdem man die Zusammensetzung der Lösung einrichtet, nach Wunsch sehr weitgehend nach links oder nach rechts verlegen kann.

Die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlösung ist unseres Wissens zuerst von RUPP und SCHIEDT<sup>1</sup> empfohlen worden. Sie setzen überschüssige Jodlösung hinzu und titrieren den Überschuß mit Thiosulfat zurück.

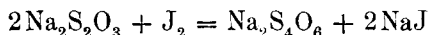
Sie sagen: „Vorteilhafterweise wird man die Titration in allen Fällen in bikarbonatalkalischer Lösung vornehmen, da hier der Prozeß am raschesten verläuft. Man bemesse den Bikarbonatzusatz nicht zu hoch und nehme die Rücktitration nach 15—20 Minuten vor, da nach Verlauf mehrerer Stunden zu hohe Resultate gefunden werden. Diese sind wohl eher die Folge einer Kohlensäureabspaltung aus dem Bikarbonat, als eine Weiterzersetzung des Ferricyanids. Es ist deshalb auch darauf zu achten, daß das Oxydationsgemisch in Ruhe belassen und nicht geschüttelt wird.“

Seit einer nach der R. u. SCH.schen erschienenen Arbeit von FOERSTER und GYR<sup>2</sup> ist von vornherein klar, daß die jodometrische Bestimmung nach dieser Vorschrift ausgeführt keine exakten Resultate geben kann, da es grundsätzlich falsch ist, Jod in bikarbonatalkalischer Lösung mit Thiosulfat zu titrieren. Denn hier geht das Jod z. T. in unterjodige Säure über, indem sich ein Gleichgewicht nach

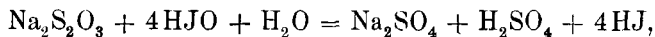


einstellt.

Da nun nur das Jod' nach



reagiert, die unterjodige Säure aber nach



<sup>1</sup> Ber. 35 (1902), 2430.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochemie 9 (1903), 1.

so wird man bei der Titration einer gegebenen Menge Jod bei Gegenwart von Bikarbonat stets weniger Thiosulfat gebrauchen als bei Abwesenheit, d. h. in neutraler oder schwefelsaurer Lösung. RUPP und SCHIEDT geben zwar an, „man bemesse den Bikarbonatzusatz nicht zu hoch“, aber die Tabelle 5 zeigt, daß in Bikarbonatlösungen, welche nur Zehntel, ja nur Hundertstel Prozente davon enthalten, sehr beträchtliche Unterschiede im Thiosulfatverbrauch im Vergleiche zu neutralen Lösungen die Folge sind.

Tabelle 5.

Einfluß der Konzentration von  $\text{NaHCO}_3$  auf den Thiosulfatverbrauch einer Jodlösung (ca.  $\frac{1}{20}$  norm.) Die Titration geschah ohne Stärkelösung sofort nach Einmessen der Jodlösung ins Titriergefäß.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung				Verbrauch an Thiosulfat ccm
	$\text{H}_2\text{O}$ ccm	Jodlösung ccm	$\text{NaHCO}_3$ g	d. i. %	
31	25	20	0	0	17.11
32	25	20	0	0	17.11
33	25	20	0.025	0.06	17.00
34	25	20	0.05	0.11	16.81
35	25	20	0.25	0.6	16.00

Einen weiteren Fehler verursacht die Gegenwart des Bikarbonats bei der Titration des Jods, weil sich letzteres in Jodsäure umwandeln kann. Diese Jodatbildung tritt allerdings meßbar erst nach längerer Zeit ein. Wenn man zunächst das Jod bis zu seinem Verschwinden in bikarbonathaltiger Lösung titriert hat und nunmehr mit Schwefelsäure ansäuert, so zeigt eine dabei erneut auftretende Jodfärbung das Vorhandensein des Jodats an, das man mit Thiosulfat bestimmen kann.<sup>1</sup>

Bei dem Verfahren von RUPP und SCHIEDT erstreckt sich freilich der durch die Gegenwart von Bikarbonat bei der Titration mit Thiosulfat auftretende Fehler nur auf das im Überschufs zugesetzte Jod. Er wird also um so kleiner sein, je geringer dieser Überschufs gewählt wurde. Daher ist auch die Bemerkung von BOLLENBACH<sup>2</sup> zu verstehen, daß die Methode von R. u. SCH. nur dann gute Resultate gibt, wenn man die Konzentration des Ferrocyanalkaliums einigermaßen kennt, weil man eben nur dann den Überschufs von Jod möglichst klein machen kann.

<sup>1</sup> FOERSTER und GYR l. c.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 687.



Tabelle 6.

Einfluß der Zeit und Bikarbonatkonzentration auf die Umwandlung des Jods in Jodat.

Zusammensetzung der Lösung: 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 25 ccm Jodlösung ca.  $\frac{1}{20}$ -norm.  
0.1 g  $\text{NaHCO}_3$ , d. i. 0.2 %

in verschlossenen Flaschen stehen gelassen.

Vers. Nr.	Zeit nach d. Zusatz d. Bikarbonats zur Jodlsg.	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Verbrauch nach dem Ansäuern also Jodat	Verbrauch an Thiosulfat für 25 ccm Jodlösung in Bikarbonat ccm
36	24 Min.	21.17	0	21.52
37	50 „	21.20	0	
38	12 Std.	21.24	0	
39	36 „	21.25	0	

Zusammensetzung der Lösung stets: 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$

5 ccm Jodlösung ca.  $\frac{1}{20}$ -norm.

0.25 g  $\text{NaHCO}_3$  d. i. 0.8 %

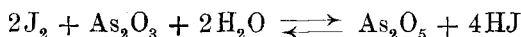
Vers. Nr.	Zeit nach d. Zusatz d. Bikarbonats zur Jodlsg.	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Verbrauch nach dem Ansäuern also Jodat	Verbrauch an Thiosulfat für 25 ccm Jodlösung in Bikarbonat ccm
40	12 Std.	3.05	0.35	4.10
41	17 „	3.04	0.42	
42	36 „	3.03	0.65	

Nun haben aber R. u. SCH. zu 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -molarer Ferrocyanalkiumlösung stets 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung gesetzt, also einen Überschufs von 10 ccm Jodlösung. Dafs sie trotzdem exakte Resultate erhalten haben, ist vielleicht dem Zufall zu verdanken, dafs sich zwei Fehler kompensierten, indem die Oxydation des Ferrocyanalkiums nicht ganz zu Ende ging, dafür aber wegen der unterjodigen Säure zur Rücktitration zu wenig Thiosulfat, also zu viel Jod, gebraucht wurde. Denn der von ihnen angewendete Bikarbonatzusatz kann nicht so klein gewesen sein, dafs der dadurch bedingte Fehler praktisch in Wegfall kam, da nach 12stündigem Stehen der Jodverbrauch sich um 3—4 % vermehrt hatte. Diese nach längerem Stehen beobachteten Resultate kommen nicht, wie sie vermuten, von einer Kohlensäureabspaltung aus dem Bikarbonat, sondern sind eben die Folge einer Umwandlung des Jods in Jodat. Da nun nach unserer Tabelle 6 eine solche Umwandlung in 0.2 %  $\text{NaHCO}_3$ -haltigen Jodlösungen selbst nach 36stündigem Stehen nicht

eintritt, sondern erst in stärker bikarbonathaltigen, so folgt, daß R. u. SCH. mit letzterer gearbeitet haben müssen.

Will man also, um die Reaktion zwischen Jod und Ferrocyan-  
kalium zu beschleunigen oder aus einem anderen Grunde bei Gegen-  
wart von Bikarbonat titrieren, so muß man das überschüssige Jod  
mit arseniger Säure zurücktitrieren, um nur das durch Ferro-  
cyankalium reduzierte Jod zu finden. Denn hier findet eine ein-  
deutige Oxydation zu Arsensäure statt. Man hat aber dabei fol-  
gende Punkte zu beachten:

1. Das Bikarbonat darf eine bestimmte Mindestkonzentration  
nicht unterschreiten, damit das umkehrbare Gleichgewicht



praktisch vollständig nach rechts verlegt wird.

Die folgende Tabelle 7 zeigt, daß ein und dieselbe Anzahl  
Kubikzentimeter Jodlösung erst von einer Konzentration des Bi-  
karbonats von 0.3% aufwärts dieselbe Menge  $\text{As}_2\text{O}_3$  gebraucht.

Tabelle 7.

Titration einer ca.  $\frac{1}{40}$ -norm. Jodlösung mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  sofort.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der Lösung			Verbrauch an $\text{As}_2\text{O}_3$ ccm
	Jodlösung ccm	$\text{NaHCO}_3$ g	$\text{NaHCO}_3$ d. i. %	
43	50	0.05	0.1	29.95
44	50	0.05	0.1	28.80
45	50	0.10	0.2	26.70
46	50	0.15	0.3	26.54
47	50	0.25	0.5	26.54
48	50	1.25	2.5	26.55
49	50	gesättigt	—	26.53

2. Wenn das überschüssige Jod nicht sofort zurücktitriert  
werden kann, so darf man hinwiederum eine gewisse Konzentration  
oder eine gewisse Reaktionsdauer nicht überschreiten, weil wie eben  
gezeigt, sonst Jodatbildung eintritt. Die folgende Tabelle 8 lehrt,  
daß dies selbst in sehr konzentrierten Bikarbonatlösungen, wenn  
man nur eine Stunde wartet, nicht zu befürchten ist.

Läßt man also Jodlösung auf Ferrocyanidlösung bei Gegenwart  
von mehr als 0.3%  $\text{NaHCO}_3$  nur 1 Stunde einwirken, so wird man  
mit arseniger Säure das Jod einwandfrei zurücktitrieren, d. h. man  
wird lediglich das Jod finden, welches durch die Ferrocyanionen ver-

Tabelle 8.

Vers. Nr.	Gemischt wurden		NaHCO <sub>3</sub> d. i. ‰	Verbrauch an As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ccm	
	Jodlösung ca. 1/30-n., ccm	NaHCO <sub>3</sub> g		nach 1 Std.	sofort
50	35	0.2	0.57	26.50	26.48
51	35	0.5	1.43	26.50	
52	35	1.0	2.86	26.48	
53	35	2.0	5.71	26.50	
54	35	3.0	8.75	26.48	

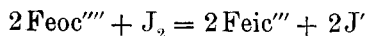
braucht wurde. Wir haben nun zunächst untersucht, ob dasselbe von der Konzentration des Bikarbonats abhängt. (Tab. 9.)

Tabelle 9.

Lösung von Ferrocyankalium ca. 1/10-molar.  
Lösung von Jod und arseniger Säure, welche genau äquivalent  
ca. 1/20-norm. waren.

Vers. Nr.	Gemischt wurden			NaHCO <sub>3</sub> d. i. ‰	Nach 1 stünd. Steh. zur Rücktitration d. J verbr. ccm As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Also v. 10 ccm K <sub>4</sub> Feoc-Lösg. verbr. ccm Jodlösung
	K <sub>4</sub> Feoc- lösung	Jod- lösung	NaHCO <sub>3</sub> g			
55	10	25	0.2	0.57	5.05	19.95
56	10	25	0.2	0.57	5.06	19.94
57	10	25	0.5	1.43	5.00	20.00
58	10	25	0.5	1.43	5.04	19.96
59	10	25	1.0	2.86	5.08	19.92
60	10	25	2.0	5.71	5.11	19.89
61	10	25	3.0	8.57	5.20	19.80
62	10	25	3.0	8.57	5.25	19.75

Nach diesen Daten verläuft also die Reaktion



mit steigendem Bikarbonat etwas weniger weit. Der Unterschied zwischen einem Zusatz von 0.57 und 3‰ scheint dem Verbrauch an Kubikzentimeter Jodlösung nach gering, beträgt aber immerhin 1‰.

Wurden 10 ccm der Ferrocyankaliumlösung ohne Bikarbonat mit 25 ccm Jodlösung versetzt, 1 Stunde stehen gelassen und dann kurz vor der Titration mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5‰ NaHCO<sub>3</sub> zugegeben, so ergab sich ein Jodverbrauch von 20.0 ccm. Es scheint mithin die Reaktion in neutraler Lösung eben so weit zu gehen, wie in schwach bikarbonathaltiger. Dies zeigt in der Tat die folgende Tabelle. Bei den dort zusammengestellten Versuchen wurde die bikarbonatfreie

Ferrocyankaliumlösung mit überschüssigem Jod versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Thiosulfatlösung war der eben benutzten arsenigen Säurelösung äquivalent.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Gemischt wurden ohne Bikarbonat		Nach 1 stünd. Steh. zur Rücktitration verbraucht ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Von 100 ccm Ferro- cyankaliumlösg. ver- braucht ccm Jodlösung
	Ferrocyan- kaliumlösg. ccm	Jodlösg. ccm		
63	10	25	4.97	20.03
64	10	25	4.97	20.03
65	10	25	4.94	20.06

Es war noch zu untersuchen, ob der Verbrauch an Jodlösung dem Gehalt an Ferrocyanwasserstoffsäure genau entspricht. Zu dem Ende wurden genau abgewogene Mengen reinsten  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Stöpselflaschen mit 50 ccm Jodlösung (ca.  $\frac{1}{20}$ -norm.) und wechselnden Mengen Wasser zusammengebracht, 1 Stunde stehen gelassen und dann mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Thiosulfatlösung war gegen die früher benutzte Permanganatlösung gestellt, die Jodlösung gegen Thiosulfat. In der folgenden Tabelle ist der Verbrauch an Jod in Kubikzentimeter einer genau  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung angegeben, welche sich unter Berücksichtigung des Titors der Jod-Thiosulfat- und Permanganatlösung ergeben.

Tabelle 11.

Jodlösung = 0.049052-norm.  
Thiosulfatlösung = 0.049757-norm.

Vers. Nr.	Abgewog. $\text{K}_4\text{Feoc.}$ $3\text{H}_2\text{O}$ , g	Gelöst in ccm $\text{H}_2\text{O}$	Zurücktitriert mit ccm Thiosulfat	Verbr. an $\frac{1}{20}$ -n. Jodlösg.	Entspricht $\text{K}_4\text{Feoc.}$ $3\text{H}_2\text{O}$ , g	Zu wenig gefunden $\text{K}_4\text{Feoc.}$ $3\text{H}_2\text{O}$ , g	d. i. %
66	1.0000	200	2.85	23.11	0.9761	0.0239	2.39
67	1.0000	300	2.60	23.23	0.9811	0.0189	1.89
68	0.9971	200	3.21	22.93	0.9685	0.0286	2.87
69	1.0055	400	2.36	23.52	0.9934	0.0121	1.20
70	0.9787	100	3.95	22.56	0.9528	0.0259	2.65
71	0.9672	100	4.43	22.32	0.9427	0.0245	2.53
72	0.9688	400	3.95	22.56	0.9528	0.0160	1.65

Die Resultate sind also wenig erfreulich; sie werden auch nicht besser, wenn man einen größeren Überschufs von Jodlösung zusetzt.

Das lehrt die folgende Tabelle 12. Diese zeigt auch noch anschaulicher, daß der Fehler geringer wird, wenn man in verdünnter Lösung titriert.

Tabelle 12.

25 ccm einer Ferrocyankaliumlösung wurden mit 50 ccm Jodlösung versetzt, mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt und nach einer Stunde mit Thiosulfat das überschüssige Jod zurücktitriert. Die Ferrocyankaliumlösung war gegen Permanganat gestellt, ebenso Thiosulfat und Jodlösung.

Jodlösung = 0.049512 n.

Thiosulfat = 0.049757 n.

Arsenige Säure = 0.050230 n.

Vers. Nr.	Verdünnt mit H <sub>2</sub> O ccm	Zur Rücktitration Thiosulfat ccm	Verbr. $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ccm	Sollten verbr. werden Jodlösg. ccm	Zu wenig gebraucht $\frac{0}{10}$
73	0	12.60	18.49	18.85	1.91
74	100	12.52	18.52	18.85	1.75
75	200	12.44	18.56	18.85	1.53
76	500	12.37	18.60	18.85	1.33

Auch die Titration mit arseniger Säure bei Gegenwart von Bikarbonat gab keine exakten Resultate. Dieselbe Lösung von Ferrocyankalium mit 50 ccm jener Jodlösung und 2% NaHCO<sub>3</sub> versetzt, brauchte zur Rücktitration des überschüssigen Jods nach 1 Stunde 12.30 ccm As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, entsprechend einem Verbrauch von  $\frac{1}{10}$ -norm. Jod = 18.58 ccm gegen 18.85, wie verlangt; d. i. zu wenig 1.43%. Als das Bikarbonat erst kurz vor der Titration mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugegeben wurde, wurden 1.53% zu wenig gefunden.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlösung, selbst wenn man die von RUPP und SCHIEDT begangenen Fehler bei der Rücktitration des unverbrauchten Jods vermeidet, ungenaue Resultate gibt. Sie reicht nicht im entferntesten an die Methode von DE HAËN heran, welche RUPP und SCHIEDT mit ihr zu verbessern suchten. Es ist hierbei noch darauf hinzuweisen, daß der Farbumschlag bei der Rücktitration des unverbrauchten Jods mit Thiosulfat oder arseniger Säure gerade kein sehr prägnanter ist. Man beobachtet zwar einen ziemlich scharfen Übergang der Jodstärke von grünlichblau (grünlich durch das Gelb des Ferricyanids) in ein schmutziges rötlichblau. Aber man ist nicht sicher, ob man diesen Übergang oder den bei weiterem Thiosulfatzusatz eintretenden in reingelb als den Endpunkt der Titration betrachten soll.

Dafs in essigsaurer Lösung die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlösung nicht genau ist — wenigstens in der Kälte — geben schon R. u. SCH. an. Wir haben untersucht, ob durch einen Zusatz von Kaliumacetat zur Essigsäure und durch die damit bewirkte Zurückdrängung der Wasserstoffionenkonzentration die Resultate besser werden. Tabelle 14 zeigt, dafs dies zwar der Fall ist, dafs aber auch auf diesem Wege eine genaue Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure nicht möglich ist.

Tabelle 13.

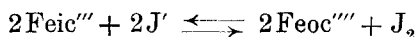
Jodlösung ca.  $\frac{1}{20}$ -n. Rücktitration mit Thiosulfat nach 1 stündigem Stehen in verschlossener Flasche.

Vers. Nr.	Gemischt wurden				Verbrauch an Jod- lösung	Es hätte ver- braucht werden sollen
	K <sub>4</sub> Feoc- Lösg. ccm	Jodlsg. ccm	2-n. Essigs. ccm	KCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> g		
77	10	25	2	0	19.70	} 20.23
78	10	25	5	0	19.40	
79	10	25	2	1	19.85	
80	10	25	5	2	19.85	
81	10	25	5	3	19.85	

RUPP<sup>1</sup> empfahl später nur noch das Arbeiten mit Kaliumnatriumtartrat. Aber auch hiermit — und das ist nach den obigen Resultaten fast selbstverständlich — konnten wir nur schlechte Resultate erhalten. Z. B. 0.9592 g K<sub>4</sub>Feoc.3H<sub>2</sub>O in 40 ccm H<sub>2</sub>O gelöst + 2 g Kaliumnatriumtartrat + 50 ccm Jodlösung (0.049512-n.) brauchten nach 1 Stunde für das unvernutzte Jod 5.33 ccm Thiosulfat (0.049757-n.), entsprechend 0.9335 g K<sub>4</sub>Feoc.3H<sub>2</sub>O, also zu wenig 2.78%.

Die jodometrische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure beruht auf der Titration des durch dieselbe aus Jodwasserstoffsäure ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

In der einfachen, von LENSSEN<sup>2</sup> angegebenen Form wird sie als ungenau bezeichnet, weil die Reaktion



unter solchen Umständen nicht vollständig von links nach rechts verläuft. Um dieses zu erreichen, setzt MOHR<sup>3</sup> ein Zinksalz zu,

<sup>1</sup> RUPP, *Chemiker Ztg.* 1909, 3.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann. d. Chem.* 91, 240.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann. d. Chem.* 105, 60. Siehe: Lehrbuch der Mafsanalyse, 2, S. 120, s. a. BECKURTS, Die Methoden der Mafsanalyse 1910, I, S. 349.

welches die  $\text{Feoc}'''$ -Ionen als schwerlösliches Zinkferrocyanid entfernen. Die Vorschrift ist folgende:

Man löst die abgewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser und gibt Jodkalium in Substanz hinzu. Man versetzt nun mit Salzsäure, bis diese entschieden vorwaltend ist und mit einem Überschufs einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kalt gesättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium so weit ab, dafs ein mäßiger Überschufs von letzterem Salze vorhanden ist und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück. In BECKURTS neuestem Lehrbuch<sup>1</sup> ist hierzu bemerkt: „Der Zusatz von Natriumbikarbonat über die Neutralisation hinaus ist unnötig.“

Nach dem, was wir auf Seite 424 über die Einwirkung von Jod auf Bikarbonat resp. über die der dabei entstandenen unterjodigen Säure auf Thiosulfat gesagt haben, ist ein Überschufs an Bikarbonat nicht nur nicht überflüssig, sondern falsch. Dies zeigen die folgenden Daten:

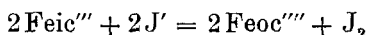
Tabelle 14.

Die in der zweiten Rubrik aufgeführten Mengen Ferricyankalium wurden stets in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 3 g KJ, 2 ccm verd.  $\text{HCl}$  (1 : 5) und 10 ccm Zinksulfatlösung (= 1.5 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Nach 10 Minuten wurden dann die in der dritten Rubrik angegebenen Mengen  $\text{NaHCO}_3$  hinzugefügt und mit Thiosulfat (0.049757-n.) und Stärke titriert.

Vers. Nr.	Abgewogen $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})$ g	Angewendet $\text{NaHCO}_3$ g	Verbrauch an Thios. ccm	Entspricht $\text{K}_3\text{Feic}$ g	Zu wenig gegen Einwage %
82	0.7831	8	44.67	0.7315	6.59
83	0.7970	6	46.95	0.7688	3.55
84	0.7808	4	47.05	0.7704	1.33
85	0.7117	3	43.17	0.7069	0.67

Einen Überschufs an Bikarbonat zu vermeiden, resp. die Lösung gerade zu neutralisieren, dürfte, da sie durch Jod gefärbt ist, kaum möglich sein.

Es ist nun nicht recht einzusehen, warum MOHR überhaupt die Lösung sauer macht, denn die Reaktion



ist eine solche, die keine Säure verbraucht. Freilich wird das Gleichgewicht dieser Reaktion, wie wir auch weiter unten zeigen

Siehe Anmerk. 3, S. 431.

werden, durch Säure nach rechts verlegt; aber das besorgt ja hier schon das Zinksulfat. Man bekommt denn auch sehr genaue Resultate, wenn man die neutrale Lösung von Ferricyankalium einfach mit Jodkalium und überschüssigem Zinksulfat versetzt und sofort titriert.

Vers. Nr. 86. 0.6622 g  $K_3Feic$  gelöst in 50 ccm  $H_2O + 3 g KJ + 10 ccm$  Zinksulfatlösung ( $1.5 g ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) brauchten 40.46 ccm Thiosulfat (0.049757-n.), d. i. 0.6625 g  $K_3Feic$ , zuviel gegen Einwage 0.045 %.

Versuch Nr. 87. 0.7979 g  $K_3Feic$  in derselben Weise titriert brauchten 48.72 ccm Thiosulfat, d. i. 0.7978 g  $K_3Feic$ , zu wenig gegen Einwage 0.012 %.

Weniger gefährlich, also in bikarbonatalkalischer Lösung ist es, in schwefelsaurer zu titrieren. Hier fallen die Resultate regelmäßig etwas zu hoch aus, aber selbst in sehr stark saurer Lösung sind die Fehler nicht bedeutend.

Tabelle 15.

Die abgewogenen Mengen  $K_3Feic$  wurden stets in 25 ccm  $H_2O$  gelöst, mit 3 g KJ und den in der dritten Rubrik verzeichneten Mengen verd. Schwefelsäure (2-n.) und mit 10 ccm Zinksulfatlösung ( $= 1.5 g ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) versetzt.

Vers. Nr.	Abgewog. $K_3Feic$ g	$H_2SO_4$ ccm	Titriert nach	Verbrauch an Thiosulfat (0.049757-n.)	Entspricht $K_3Feic$ g	D. i. zuviel geg. Einwage %
88	0.7823	25	$\frac{1}{2}$ Stde.	47.85	0.7835	0.15
89	0.7033	10	$\frac{1}{2}$ „	43.00	0.7041	0.11
90	0.7588	30	sofort	46.46	0.7608	0.26
91	0.7859	10	„	48.08	0.7873	0.18
92	0.7793	2	„	47.60	0.7794	0.013
93	0.7924	2	„	48.40	0.7925	0.013

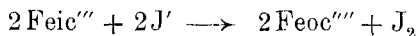
Bei der Titration in saurer Lösung tritt einige Zeit nach deren Beendigung wieder die Färbung der Jodstärke auf; sie kehrt auch immer wieder, wenn man sie mit Thiosulfat beseitigt, selbst wenn man in verschlossenen Gefäßen mit übergeschichteter Kohlensäure arbeitet; bei der Titration in neutraler Lösung nicht.

Nach diesen Resultaten ist es also am vorteilhaftesten, die MOHRsche Methode in neutraler Lösung anzuwenden. Liegt eine saure Lösung eines Ferricyanids vor oder die freie Säure selbst, so neutralisiert man dieselbe zunächst mit Natronlauge und einem Tropfen Phenolphthalein, setzt dann ein oder zwei Tropfen verdünnte  $H_2SO_4$  hinzu, bis die Lösung eben sauer ist und gibt nun Jodkalium



und Zinksulfat hinzu, um dann nach dem Umschütteln sofort mit Thiosulfat zu titrieren. Alkalische Lösungen von Ferricyankalium müssen natürlich vor der Titration neutralisiert resp. schwach sauer gemacht werden.

Lediglich um zu sehen, wie weit die Reaktion



durch Säure und J' allein geführt werden kann, haben wir noch eine Reihe von Versuchen angestellt. Hierzu dienten folgende Lösungen:

Ferricyankalium ca. 0.1-mol.,  
Schwefelsäure „ 2-norm.,  
Thiosulfat „ 0.15-norm.

Tabelle 16.

Je 25 ccm der Ferricyankaliumlösung wurden in Stöpselflaschen mit wechselnden Mengen KJ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O versetzt, so daß das Gesamtvolumen stets 50 ccm betrug. Die über der Flüssigkeit befindliche Luft wurde durch Kohlensäure verdrängt, und das Gefäß danach verschlossen stehen gelassen. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärke titriert, wieder mit Kohlensäure gefüllt und geschlossen usw. Wenn nach 10 Minuten keine Bläuung mehr eintrat, wurde die Titration als beendet angesehen, sonst nach bestimmter Zeit wieder titriert.

Vers. Nr.	KJ g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	H <sub>2</sub> O ccm	Zum Titrieren des ausgeschiedenen Jods gebraucht ccm Thiosulfat nach Stunden								
				<sup>1</sup> / <sub>4</sub>	<sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1	3	5	24	48	72	Sa
94	3	5	20	11.20	5.42	1.90	6.65	1.85	1.70	1.45	0.30	30.47
95	3	10	15	17.17	5.70	1.80	4.42	0.78	0.30	0.20	—	30.37
96	3	15	10	24.20	3.17	1.00	1.80	0.25	—	—	—	30.42
97	3	20	5	29.38	0.60	0.23	0.20	—	—	—	—	30.41
98	3	25	0	30.39	—	—	—	—	—	—	—	30.39
99	1	15	10	11.65	7.00	3.50	5.42	1.38	0.65	0.50	0.20	30.50
100	2	15	10	20.06	5.20	2.00	1.63	0.32	1.20	—	—	30.41
101	5	15	10	29.21	0.90	0.31	—	—	—	—	—	30.42

Aus der Tabelle 16 geht hervor, daß in allen Fällen, wenn auch in verschiedenen Zeiten eine angenähert konstante Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Am schnellsten verläuft die Reaktion unter den Bedingungen des Versuchs 98, aber die folgende Tab. 17 zeigt, daß das ausgeschiedene Jod nicht dem wahren Gehalt an Ferricyankalium entspricht.

Daß die Reaktion noch nicht zu Ende ist, erkennt man daran, daß wenn nach beendeter Titration Zinksulfat zugegeben wird, die Lösung sofort wieder blau wird.

Tabelle 17.

Abgewogene Mengen Ferricyankalium wurden in 25 ccm Wasser gelöst, dann 3 g KJ und 25 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben und  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Kohlensäure in verschlossener Flasche stehen gelassen. Danach wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (0.049757-n.) und Stärke titriert.

Vers. Nr.	Abgewogen $\text{K}_3\text{Feic}$ , g	Verbrauch an Thio-sulfat, ccm	Entspricht $\text{K}_3\text{Feic}$ , g	Zu wenig gegen Einwage, ‰
102	0.7648	46.30	0.7582	0.86
103	0.8063	48.79	0.7989	0.92
104	0.7269	44.06	0.7215	0.75

Versuch Nr. 105. 0.7609 g  $\text{K}_3\text{Feic}$  in derselben Weise behandelt brauchten 46.13 ccm Thiosulfat = 0.7554 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ , zu wenig 0.72 ‰; nach Zusatz von 1.5 g  $\text{ZnSO}_4$  weitere 0.37 ccm, also in Sa. 46.50, d. i. 0.7614 g  $\text{K}_3\text{Feic}$ , zuviel 0.066 ‰.

Die jodometrische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure unter Zusatz von Zinksulfat ist richtig ausgeführt, eine sehr bequeme und genaue, weit einfacher als die mit Permanganat und dieser unter allen Umständen vorzuziehen, wenn es sich um die Feststellung kleiner Mengen neben größeren von Ferrocyanwasserstoffsäure handelt. In solchem Falle ist die Permanganatmethode nicht zuverlässig, da sie eine Differenzmethode ist.

10 ccm einer Ferricyankaliumlösung, welche  $\frac{1}{10}$  mg  $\text{K}_3\text{Feic}$  enthielten, wurden durch Zusatz von Zinksulfat, Jodkalium und Stärkelösung noch deutlich blau gefärbt. Wir konnten mit dieser sehr empfindlichen Reaktion nachweisen, daß fast alle Ferrocyankaliumlösungen Ferricyankalium enthielten. Hiermit erklärt sich denn auch die Tatsache, daß die mit Ferrosulfat reduzierten verdünnten Lösungen der Ferricyanwasserstoffsäure nahezu farblos,<sup>1</sup> während gleich konzentrierte Lösungen, die man sich durch Lösen von Ferrocyankalium herstellt, gewöhnlich viel stärker gefärbt sind. Die wässrige Lösung des von uns benutzten, aufs sorgfältigste gereinigten Ferrocyankaliums war in verdünnten Lösungen (1 : 50) nahezu farblos, erst in konzentrierten Lösungen stärker gelb gefärbt. Obgleich die färbende Kraft des Ferricyankaliums eine sehr bedeutende ist, indem Lösungen, in denen es vermittlels der oben angeführten Reaktion nicht mehr nachweisbar ist, noch gefärbt erscheinen, so scheint doch die Farbe der konzentrierten Lösungen unseres reinen Ferrocyankaliums nicht allein dem festgestellten

<sup>1</sup> Sie zeigen auch die eben besprochene Reaktion auf Ferricyanion nicht.

(s. S. 423) geringen Gehalt an Ferricyanid zuzuschreiben zu sein; denn beim längeren Schütteln mit Natriumamalgam wurden sie zwar heller, aber blieben doch noch deutlich gelb. Jedenfalls darf man hiernach behaupten, daß die Farbe des Ferrocyankaliums sehr schwach ist, daß die Ferrocyanionen wahrscheinlich farblos sind.

### III. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat nach DE HAËN gibt genaue Resultate, wenn sie wie folgt ausgeführt wird:

Man löst ca. 1 g des Ferrocyanids in einem Glaskolben in 150—200 ccm Wasser oder verdünnt eine vorliegende Lösung entsprechend und gibt 20 ccm Schwefelsäure (1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) hinzu und titriert mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganatlösung bis zum Farbumschlag gelbgrün in gelbrot.

2. Ebenso genau ist die Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure mit Permanganat nach der Reduktion mit Ferrosulfat.

3. Die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure nach RUPP und SCHIEDT durch Versetzen mit überschüssiger Jodlösung und Rücktitration des überschüssigen Jods mit Thiosulfat in bikarbonatalkalischer Lösung ist prinzipiell falsch, da man in bikarbonatalkalischer Lösung Jod nicht mit Thiosulfat titrieren kann.

In neutraler Lösung findet man 1—2% zu niedrige Werte.

4. Die Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure nach MOHR gibt genaue Resultate, wenn sie in folgender Weise ausgeführt wird:

Man löst ca. 0.7 g des Ferricyanids in ca. 50 ccm Wasser, gibt 3 g Jodkalium und 1.5 g eisenfreies Zinksulfat hinzu und titriert sofort nach dem Umschütteln mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfatlösung und Stärke das Jod. Liegt eine saure Lösung eines Ferricyanids vor, so wird dieselbe zweckmäßig zunächst neutralisiert, dasselbe muß mit alkalischen Lösungen geschehen. In bikarbonatalkalischer Lösung — nach der ursprünglichen MOHRschen Vorschrift — zu titrieren, ist hier ebenfalls prinzipiell falsch.

*Stuttgart, Institut für technische Chemie und Elektrochemie der Kgl. Technischen Hochschule, 18. Juni 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1910.

---