190. Ueber eine Gehaltsbestimmung des officinellen Quecksilbercyanids.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 25. VII. 1905.)

Ehedem war über eine Bestimmung des Mercuricyanids berichtet worden¹⁾, welche auf der Berechnung des Mittelwertes der beiden Direkttitrationen $J + NaHCO_3 + HgCy_2$ und $HgCy_2 + NaHCO_3 + J$ beruht.

In noch einfacherer, dabei höchst scharfer Weise läßt sich der Wirkungswert dieses officinellen Präparates durch Oxydation des Cyanions zum Cyansäureion mit alkalischer Jodlösung feststellen.

Die einzuschlagenden Versuchsverhältnisse ergaben sich aus folgenden Proben, bei denen die Cyanidlösung teils kalt teils warm mit Jodlauge behandelt wurde. Nach verschiedenen langen Zeiträumen wurde angesäuert und der Jodüberschuß zurückgemessen.

Berechnung:

$$63,02 \text{ g } " = 1 J$$

$$0,006302 \text{ g } " = 1 \text{ ccm } J_{10}.$$

HgCy ₂ angewandt	Alkalisiert mit n-KOH	Oxydationsdauer mit 25 ccm J ₁₀	J ₁₀ -Verbrauch
0,0617 g	20 ccm	¼ Stunde heiß	9,75 ccm = 99,82%
0,0617 "	20 "	½ " "	9,80 " = 100,01 "
0,0617 "	20 "	½ " kalt	9,73 " = 99,80 "
0,0617 "	20 "	¾ " "	9,75 " = 99,82 "
0,0617 "	20 "	1 " "	9,83 " = 100,40 "
0,0617 "	20 "	3 Stunden "	9,81 " = 100,03 "
0,0617 "	20 "	17 " "	9,82 " = 100,04 "
0,0617 "	10 "	1 Stunde "	9,79 " = 100,00 "
0,0617 "	10 "	17 Stunden "	9,76 " = 99,83 "
0,1012 "	10 "	½ Stunde heiß	16,15 " = 100,55 "
0,1012 "	10 "	1 " kalt	16,02 " = 99,72 "
0,1012 "	10 "	6 Stunden "	16,15 " = 100,55 "

Berechneter $\frac{1}{10}$ J-Verbrauch für 0,0617 g HgCy₂ = 9,79 ccm.

" " " " 0,1012 " " = 16,06 "

¹⁾ Arch. 241, 328.

Den Ergebnissen angemessen wird zweckentsprechend in folgender Weise verfahren:

Man löst 1 g des Präparates in Wasser zu 100 ccm auf und verbringt hiervon 10 ccm mit etwas Wasser und 10–20 ccm N.-Kalilauge bzw. 5 ccm der offiziellen Kalilauge in ein 200 ccm-Glasstöpselglas. Nun gibt man unter Umschwenken 25 ccm $\frac{n}{10}$ Jod hinzu und läßt die vollkommen klare, anfänglich gelbliche schließlich farblose Flüssigkeit ca. 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20 bis 30 Minuten im Wasserbade stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf ungefähr 100 ccm, säuert mit verdünnter Salzsäure (10–20 ccm) an und titriert nach 1–2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit oder ohne Anwendung von Stärkelösung als Indikator zurück.

Da der theoretische $\frac{n}{10}$ J-Verbrauch für 0,1 g HgCy_2 sich auf 15,87 ccm beläuft, so sind zur Rücktitration des angewendeten Halogenüberschusses 9,13 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat erforderlich, eine Menge, die pro praxi auf etwa 9,3–9,1 ccm = 99–100% HgCy_2 festzulegen wäre.

Daß die richtige Reihenfolge der Reagentienzusätze zwecks Erzielung einer glatten Oxydation eingehalten werden muß, war in vorhergehender Abhandlung hervorgehoben worden.

Hier mag angefügt werden, daß auf diesen Punkt bei Beschreibung der Gehaltsbestimmung von Chloralhydrat¹⁾ mit ätzalkalischer Jodlösung nicht besonders hingewiesen worden war. Es muß dort die erforderliche Laugenmenge zur Mischung aus Jod- und Chlorallösung gegeben werden, andernfalls tritt keine Oxydation ein.

An Stelle von alkalischer Jodlösung kann auch Bromlauge angewendet werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist dabei eine wesentlich größere; diesem Vorteile steht jedoch der Umstand gegenüber, daß die alkalische Bromlösung ein speziell zu bereitendes Reagens darstellt.

Bei einer der ausgeführten Versuchsreihen wurden 5 ccm Hypobromitlösung genau ermittelten Thiosulfatwertes (betr. Bereitung und Titerstellung cfr. Archiv 243, 104) mit einer gleichen Volummenge n-Kalilauge alkalisiert, die Lösung von 0,10244 g HgCy_2 hinzugebracht, nach 5–10 Minuten 1–2 g Jodkalium zugesetzt, hernach mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod zurücktitriert.

Reaktionsdauer	Titrationwert	Berechneter Verbrauch
5 Minuten	16,23 ccm	16,23 ccm
5 "	16,13 "	16,23 "
5 "	16,23 "	16,23 "
10 "	16,26 "	16,23 "
10 "	16,19 "	16,23 "

¹⁾ Arch. 241, 326.