Über neue jodometrische Methoden, die auf der Bildung und Messung von Jodecyanid beruhen. I.

VON RUDOLF LANG.

I. Allgemeines.

Nach E. v. MEYER¹⁾ führt die Einwirkung von Jod auf Cyanwasserstoff in wäßriger Lösung zu dem Gleichgewicht

Eigene Versuche überzeugten mich, daß Jod in mineralsaurer Lösung bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff und starken Oxydationsmitteln wie Nitrit, Permanganat, Bromat, Jodat und Perjodat, quantitativ in Jodecyanid übergeht. Dies ist einfach zu erklären. Denn das nach (1) gebildete Jodid reagiert in Gegenwart von oxydierenden Stoffen nach

weiter, während demzufolge die Reaktion (1) von links nach rechts fortschreitet. Es werden daher beide Vorgänge, von denen jeder die Folgereaktion des anderen ist, solange verlaufen, bis schließlich das gesamte Jod zu Jodecyanid oxydiert ist. Durch Summation von (1) und (2) ergibt sich dementsprechend das Schema

wonach die Oxydation von Jod zu Jodecyanid erfolgt. Selbstverständlich läßt sich auch Jodid nach

zu Jodecyanid oxydieren.

Man kann nun diese Reaktionen maßanalytisch zur Bestimmung von Jod und Jodid verwerten. Denn die Entladung von Jodion erfolgt in mineralsaurer Lösung durch Jodat oder Permanganat sehr rasch und der Endpunkt der Oxydation läßt sich in Gegenwart von Cyanwasserstoff mit aller Schärfe an dem Verschwinden der Jod-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 36 (1887), 292.

stärkereaktion erkennen. Daß hier Stärke als Indikator verwendbar ist, zeigt eine Betrachtung der Konstante des Gleichgewichtes (1), die von L. Kováč¹⁾ zu $\frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{J}_2]}{[\text{JCN}] \cdot [\text{H}'] \cdot [\text{J}]} = 1,37$ in saurer Lösung ermittelt wurde. Gegen Ende der Oxydation haben $[\text{HCN}]$, $[\text{JCN}]$ und $[\text{H}']$ endliche Werte. Ist daher $[\text{J}']$ sehr klein oder null geworden, so gilt dies auch von $[\text{J}_2]$ und umgekehrt. Mit dem Ende der Oxydation verschwinden daher gleichzeitig $[\text{J}_2]$ und $[\text{J}']$ und die Bedingungen für das Bestehen der Jodstärkereaktion hören auf. Jodcyanid allein färbt Stärke nicht. Hier und da wird in der Literatur zwar das Gegenteil behauptet, aber zu Unrecht. Denn es ist eben neben Jodcyanid die Anwesenheit mindestens einer Spur Jodid erforderlich, damit die Jodstärkereaktion auftreten kann.²⁾

Die Messung des Jods oder Jodids kann man nun in doppelter Art durchführen. Einmal kann man mit dem Oxydationsmittel als Maßflüssigkeit titrieren; dann aber kann das Oxydationsmittel im Überschuß zugesetzt werden. Nach Entfernung des letzteren ist das gebildete Jodcyanid mit Thiosulfat³⁾ gemäß der Gleichung

titrierbar. Schließlich kann man beide Methoden hintereinander anwenden, wobei die eine zur Kontrolle der anderen dienen kann.

In dem besonderen Falle, daß zur Oxydation des Jodids Jodat oder Perjodat verwendet wird, tritt auch das gesamte, den beiden letzteren entstammende Jod zu Ende der Reaktion als Jodcyanid auf. Das allgemeine Schema, nach dem Jodat in den meisten Fällen oxydierend wirkt, ist

Substituiert man hierin für J den Wert aus (3) ($\text{J} = \text{JCN} + \text{H}' - \text{HCN} - ^{(.)}$), so erhält man das allgemeine Schema für die Oxydationswirkung von Jodat in Gegenwart von Cyanwasserstoff:

oder bei Perjodat

Bei (5) findet also eine Reduktion des Jods um 4, bei (6) eine solche

¹⁾ Z. physik. Chem. 80 (1912), 107.

²⁾ Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion in diesem Falle vgl. die Ausführungen S. 337.

³⁾ MEINEKE, Z. anorg. Chem. 2 (1892), 157.

um 6 Oxydationsstufen statt, entsprechend der Tatsache, daß das Jod im Jodat und Perjodat positiv 5- bzw. positiv 7wertig im Jodcyanid dagegen positiv 1 wertig¹⁾ aufzufassen ist. Da diese Reduktion aber stets über freies Jod führt, kann man ganz allgemein mit Jodat oder Perjodat oxydierbare Stoffe bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion titrieren und auch das gebildete Jodcyanid mit Thiosulfat messen. Die Oxydation kann sowohl in salzsaurer als auch schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden. Bedingung für eine direkte Titration mit Jodat ist aber, daß die Folgereaktionen (1) und (2) nicht rascher ablaufen als der eigentliche, primäre Oxydationsvorgang, da dann der Endpunkt der Oxydation nicht durch das Verschwinden der Jodstärkereaktion angezeigt würde; letztere braucht unter Umständen gar nicht aufzutreten. Man kann in solchen Fällen aber stets mit überschüssigem Jodat oxydieren und den Überschuß in einfacher Weise zurücktitrieren, wie in den weiteren Abschnitten gezeigt werden wird.

Jodat wurde schon vor längerer Zeit von ANDREWS²⁾ zu oxydimetrischen Bestimmungen allgemein empfohlen. Seine Methode beruht darauf, daß bei der Oxydation mit Jodat in stark salzsaurer Lösung das gesamte, aus dem Jodat frei werdende, Jod am Ende der Reaktion in Jodmonochlorid übergeführt ist, was man am Verschwinden der Violettfärbung von zugefügtem Chloroform erkennt. ANDREWS arbeitet stets in stark salzsaurer, 12—15% HCl enthaltender Lösung, so daß bei seiner Methode fast ausschließlich die Wirkung des aus dem Jodat mit Salzsäure gebildeten Chlors und Jodmonochlorids zur Geltung kommt. Dagegen benützen die hier beschriebenen Jodatmethoden, bei welchen eine Chlorwasserstoffkonzentration von 3—4% genügt, nebst der intermediären Wirkung des Chlors auch die direkte Oxydationswirkung des Jodats, wie beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung. Die geänderten Arbeitsbedingungen ermöglichen die Anwendbarkeit der neuen Methoden in Fällen, wo ANDREWS' Verfahren versagt, so bei der Bestimmung von Bromid, von Jodid, Bromid und Chlorid nebeneinander³⁾; ferner bei der Bestimmung von arseniger oder antimoniger Säure neben Ferroeisen. Ein Vorteil ist auch die Anwendbarkeit von Stärke als Indikator. Wie schon oben erwähnt, ist das am Ende der Titration mit Jodat gebildete

¹⁾ Vgl. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chemie IV, 2, 276.

²⁾ Z. anorg. Chem. 36 (1903), 76.

³⁾ Über die Bestimmung von Bromid sowie der drei Halogenide nebeneinander wird gesondert berichtet werden.

Jodecyanid ohne weiteres mit Thiosulfat meßbar. Analog wäre das bei ANDREWS' Methode gebildete Jodmonochlorid erst nach Zusatz von Jodkalium titrierbar. Soweit mir bekannt ist, wurde bisher noch nicht versucht, diese Möglichkeit analytisch zu verwerten.

II. Bestimmung von Jod in Jodiden.

Methode A.

Die Lösung des Jodids wird in einem lang- und enghalsigen Kolben¹⁾ mit dem gleichen Volumen, mindestens aber mit 50 ccm 2,5fach normaler Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, 6—8 ccm einer $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanid- und etwas Stärkelösung hinzugefügt und dann 2—3 g Harnstoff eingetragen. Nun wird unter Umschwenken des Kolbens eine $\frac{1}{2}$ mol-Natriumnitritlösung hinzugetropft, bis die anfangs auftretende Blaufärbung wieder verschwunden ist. Nach 10 bis 15 Minuten wird mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert. Die Anwesenheit von Bromiden, Chloriden und Nitraten stört nicht. In Gegenwart von Bromid färbt sich die Lösung gegen Ende der Oxydation infolge der Bildung von Jodbromid rotbraun. Letzteres geht bald in farbloses Jodecyanid über, wenn die Oxydation beendet ist.

Beleganalysen:

16,5988 g reines Kaliumjodid wurden zu 2 l gelöst und von dieser Lösung durch Ablassen aus einer Bürette abgemessene Mengen nach der beschriebenen Methode titriert. Die verwendete Thiosulfatlösung war mit reinem Jod eingestellt.

mit H ₂ SO ₄ angesäuert							
Angewendet ccm KJ	10,05	20,07	25,05	30,12	40,20	45,04	
Verbraucht „ $\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	10,04	20,10	25,06	30,13	40,22	45,02	
Berechnet „ „	10,05	20,07	25,05	30,11	40,19	45,03	

mit HCl angesäuert							
Angewendet ccm KJ	10	20,03	25,01	30,04	} bei jedem Ver- suche waren 0,5 g KBr an- wesend		
Verbraucht „ $\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	10,01	20,05	25,0	30,03			
Berechnet „ „	10	20,03	25,01	30,03			

mit HCl angesäuert							
Angewendet ccm KJ	10,01	20,10	25,04	30,05	} bei jedem Ver- suche waren 0,5 g NH ₄ NO ₃ anwesend		
Verbraucht „ $\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	10,03	20,10	25,05	30,03			
Berechnet „ „	10,01	20,10	25,04	30,04			

Es wurden also durchwegs der Theorie entsprechende Werte erhalten, da die Versuchsfehlergrenze nirgends überschritten wurde.

¹⁾ Bei Anwendung solcher Gefäße wird der Analytiker und seine Umgebung durch den sich entwickelnden Cyanwasserstoff nicht im geringsten belästigt oder gefährdet.

Methode B.

Die Lösung des Jodids wird mit dem gleichen Volumen, mindestens aber mit 50 ccm 2,5fach n-Salzsäure oder 4—5fach n-Schwefelsäure angesäuert, 6—8 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanid- und etwas Stärkelösung hinzugefügt und mit $\frac{1}{40}$ mol.-Kaliumjodatlösung bis zum Verschwinden der anfangs auftretenden Jodstärkereaktion titriert. Zur Kontrolle kann man dann noch das gebildete Jodcyanid mit Thiosulfat titrieren. Die Methode ist in Gegenwart von Bromiden, Chloriden und Nitraten anwendbar.

		Beleganalysen:						mit H_2SO_4	
		mit HCl angesäuert						angesäuert	
Angewendet	ccm KJ	10,12	20,06	25,14	30,07	40,15		25,16	45,16
Verbraucht	„ $\frac{1}{40}$ mol. KJO_3	10,12	20,08	25,16	30,05	40,15		25,15	45,16
Berechnet	„ „	10,12	20,06	25,14	30,06	40,14		25,16	45,15
Verbraucht	„ $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15,20	30,10	37,74	45,12	—		37,75	—
Berechnet	„ „	15,18	30,09	37,71	45,09	60,21		37,74	67,72

		mit HCl			mit H_2SO_4				
		angesäuert			angesäuert				
Angewendet	ccm KJ	10,07	20,11	30,04	25,06	30,10		} bei jedem Ver- suche waren 0,5 g KBr an- wesend	
Verbraucht	„ $\frac{1}{40}$ mol. KJO_3	10,08	20,10	30,03	25,08	30,10			
Berechnet	„ „	10,07	20,11	30,03	25,06	30,09			
Verbraucht	„ $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15,12	30,18	45,07	37,60	45,15			
Berechnet	„ „	15,10	30,16	45,04	37,59	45,13			

		mit HCl			mit H_2SO_4				
		angesäuert			angesäuert				
Angewendet	ccm KJ	10,05	20,08	30,10	25,06	30,05		} bei jedem Ver- suche waren 0,5 g NH_4NO_3 anwesend	
Verbraucht	„ $\frac{1}{40}$ mol. KJO_3	10,06	20,08	30,11	25,06	30,06			
Berechnet	„ „	10,05	20,08	30,09	25,06	30,04			
Verbraucht	„ $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15,09	30,13	45,16	37,60	45,08			
Berechnet	„ „	15,07	30,12	45,13	37,59	45,06			

Bemerkungen:

Wie zu ersehen ist, wurden in allen Fällen genaue Werte erhalten. Die Jodatlösung war gegen die Thiosulfatlösung eingestellt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß 1 Mol KJO_3 aus überschüssigem Kaliumjodid 6 Grammatome Jod frei macht, daß also der Oxydationswert des Jodats in Gegenwart von Cyanwasserstoff $\frac{2}{3}$ des bei der Titerstellung mit Thiosulfat gefundenen beträgt. Bei der Titration des Jodecyanids mit Thiosulfat ist wiederum zu beachten, daß $\frac{1}{3}$ des Jodecyanids dem Jodat entstammt.

Der Endpunkt ist bei der Titration mit Jodat dann am schärfsten, wenn in salzsaurer Lösung gearbeitet wird.¹⁾ Diese katalytische

¹⁾ Infolge der intermediären Bildung von unterjodiger Säure tritt gegen Ende der Reaktion zunächst ein rotvioletter Farbenton auf. Unmittelbar vor Erreichung des Endpunktes muß daher gewartet werden, bis die Farbe der Jodstärke rein blau geworden ist, was nach einigen Sekunden stets der Fall ist.

Wirkung von Chlorionen ist auf die Zwischenreaktion

zurückzuführen. Das naszierende Chlor entladet Jodion rascher als dies durch Jodat geschieht. In schwefelsaurer Lösung muß man gegen Ende der Titration, wenn die Flüssigkeit sich aufzuhellen beginnt, nach Zusatz eines jeden Tropfens 1—2 Minuten warten, da die Entfärbung langsamer erfolgt und man sonst leicht übertitriert. Wird aber der schwefelsauren Lösung Chlorid zugesetzt, so erfolgt der Farbenwechsel mit der gleichen Schärfe wie in chlorwasserstoffsaurer Lösung. Die Schärfe des Endpunktes ist ferner abhängig von der vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration. Durch Versuche wurde festgestellt, daß in chlorwasserstoffsaurer Lösung zu Ende der Titration die Säurekonzentration wenigstens normal, in schwefelsaurer Lösung wenigstens doppeltnormal sein muß, wenn die möglichste Schärfe des Endpunktes erzielt werden soll. Auf eine obere Grenze der Säurekonzentration ist nicht besonders zu achten.

Bei Anwesenheit von Promid färbt sich die Flüssigkeit gegen Ende der Oxydation infolge der Bildung von Jodbromid rotbraun. Bei geringerer Bromidkonzentration geht die rotbraune Farbe nach einigen Sekunden in die blaue der Jodstärke über. Bei größeren Bromidmengen dauert dieser Übergang mehrere Minuten. In einem solchen Falle braucht aber nicht abgewartet zu werden bis der Farbenton rein blau geworden ist, sondern man kann schon beim Eintreten einer violetten Farbennuance weitertitrieren. Der Endpunkt bleibt trotzdem scharf.

Zu einem bemerkenswerten Ergebnis gelangte ich bei der Titration mit Jodat hinsichtlich der Empfindlichkeit der Jodstärke-reaktion. Ursprünglich war ich der Meinung, diese Methode sei nur bei einem kleinen Reaktionsvolumen genau; denn wie bekannt, ist das Eintreten der Jodstärkereaktion an eine gewisse Jodidkonzentration gebunden. Da aber gegen Ende der Titration eben nur noch eine Spur Jodid vorhanden ist, glaubte ich, daß bei einem großen Reaktionsvolumen die Blaufärbung verschwinden müsse, ehe das Ende der Oxydation erreicht worden sei. Versuche zeigten aber, daß dies nicht der Fall ist. So wurden 10 ccm der Jodidlösung mit 8 ccm Cyanid- und etwas Stärkelösung und schließlich mit 600 ccm 2,5fach n-Salzsäure versetzt. Dann wurde mit der Jodatlösung titriert. Der Farbumschlag erfolgte mit aller Schärfe bei dem theoretisch erforderlichen Jodatverbrauch von 10 ccm $\frac{1}{40}$ mol-Jodatlösung. Wieder-

holungen dieses Versuches auch beim Ansäuern mit 600 ccm 5fach n-Schwefelsäure hatten das gleiche Ergebnis. Wurde nun nach beendeter Titration mit Jodat tropfenweise mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung versetzt, so zeigte sich an der Einfallstelle der einzelnen Tropfen Blaufärbung, die aber beim Umschütteln wieder verschwand. Erst nach Zusatz von 6—7 Tropfen zu der salzsauren oder 15—16 Tropfen zu der schwefelsauren Lösung blieb die Blaufärbung nach dem Umschütteln eben sichtbar bestehen. Bei einem Reaktionsvolumen von 100 ccm färbte der erste Tropfen Thiosulfat dauernd blau. Es ist somit klar, daß eine verschiedene Empfindlichkeit für das Eintreten und Verschwinden der Jodstärkereaktion besteht, da offenbar sehr verschiedene Jodidmengen für ihr Zustandekommen und für ihr Fortbestehen nötig sind. Die Titration mit Jodat ist daher auch bei einem großen Reaktionsvolumen genau.

In besonderen Versuchen wurde schließlich noch festgestellt, daß Jodat auch bei stundenlanger Einwirkung auf Stärke weder in salzsaurer noch in schwefelsaurer Lösung oxydierend wirkt.

Methode C.

Die Lösung des Jodids wird mit dem gleichen Volumen mindestens aber mit 50 ccm 2,5fach n-Salzsäure angesäuert, 6—8 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung hinzugefügt und $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung bis zum fast völligen Farbloswerden der sich anfangs bräunenden Flüssigkeit zugeetropt. Dann wird mit Stärkelösung versetzt und bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Das gebildete Jodcyanid kann jetzt wieder mit Thiosulfat titriert werden. Chloride und Nitrate stören nicht, dagegen dürfen Bromide nicht anwesend sein.

Beleganalysen:

Angewendet	ccm	KJ	10,04	20,1	25,08	30,05	40,16	45,12
Verbraucht	„	$\frac{1}{10}$ n-KMnO ₄	10,06	20,13	25,08	30,06	40,13	45,12
„	„	$\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	10,07	20,13	25,09	30,07	40,15	45,14
Berechnet	„	$\frac{1}{10}$ n-KMnO ₄ oder Na ₂ S ₂ O ₃	10,04	20,10	25,08	30,04	40,15	45,11
Angewendet	ccm	KJ	10,06	20,04	25,12	30,09	} bei jedem Ver- suche waren 0,5 g KBr an- wesend	
Verbraucht	„	$\frac{1}{10}$ n-KMnO ₄	11,58	21,89	27,05	31,93		
Berechnet	„	„	10,06	20,04	25,12	30,08		

Bemerkungen:

Bei der Titration mit Permanganat darf die Stärke erst gegen Ende der Oxydation zugefügt werden, da sonst das Permanganat

merklich auf die Stärke einwirkt, namentlich wenn viel Mangano-salz anwesend ist. So wurden für 10,05 ccm der Jodidlösung bei sofortigem Stärkezusatz 10,07 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ in schwefelsaurer Lösung und für 10,03 ccm KJ bei Zusatz von Stärke und viel Mangansulfat 10,11 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ verbraucht. Ferner wurden für 40 ccm KJ bei sofortigem Stärkezusatz 40,12 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ in salzsaurer und 40,29 ccm in schwefelsaurer Lösung statt der erforderlichen 39,99 ccm verbraucht. Diese Versuche zeigen, daß bei geringen Jodidmengen ein sofortiger Stärkezusatz praktisch keine Rolle spielt, wenn Mangano-salz abwesend ist. Bei größeren Jodidmengen macht sich schon die Einwirkung des Permanganats auf die Stärke geltend, und zwar in schwefelsaurer Lösung mehr als in salzsaurer. Man arbeitet daher am besten in salzsaurer Lösung und setzt die Stärke erst knapp vor Beendigung der Titration zu.

Die Anwesenheit von Bromiden erhöht den Permanganatverbrauch bedeutend. Die Reaktion zwischen Bromid und Permanganat verläuft so rasch, daß schon Bromion entladen wird, wenn noch nicht alles Jodid verbraucht ist. Das frei gewordene Brom reagiert dann mit dem Cyanwasserstoff unter Bromeyanbildung weiter. Bromeyan ist aber ein sehr schwaches Oxydationsmittel, das nur träge auf noch vorhandenes Jodid unter Regeneration von Bromid einwirkt. Es wird daher schließlich am Ende der Titration nebst dem Jodid auch ein Teil des Bromids oxydiert worden sein.

MAC CULLOCH¹⁾ hat versucht Jodide in Gegenwart von Cyanwasserstoff in der Art zu bestimmen, daß er in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung titrierte. Doch werden so etwas zu hohe Werte erhalten. Nach dieser Methode wurden z. B. für 25,10, 30,08, 40,12 ccm der Jodidlösung 25,21, 30,17 und 40,26 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ statt der berechneten 25,10, 30,07, 40,11 ccm verbraucht. Titrationsen mit Permanganat bis zur Rosafärbung bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff werden im allgemeinen zu hohe Werte ergeben. So verbrauchte ich für 26,12, 30,09, 40,20 ccm einer $\frac{1}{10}$ n-Ferrosulfatlösung in Gegenwart Schwefelsäure und Cyanwasserstoff 26,22, 30,21 und 40,35 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄. Wahrscheinlich begünstigt Cyanwasserstoff die Bildung von Mangano-salz, so daß nicht sofort der geringste Überschuß von Permanganat zu erkennen ist.

Was die Qualität des bei den beschriebenen Methoden zu verwendenden Kaliumcyanids anbelangt, ist zu fordern, daß dasselbe

¹⁾ Chem. News 57 (1888), 135.

frei von Ferrocyanid sei. 10 ccm der $\frac{1}{2}$ n. mit Schwefelsäure angesäuerten Cyanidlösung sollen mit 1 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung dauernde Rosafärbung geben. Dies ist bei einem KAHLBAUMschen Präparat „Zur Analyse“ der Fall, das auch bei allen Versuchen verwendet wurde.

Ob nach den angegebenen Methoden auch Jod in unlöslichen Jodiden bestimmt werden kann, soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

III. Bestimmung zweier Oxydationsstufen des Jods nebeneinander.

a) Bestimmung von Jodid neben freiem Jod.

Man löst in 10 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung, versetzt mit 50 ccm 2,5fach n-Salzsäure, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titriert zuerst mit $\frac{1}{40}$ mol. Jodat- und dann mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

Beleganalysen:

Angewendet ccm	$\frac{1}{20}$ n-KJ	10,02	15,06	20,12	20,03
„	$\frac{1}{20}$ n-J ¹⁾	10,10	10,08	5,05	5,07
Verbraucht „	$\frac{1}{40}$ mol. KJO ₃	20,13	25,17	25,19	25,10
Berechnet „	„	20,12	25,14	25,17	25,10
Verbraucht „	$\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	40,30	47,81	42,83	42,84
Berechnet „	„	40,28	47,79	42,80	42,82

Bezeichnet man mit m die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{40}$ mol. Jodat-, mit n die der $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, so berechnet man das gebundene Jod nach

$$J_{-1} = \left(\frac{5}{2} m - n \right) \cdot \frac{J}{2 \cdot 10^4} \text{ g}$$

und das freie Jod nach

$$J_0 = \left(m - \frac{3}{2} n \right) \frac{J}{10^4} \text{ g.}$$

b) Bestimmung von freiem Jod neben positiv einwertigem Jod.

Man verfährt wie bei a).

Beleganalysen:

Angewendet ccm	$\frac{1}{10}$ n-J ¹⁾	5	5,03	10,04	15,12
„	$\frac{1}{20}$ mol. JCN	25,1	20,02	15,05	10,09
Verbraucht „	$\frac{1}{40}$ mol. KJO ₃	5,02	5,03	10,06	15,12
Berechnet „	„	5	5,03	10,04	15,12
Verbraucht „	$\frac{1}{10}$ n-Na ₂ S ₂ O ₃	37,63	32,60	40,18	47,90
Berechnet „	„	37,60	32,59	40,15	47,89

¹⁾ Es wurde cyankalische Jodlösung, im Liter $\frac{1}{20}$ Mol J₂ und $\frac{1}{20}$ Mol KCN enthaltend, angewendet.

Werden m cem der Jodat- und n cem der Thiosulfatlösung verbraucht, so berechnet man das freie Jod nach

$$J_0 = m \cdot \frac{J}{10^4} \text{ g}$$

und das positiv einwertige Jod nach

$$J_{+1} = \left(n - \frac{5}{2} m \right) \cdot \frac{J}{2 \cdot 10^4} \text{ g}.$$

c) Bestimmung von freiem Jod neben Jodatjod.

Man löst in 10 cem $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung, säuert mit 50 cem 2,5fach n-Salzsäure an, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit einer $\frac{1}{10}$ n-Zinnchlorürlösung bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion, die erst im Verlaufe der Titration eintritt, wenn Jodat im Überschuß vorhanden war. Dann titriert man mit $\frac{1}{40}$ mol. Jodatlösung. Die Zinnchlorürlösung muß unmittelbar vor der Analyse gegen die Jodatlösung eingestellt werden.

Beleganalysen:

Angewendet cem $\frac{1}{10}$ n-J ¹⁾	5,02	10,04	15,04	20,10
„ „ $\frac{1}{40}$ mol. KJO ₃	25,08	20,05	15,06	10,05
Verbraucht „ $\frac{1}{10}$ n-SnCl ₂	42,67	40,13	37,65	35,18
Berechnet „ „	42,64	40,11	37,63	35,17
Verbraucht „ $\frac{1}{40}$ mol. KJO ₃	22,60	30,11	37,64	45,23
Berechnet „ „	22,58	30,10	37,61	45,22

Wurden m cem Zinnchlorür- und n cem Jodatlösung verbraucht, so berechnet man das freie Jod nach

$$J_0 = \left(\frac{3}{5} n - \frac{1}{5} m \right) \cdot \frac{J}{10^4} \text{ g}$$

und das Jodatjod nach

$$J_{+5} = \left(\frac{6}{5} m - \frac{3}{5} \cdot n \right) \cdot \frac{J}{6 \cdot 10^4} \text{ g}.$$

IV. Titration von Jodat mit Jodid.

Wie man Jodid mit Jodat, so kann man auch umgekehrt Jodat mit Jodid in Gegenwart von Cyanwasserstoff titrieren. Die Erscheinungen sind verschieden, je nachdem man in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet.

Titriert man eine chlorwasserstoffsaurer Lösung von Jodat in Gegenwart von Cyanwasserstoff und Stärke mit $\frac{1}{20}$ n-Jodidlösung,

¹⁾ Vgl. Anmerkung 1 auf S. 340.

so erhält man keinen scharfen Endpunkt. Beim jedesmaligen Zutropfen des Jodids entsteht die charakteristische dunkelbraune Färbung von untertrijodiger Säure¹⁾, die bald der hellgelben von Jodmonochlorid Platz macht. Hat man die theoretisch erforderliche Menge Jodid zugesetzt, um alles Jodat zu positiv einwertigem Jod zu reduzieren, so ruft ein weiterer Jodidzusatz eine allmählich intensiver werdende, dauernde Braunfärbung hervor, die bei einem Überschuß von 1—2 ccm der Jodidlösung rasch in die Farbe der Jodstärke übergeht. Titriert man jetzt diese überschüssige Menge Jodid wieder mit Jodat bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion, so erhält man wieder einen scharfen Endpunkt und eine farblose Lösung von Jodecyanid. Eine solche erhält man auch aus Jodmonochlorid bei längerer Einwirkung von Cyanwasserstoff.

In schwefelsaurer Lösung läßt sich Jodat in Gegenwart von Cyanwasserstoff direkt mit Jodid titrieren, wenn das Reaktionsvolumen nicht zu groß ist. Solange noch unverbrauchtes Jodat vorhanden ist, wird die Flüssigkeit immer wieder farblos, da alles Jodid zu Jodidecyanid oxydiert und die äquivalente Menge Jodat zu Jodecyanid reduziert wurde. Der erste überschüssige Tropfen der Jodidlösung ruft dauernde Blaufärbung hervor, indem nach der Reaktion

Jod frei wird.

Die Erklärung, weshalb bei der Titration von Jodid mit Jodat in salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff ein scharfer Endpunkt und nur Jodecyanid als Endpunkt erhalten wird, während bei der umgekehrten Titration Jodmonochlorid auftritt und kein scharfer Endpunkt zu erzielen ist, ist folgende: Wird Jodid mit Jodat titriert, so werden alle höheren Jodverbindungen, die als Zwischenstufen gebildet werden, bis zu Jod reduziert, da bis zu Ende der Reaktion zufolge der Umsetzung

Jodid vorhanden ist. Auch intermediär gebildetes Jodmonochlorid wird sich stets mit Jodid zu freiem Jod umsetzen, welches dann wieder mit Cyanwasserstoff weiterreagiert, so daß als Endprodukt nur Jodecyanid erhalten werden kann. Im umgekehrten Falle, wo also Jodat im Überschuß zugegen ist, geht die Oxydation des Jodids in salzsaurer Lösung sofort quantitativ bis zu positiv einwertigem Jod,

¹⁾ Über untertrijodige Säure vgl. SKRABAL und BUCHTA, *Chemikerzeitung* 83 (1909), 1184, 1193.

welches zunächst als Jodmonochlorid stabilisiert bleibt, um ganz langsam in Jodcyanid überzugehen, wie noch genauer im nächsten Abschnitt auszuführen sein wird. In Gegenwart von Jodmonochlorid ist aber bei der Titration mit Jodid kein Endpunkt zu erzielen, denn der erste überschüssige Tropfen reagiert nach dem Schema:

unter Bildung von untertrijodiger Säure, die keine Jodstärkereaktion gibt. Untertrijodige Säure reagiert zwar mit Cyanwasserstoff unter Jod- und Jodidbildung weiter, doch wird erstere wegen des überschüssig vorhandenen Jodmonochlorids immer wieder regeneriert, so daß erst nach längerer Zeit, wenn schon alles Jodmonochlorid umgesetzt ist, die Jodstärkereaktion eintreten kann. Rasch tritt letztere ein, wenn ein größerer Überschuß von Jodid zugesetzt wird. Hat man also Jodat in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Cyanwasserstoff mit Jodid zu titrieren, wie das bei Restmethoden der Fall ist, so wird man praktisch so verfahren, daß man die Jodidlösung bis zum Auftreten der Blaufärbung zufließen läßt und dann mit der Jodatlösung zu Ende titriert.

Während aber bei der Titration von Jodid mit Jodat die Konzentration der Salzsäure nach oben hin fast beliebig geändert werden kann, ist dies bei der umgekehrten Titration durchaus nicht der Fall. Man wird hier am besten die Konzentration der Salzsäure nicht über 2 n. hinausgehen lassen. Bei dieser Konzentration wird Jodat noch nicht freiwillig durch Salzsäure zersetzt.¹⁾ In konzentrierter salzsaurer Lösung findet die Umsetzung

statt. Ist nun Cyanwasserstoff anwesend, so bildet das entbundene Chlor sofort Chloreyan, welches auf Jodid von nur sehr geringer Oxydationswirkung ist. Es würde daher bei der Titration viel zu wenig Jodid verbraucht werden. Dies wird in folgenden Versuchen gezeigt:

1. 100 cem Chlorwasser schieden aus Jodkalium Jod aus, zu dessen Reduktion 15,3 cem $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat nötig waren. Wurde aber in wiederholten Versuchen die gleiche Menge Chlorwasser zuerst zu 10 cem $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung zugefügt, die mit 50 cem 2,5 facher

¹⁾ Nach einer alten Angabe BUNSENS (*Lieb. Ann.* 86 (1853), 265) wird Jodat schon durch n.-Salzsäure quantitativ zersetzt. Dem widerspricht das Ergebnis der oben weiterhin angeführten Versuche.

Salzsäure angesäuert war, und dann mit Jodkalium versetzt, so wurden bei der Titration nur 0,15—0,2 ccm Thiosulfat verbraucht, ein Beweis, daß Chlorcyan ein nur sehr wenig wirksames Oxydationsmittel ist.

2. 30 ccm $\frac{1}{40}$ mol. Jodatlösung wurden mit 8 ccm $\frac{1}{2}$ n-Cyanidlösung versetzt, Stärke hinzugefügt und mit 50 ccm 2,5fach n-Salzsäure angesäuert. Dann wurde mit $\frac{1}{20}$ n-Jodidlösung wie oben angegeben, titriert. Für insgesamt 30,91 ccm $\frac{1}{40}$ mol. Jodat- wurden 30,90 ccm $\frac{1}{20}$ n-Jodidlösung verbraucht. Der Versuch wurde nun derart wiederholt, daß das Flüssigkeitsgemisch vor der Titration im verschlossenen Kolben 16 Stunden stehen blieb. Es wurden so für 31,25 ccm $\frac{1}{40}$ mol. Jodat- 31,22 ccm $\frac{1}{20}$ n-Jodidlösung verbraucht. In beiden Fällen war also der Jodidverbrauch der Theorie entsprechend. Wurden aber zum Ansäuern 40 ccm konzentrierte Salzsäure (1,196) angewendet, so färbte sich das Lösungsgemisch gelb und bei der Titration mit Jodid wurden für insgesamt 36,61 ccm $\frac{1}{40}$ mol. Jodat- nur 20,92 ccm $\frac{1}{20}$ n-Jodidlösung verbraucht. Es hatte also hier weitgehend Chlorcyanbildung stattgefunden.

V. Verhalten von Cyanwasserstoff gegen Jodmonochlorid und untertrijodige Säure.

Um über das Verhalten von Cyanwasserstoff gegen Jodmonochlorid Klarheit zu erlangen, wurden folgende Versuche angestellt:

Zu je 10 ccm $\frac{1}{20}$ n-Jodidlösung wurde immer 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung, also genau die Menge, die nötig ist, um alles Jodid zu Jodmonochlorid zu oxydieren, hinzugefügt. Dann wurde in vier Fällen mit je 50 ccm 2,5 n. und in einem 5. Falle mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure (1,196) versetzt. Die erhaltene hellgelbe Lösung von Jodmonochlorid wurde im 1. Falle mit Thiosulfat ohne Zusatz von Jodkalium bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion titriert. Verbraucht wurden 7,42 ccm $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Im 2. Falle wurden 15 g Natriumacetat und dann 5 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung hinzugefügt; der Zusatz von Cyanid bewirkte eine augenblickliche Entfärbung der Flüssigkeit. Die hierauf vorgenommene Titration mit Thiosulfat ergab einen Verbrauch von 10,02 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung. Im 3. Falle wurden 10 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung allein hinzugefügt und nach 15 Minuten — erst nach dieser Zeit war hier vollständige Entfärbung eingetreten — titriert. Verbrauch: 10,01 ccm $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Im 4. Falle wurde mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung versetzt. Die Entfärbung der Flüssigkeit trat nach 3 Minuten ein. Verbrauch bei der Titration: 10,01 ccm

$\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Im 5. Falle wurden wieder 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanidlösung zugefügt. Hier entfärbte sich die Lösung erst nach 12 Stunden vollständig. Bei der dann vorgenommenen Titration ergab sich ein Verbrauch von 10,03 ccm $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Beim ersten Versuche wurden ungefähr nur $\frac{3}{4}$ der Thiosulfatmenge verbraucht, die notwendig ist, um Jodmonochlorid unter Jodidzusatz zu titrieren, da die Jodkationen¹⁾ enthaltende Lösung von Jodmonochlorid das Thiosulfat teilweise bis zu Sulfat oxydiert. Bei den übrigen Versuchen aber war der Thiosulfatverbrauch stets ein solcher, wie er erforderlich ist, um Thiosulfat quantitativ zu Tetrathionat zu oxydieren, ein Beweis, daß hier das Jodmonochlorid vollständig in Jodecyanid übergegangen war und worauf auch aus der Entfärbung der Flüssigkeit geschlossen werden konnte. Die Versuche zeigen auch deutlich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion

außer von der Massenwirkung des Cyanwasserstoffes auch von der Wasserstoffionenkonzentration in dem Sinne abhängig ist, daß mit wachsender Azidität die Geschwindigkeit des Vorganges abnimmt. Diese Verhältnisse lassen sich erklären, wenn man die verschiedenen Dissoziation von Jodmonochlorid und Jodecyanid in Betracht zieht. Ersteres ist in wäßriger Lösung elektrolytisch nach

und hydrolytisch nach

dissoziiert.¹⁾ Dagegen ist Jodecyanid als elektrolytisch und hydrolytisch fast undissoziiert anzusehen. Hierfür sprechen seine Titrierbarkeit mit Thiosulfat, zum Beweise, daß in seiner Lösung weder Jodkationen noch ihr Hydrolysenprodukt, unterjodige Säure vorhanden sind, sowie seine Nichtfällbarkeit mit Silbernitrat, zum Beweise, daß es gelöst weniger CN^- -Ionen abspaltet als freier Cyanwasserstoff, der durch Silberion sofort gefällt wird. Treffen Jodkationen mit Cyanwasserstoff zusammen, so wird solange Jodecyanidbildung erfolgen, als mit dem beinahe ganz links liegenden Gleichgewicht

verträglich ist. Praktisch wird dies also eine quantitative Jodecyanidbildung bedeuten. Das Jodmonochlorid wird nun bei mittleren Salz-

¹⁾ Vgl. AREGG, Handbuch d. anorg. Chemie IV, 2, S. 465.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 122.

säurekonzentrationen relativ am meisten Jodkationen abspalten, in konzentrierter Salzsäure erfolgt Komplexbildung nach

und daher Abnahme der J⁻-Ionenkonzentration und nur hier wird Jodmonochlorid neben Cyanwasserstoff längere Zeit bestehen können.²⁾ Tatsächlich erfolgte die Reaktion

bei Versuch 4 ungleich viel rascher als bei Versuch 5. Zudem aber kommt bei abnehmender Salzsäurekonzentration die Zunahme der hydrolytischen Spaltung des Jodmonochlorids und man sieht bei Versuch 2, der durch geringste Säurekonzentration und dementsprechend am weitesten fortgeschrittene Hydrolyse ausgezeichnet ist, die Jodecyanidbildung trotz geringster Cyanwasserstoffkonzentration am raschesten erfolgen. Es wird also auch das Hydrolysenprodukt des Jodmonochlorids, die unterjodige Säure, mit Cyanwasserstoff unter Jodecyanidbildung reagieren.³⁾ Die Reaktion wird als Salzbildung im Sinne der Gleichung

aufzufassen sein, wobei das positiv einwertige Jod der nur wenig bestandigen unterjodigen Säure stabilisiert wird.

Einfach läßt sich auch die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf untertrijodige Säure erklären. Läßt man auf eine schwefelsaure Jodidlösung Jodat in solcher Menge einwirken, daß wohl alles Jod frei gemacht wird, jedoch nicht unter entsprechenden Bedingungen ganz zu positiv einwertigem Jod oxydiert werden könnte, so erhält man eine braune Lösung von untertrijodiger Säure, die sich auf Stärke-

¹⁾ SKABAL und BUCHTA, *Chemikerzeitung* 33 (1909), 1184, 1193; SULLIVAN, *Z. physik. Chem.* 28 (1899), 523.

²⁾ ABEGGS Handbuch IV, 2, S. 479 führt unter Berufung auf E. v. MEYER (*Journ. prakt. Chem.* 36 (1887), 292) an, daß hinreichend konzentrierte Salzsäure Jodecyanid nach: $\text{JCN} + \text{HCl} \rightarrow \text{JCl} = \text{HCN}$ zersetzt. Ich fand in der Originalarbeit MEYERS keine derartige Angabe. Eine solche Zersetzung wäre aber der entgegengesetzte Vorgang des oben festgestellten Überganges von Jodmonochlorid in Jodecyanid. Vielleicht besteht in konzentriert salzsaurer Lösung das Gleichgewicht $\text{JCN} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{JCl} \cdot \text{HCl} + \text{HCN}$. Schon eine mäßige Verdünnung (wie im obigen Versuch 5) wird den Komplex $\text{JCl} \cdot \text{HCl}$ so weit zersetzen, daß sich quantitativ Jodecyanid bildet.

³⁾ In alkalischer Lösung, also auf CN'-Ion wirkt unterjodige Säure unter Cyanatbildung nach $\text{JOH} + \text{CN}' + \text{OH}' = \text{J}' + \text{CNO}' + \text{H}_2\text{O}$ ein. RUPP, *Arch. Pharm.* 243 (1905), 458.

zusatz rotbraun färbt. Fügt man nun 5 cem $\frac{1}{2}$ n-Kaliumcyanid-lösung hinzu, so verschwindet die braune Farbe nach einigen Sekunden und macht der schön blauen der Jodstärke Platz. Unterjodige Säure spaltet nämlich Jod ab nach der Gleichgewichtsbeziehung

Tritt nun Cyanwasserstoff hinzu, so wird dieses Gleichgewicht sofort durch die hintereinander bzw. nebeneinander verlaufenden Reaktionen:

gestört, so daß sich als Bruttovorgang die Summe von (1), (2), (3) und (4) ergibt:

Jodecyanid aber gibt mit Jodid die Jodstärkereaktion.

Die bei der Titration von Jodat mit Jodid in Gegenwart von Cyanwasserstoff gemachten Beobachtungen lassen erkennen, daß die Stabilisierung des positiv einwertigen Jods im Sinne des Schemas

vor sich geht. Und zwar erfolgt der Übergang

rasch, während JCl nur langsam mit HCN reagiert. Fehlt der Chlorwasserstoff, wie bei der Titration in schwefelsaurer Lösung, dann geht JOH direkt, und zwar rasch in JCN über. Dieses Verhalten entspricht den Forderungen der Reaktionsstufenregel. Zunächst tritt das positiv einwertige Jod in seiner labilsten Form, der unterjodigen Säure, auf. Der Übergang in das schon sehr stabile Jodmonochlorid oder in das noch beständigere Jodecyanid erfolgt rasch, während der Übergang von der einen stabilen Form in die andere sehr langsam vor sich geht. Da aber die Stabilität von Jodmonochlorid in wäßriger Lösung, wie es scheint, nur von seinem jeweiligen Dissoziationszustand abhängig ist, wäre es möglich, daß in konzentriert chlorwasserstoffsaurer Lösung auch die Reaktionsfolge

stattfindet.²⁾ Hier hätte der Versuch zu entscheiden.

¹⁾ SKRABAL, *Monatshefte f. Chemie* 32 (1911), 815.

²⁾ Vgl. Anmerkung 2, S. 346.

Zusammenfassung.

1. Es wurden volumetrische Methoden zur Bestimmung von Jodid angegeben, die darauf beruhen, daß Jodid in salz- oder schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff durch oxydierende Maßflüssigkeiten (Jodat und Permanganat) zu Jodecyanid oxydiert wird, wobei das Verschwinden der Jodstärkereaktion den Endpunkt anzeigt. An diese Oxydation kann unmittelbar die Messung des gebildeten Jodecyanids mit Thiosulfat angeschlossen werden, so daß jede Bestimmung in doppelter Art durchführbar ist. Auch Nitrit kann als Oxydationsmittel angewendet werden; die Bestimmung geschieht dann mit Thiosulfat allein, nachdem der Überschuß des Nitrits mit Harnstoff zerstört wurde.

2. Die Brauchbarkeit der Methoden in Gegenwart von Bromid und Nitrat wurde geprüft.

3. Es wurde an einigen Beispielen gezeigt, wie verschiedene Oxydationsstufen des Jods nebeneinander bestimmt werden können.

4. Es wurde geprüft, unter welchen Bedingungen auch Jodat mit Jodid in Gegenwart von Cyanwasserstoff titriert werden kann.

5. Es wurde das Verhalten von Cyanwasserstoff gegen Jodmonochlorid und unterjodige Säure untersucht.

Brünn, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1922.