

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

Quantitative Bestimmung des Cyans im Jode.

Von

C. MEINEKE.

Wenn die beiden Thatsachen:¹

1. Dafs 3 Moleküle Jodcyan in genügend saurer Lösung durch 6 Moleküle, in neutraler Lösung dagegen durch 5 Moleküle Thiosulfat reduziert werden,
 2. dafs bei der Reduktion in neutraler Lösung auf 3 Moleküle Jodcyan 1 Molekül Schwefelsäure gebildet wird,
- noch bei starkem Vorwalten von Jod und dem zum Lösen desselben erforderlichen und bei der Reduktion sich bildenden Jodide Bestand haben, so ist durch dieselben eine volumetrische und eine gewichtsanalytische Bestimmung des Cyans im Jode gegeben.

Da fast ausnahmslos in einem Jode relativ nur sehr geringe Mengen Cyan vorkommen, habe ich bei den folgenden Versuchen ausschliesslich auf ein solches Verhältniss Rücksicht genommen.

a) Volumetrische Bestimmung.

Es bedeuten:

T die Anzahl Milligramme Jod, welchen 1 ccm Thiosulfatlösung bei der Titerstellung äquivalent gefunden wurde,

A die Anzahl ccm Thiosulfat, welche bei saurer Titration,

A' die Anzahl ccm Thiosulfat, welche bei neutraler Titration des zu untersuchenden Jodes verbraucht wurden;

es sei ferner das Molekülgewicht $J_2 = 253.06$, dasjenige $CN = 25.97$, so ist die Anzahl der gefundenen Milligramme Cyan ausgedrückt durch die Formel $\frac{6T(A-A')}{253.06} \cdot 25.97$ oder $0.61338 T(A-A')$.

1. Versuchsreihe.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, dafs aliquote Mengen von Jod und Jodcyan-Lösung, beide von bekanntem Gehalte und bestimmtem Gewichte, sauer und neutral titriert wurden, und

¹ Diese Zeitschr. 2, 151 und 153.

daß mit den Resten nach weiterem Zusatze bestimmter Mengen Jodcyanlösung in gleicher Weise verfahren wurde. Benutzt wurde die in *Chemikerzeitung* **16** (1892), 791, von mir beschriebene Ring-Nonius-Burette.

Der Titer der Thiosulfatlösung war, wie folgt, bestimmt:

Die Lösung von 6.0582 g Jod wog 512.812 g. Davon gebrauchten:

51.240 g	= 0.60596 g Jod	49.371 ccm Thios.	: 1 ccm Thios.	= 12.273 mg Jod
51.249 „	= 0.60606 „	49.396 „	: 1 „	= 12.269 „
				Mittel T = 12.271 mg Jod
				und 0.61338 T = 7.526.

Von der Jodcyanlösung gebrauchten sauer titriert:

25.007 g	9.537 ccm Thios.	: 1 g	enthielt 2.820 mg Jodcyan	= 0.48 mg Cyan
25.006 „	9.507 „	: 1 g	2.811 „	= 0.48 „

a) 568.115 g Jodlösung enthielt 6.8500 g Jod

11.054 „ „ „ 0.03111 „ Jodcyan = 0.00529 g Cyan.

Gewicht der

Versuchslösung: 579.169 g.

Das angewandte Jod enthielt also 0.077% Cyan.

Von der Versuchslösung gebrauchten:

sauer titriert 52.686 g 51.152 ccm, also 579.169 g 562.293 ccm Thiosulf.

neutral „ 52.699 „ 51.102 „ „ 561.616 „ „

A — A' = 0.677 ccm Thiosulf.

Gefunden wurde 0.00509 g = 0.074% Cyan.

b) Der Rest der Lösung a wog 474.355 g und enthielt 5.6115 g Jod + 0.02547 g Jodcyan.

Hierzu kam Jodcyanlösung 7.280 g mit 0.02049 g Jodcyan. Die Versuchslösung 481.635 g enthielt 5.6115 g Jod + 0.04596 g Jodcyan = 0.00783 g Cyan.

Das angewandte Jod hatte 0.138% Cyan.

Von dieser Versuchslösung gebrauchten:

sauer titriert 52.568 g 50.520 ccm, also 481.635 g 462.871 ccm Thiosulf.

neutral „ 52.586 „ 50.412 „ „ 481.635 „ 461.723 „ „

„ „ 52.576 „ 50.402 „ „ 481.636 „ 461.719 „ „

Mittel der neutralen Titration 461.721 ccm Thiosulf.

A — A' = 1.150 „ „

Gefunden wurde 0.00865 g = 0.142% Cyan.

c) Der Rest der Versuchslösung b wog

	303.945 g	und enthielt 3.5411 g Jod	und 0.0290 g Jodcyan
+ Jodcyanlösung	5.653 „	mit	<u>0.0159 „</u> „
Versuchslösung	309.598 g	enthielt 3.5411 g Jod	0.0449 g Jodcyan
			= 0.00765 g Cyan.

Das angewandte Jod hatte 0.213 g Cyan.

Von der Versuchslösung gebrauchten:

sauer	titriert	52.329 g	49.921 ccm,	also	309.598 g	294.179 ccm	Thiosulf.
neutral	"	52.337 "	49.777 "	"	309.598 "	293.221 "	"
"	"	32.549 "	39.775 "	"	309.598 "	293.254 "	"

Mittel der neutralen Titration 293.254 ccm Thiosulf.

$$A - A' = 0.947 \quad " \quad "$$

Gefunden wurde 0.00711 g = 0.198% Cyan.

d) Der Rest der Versuchslösung *c* wog 197.044 g und enthielt 2.2337 g Jod und 0.0286 g Jodcyan. Hierzu Jodcyanlösung 3.041 g mit 0.0085 g Jodcyan.

Die Versuchslösung 200.085 g enthielt 2.2537 g Jod und 0.03714 g Jodcyan = 0.00632 g Cyan.

Das angewandte Jod enthielt 0.275% Cyan.

Von dieser Versuchslösung gebrauchten:

sauer	titriert	48.854 g	45.564 ccm,	also	200.085 g	186.608 ccm	Thiosulfat
neutral	"	51.638 "	47.970 "	"	200.085 "	185.865 "	"

$$A - A' = 0.743 \text{ ccm} \quad "$$

Gefunden wurde 0.00559 g = 0.244% Cyan.

Bei Beurteilung dieser Resultate ist nicht die ganze Differenz zwischen den angewandten und gefundenen Cyanmengen zu berücksichtigen, weil zu den einzelnen Versuchen nur aliquote Mengen der Gesamtflüssigkeit verwandt wurden. Diese waren nicht ganz gleich bei den sauren und neutralen Titrationen. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß die Heranziehung der Mittelzahlen das Bild nicht stört.

Es wurden

	angewandt	gefunden
bei a:	$5.29 \times 0.09 = 0.476 \text{ mg Cyan}$	$5.09 \times 0.09 = 0.458 = - 0.018 \text{ mg Cyan}$
" b:	$7.83 \times 0.10 = 0.783 \quad " \quad "$	$8.65 \times 0.10 = 0.865 = + 0.082 \quad " \quad "$
" c:	$7.65 \times 0.17 = 1.300 \quad " \quad "$	$7.11 \times 0.17 = 1.208 = - 0.092 \quad " \quad "$
" d:	$6.32 \times 0.25 = 1.580 \quad " \quad "$	$5.59 \times 0.25 = 1.397 = - 0.193 \quad " \quad "$

2. Versuchsreihe.

Die Genauigkeit der Bestimmung läßt sich bei Benutzung einer Meßburette durch Anwendung größerer Jodmengen nicht steigern, weil sowohl die Anwendung stärkerer Thiosulfatlösung als auch mehrfache Auffüllung der Burette den Ablesungsfehler nicht abschwächen können. Wohl aber bietet eine Wägeburette, etwa der Art, wie sie

von M. RIPPER¹ beschrieben ist, Aussicht auf erfolgreiche Anwendung. Mit diesem Apparate wurde die folgende Versuchsreihe ausgeführt.

Der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit einzeln eingewogenen, größeren Jodmengen bestimmt:

2.5052 g Jod gebrauchten, neutral titriert, 53.770 g Thiosulfat.

1 g der letzteren war also = 46.590 mg Jod.

2.6072 g Jod gebrauchten nach Zusatz von 5 ccm zehntelnormaler Salzsäure 55.978 g Thiosulfat;

1 g derselben war also = 46.574 mg Jod.

Die Differenz zwischen den beiden Titerbestimmungen beträgt 0.034%. Es kann also ohne erheblichen Fehler das Mittel aus beiden Bestimmungen: 1 g Thiosulfat (T) = 46.582 mg Jod als richtiger Titer angenommen werden. Es ist also $0.61338 T = 28.572$.

Eine frisch bereitete Jodcyanlösung hatte bei doppelter Bestimmung den Gehalt von 1 g = 10.861 mg Jodcyan ergeben. Zum Ansäuern wurden je 5 ccm zehntelnormaler Salzsäure benutzt.

a) Abgewogen wurden 6.1510 g Jod und 3.487 g Jodcyanlösung mit 0.003787 g Jodcyan. Das angewandte Jod enthielt also 0.00643 g = 0.104% Cyan. Das Gesamtgewicht der Lösung war = 136.870 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert 54.515 g 53.108 g Thios.: 136.870 g Versuchslsg. 133.337 g Thios.
neutral „ 54.520 „ 53.022 „ „ 136.870 g „ 133.106 „ „

$A - A' = 0.231$ g „

Gefunden wurde also 0.00660 g = 0.106% Cyan.

b) Angewandt 6.0817 g Jod und 2.119 g Jodcyanlösung mit 0.02301 g Jodcyan = 0.00392 Cyan; das Jod enthielt 0.064% Cyan. Das Gewicht der Gesamtlösung war = 135.102 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert 54.668 g 52.748 g Thiosulfat: 135.102 g = 130.356 g Thiosulfat
neutral „ 54.670 „ 52.685 „ „ 135.102 „ = 130.195 „ „

$A - A' = 0.161$ g Thiosulfat.

Gefunden wurde 0.00460 g = 0.075% Cyan.

c) Angewandt 6.3764 g Jod und 1.500 g Jodcyanlösung = 0.01634 g Jodcyan = 0.00332 g Cyan. Das Jod enthielt 0.052% Cyan. Die Gesamtlösung wog 137.731 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert 54.766 g 54.661 g Thiosulfat: 137.731 g = 137.467 g Thiosulfat
neutral „ 54.746 „ 54.591 „ „ 137.731 „ = 137.341 „ „

$A - A' = 0.126$ „ Thiosulfat.

Gefunden wurde 0.00360 g = 0.056% Cyan.

¹ Chem.-Zt. 16, (1892), 793.

d) Angewandt 6.0772 g Jod und 1.045 g Jodcyanlösung == 0.01134 g Jodcyan == 0.00193 g Cyan. Das Jod enthielt 0.031 % Cyan. Die Gesamtlösung wog 132.124 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert 55.032 g 54.497 g Thiosulfat : 132.124 g = 130.836 g Thiosulfat
neutral „ 55.041 „ 54.473 „ „ 132.124 „ = 130.737 „ „

A—A' = 0.079 g „

Gefunden wurde 0.00225 g = 0.037 % Cyan.

Zur Beurteilung der Resultate sind wiederum die bei der vorhergehenden Versuchsreihe gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen.

Es wurden angewandt gefunden

bei a : $6.43 \times 0.39 = 2.507$ mg Cyan; $6.60 \times 0.39 = 2.574 = + 0.067$ mg Cyan
„ b : $3.92 \times 0.40 = 1.568$ „ „ ; $4.60 \times 0.40 = 1.840 = + 0.272$ „ „
„ c : $3.32 \times 0.39 = 1.294$ „ „ ; $3.60 \times 0.39 = 1.404 = + 0.110$ „ „
„ d : $1.93 \times 0.41 = 0.791$ „ „ ; $2.25 \times 0.41 = 0.922 = + 0.131$ „ „

Der in Prozenten ausdrückbare Fehler würde sich durch Steigerung der einzuwägenden Jodmenge noch einengen lassen. Man wird aber in diesem Falle an eine Grenze kommen, an welcher die Jodstärke-Reaktion durch ein Übermaß an Jodkalium abgeschwächt wird, und an welcher man gewöhnlich genötigt sein würde, statt ihrer die Schwefelkohlenstoff- oder Chloroform-Reaktion anzuwenden.

Schließlich muß ich der Möglichkeit noch einer Fehlerquelle gedenken, nämlich einer Jodausscheidung aus jodkaliumreicher Flüssigkeit durch Salzsäure. Die Titerstellung für die 2. Versuchsreihe ist ein Beispiel, welchem ich noch viele andere zur Seite stellen könnte, daß diese Gefahr bei geringer Acidität der Lösung und bei möglichstster abgekürzter Dauer der Säurewirkung ausgeschlossen erscheint. Die Anwendung der in dieser Richtung weit energischeren Schwefelsäure würde sich jedoch mit der beschriebenen Methode nicht vertragen.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Bestimmung des Cyans aus der Menge Baryumsulfat, welche sich aus der ohne Säurezusatz durch Thiosulfat reduzierten Jodkaliumlösung fällen läßt, kann vor der maßanalytischen Bestimmung den Vorzug der ungehinderten Anwendung sehr großer Jodmengen haben. Es würde ihr ferner die große Differenz in den Molekulargewichten des Baryumsulfates (= 232.72) und des Cyans (= 25.97), nach welcher, da $1\text{BaSO}_4 = 3\text{Cy}$ ist, 1 Tl. Baryumsulfat 0.3348 Tl. Cyan entspricht, zu gute kommen. Dem gegenüber stehen die folgenden Nachteile:

Die Baryumsulfatfällung giebt um so schwankendere Resultate, je reicher die zu fällende Sulfatlösung an Salzen ist. Keinenfalls darf versäumt werden, den geglühten schwefelsauren Baryt sorgfältig zu reinigen, ehe er gewogen wird.

Der andere Übelstand liegt in der Verunreinigung des im Handel erhältlichen unterschwefligsauren Natrons durch Sulfate. Auch wenn die Lösung des Salzes durch Chlorbaryum direkt nicht gefällt wird, ist dadurch der Beweis des Freiseins von Sulfat nicht geliefert. R. FRESSENIUS¹ hat erst kürzlich gezeigt, daß das Baryumsulfat in unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Nach der Oxydation durch Jod zu Tetrathionat läßt sich die Schwefelsäure untrüglich nachweisen. Nach dieser Prüfungsmethode habe ich bis jetzt noch kein unterschwefligsaures Natron sulfatfrei gefunden. Die Cyanbestimmung durch Baryumsulfatwägung bedingt also die Ausführung eines blinden Versuches mit einem cyanfreien Jode und Berücksichtigung des bei ihm erhaltenen Baryumsulfates.

Zu den folgenden Versuchen diene eine Jodlösung, von welcher 1 g 0.971 mg Jodcyan = 0.165 mg Cyan enthielt.

a) Blinder Versuch. 5 g Jod wurden 2 mal mit Thiosulfat so weit reduziert, daß die Lösung soeben noch schwach gelb gefärbt war. Die Fällung mit Chlorbaryum ergab 0.0303 und 0.0232 g, im Mittel 0.0267 g Baryumsulfat, welche also in Abgang zu bringen sind.

b) Angewandt 5 g Jod + 99.143 g Jodcyanlösung mit 0.01635 g Cyan; das angewandte Jod enthielt also 0.320% Cyan. Die Lösung wurde mit einem kleinen Überschuß von Thiosulfat reduziert und diese durch Jodlösung entfernt. Erhalten wurden 0.0795 g weniger 0.0267 g = 0.0528 g Baryumsulfat = 0.01767 g, entspr. 0.346% Cyan.

c) Angewandt 5 g Jod + 60.064 g Jodcyanlösung mit 0.00991 g Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.196% Cyan. Erhalten wurden 0.0583 g weniger 0.0267 g = 0.0316 g Baryumsulfat = 0.01058 g, entspr. 0.209% Cyan.

d) Angewandt 5 g Jod + 30.011 g Jodcyanlösung mit 0.00495 g Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.098% Cyan. Erhalten wurden 0.0429 g weniger 0.0267 g = 0.0162 g Baryumsulfat = 0.00542 g, entspr. 0.107% Cyan.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **30**, (1891), 459.

e) Angewandt 5 g Jod + 10 g Jodecyanlösung mit 0.00165 g Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.033% Cyan. Erhalten wurden 0.0337 g weniger 0.0267 g = 0.0070 g Baryumsulfat = 0.00234 g, entspr. 0.046% Cyan.

Gefunden wurden also bei b: + 1.32 mg Cyan

„ c: + 0.67 „ „
„ d: + 0.47 „ „
„ e: + 0.69 „ „

Der Vergleich der Differenzen zwischen angewandtem und gefundenem Jod bei den maßanalytischen und bei den gewichtsanalytischen Versuchen beweist, daß die letzteren hinsichtlich der Genauigkeit und der Sicherheit der Beurteilung erheblich hinter den ersteren zurückbleiben, daß aber auch die gewichtsanalytische Methode der Cyanbestimmung brauchbare Resultate giebt.
