

Bei Anwendung von Mononatriumkarbonat oder Natriumkaliumtartrat als Zusatzstoffe zur Jodlösung wurden unter sonst gleichen Verhältnissen aber bei mehrstündiger Reaktionsdauer nur 5,3 bez. 1,2 ccm Jodlösung beansprucht.

Wird die zur Oxydation dienende Jodlösung stark natronalkalisch gemacht, so werden ebenfalls viel zu niedrige Resultate erhalten, indem vor Vollzug der Oxydation eine Zerlegung des Chlorals durch das Alkali Platz greift,



Es darf deshalb nur soviel Alkali zugesetzt werden, daß rotes Lackmuspapier nur eine leichte Bläuung erfährt, bezw. die Jodlösung eine deutlich braunrote Färbung dauernd beibehält.

Eine der Praxis entsprechende Fassung der Untersuchungsvorschrift wäre somit etwa folgende:

25 ccm $\frac{n}{10}$ Jod werden in einer Glasstöpselflasche mit 2,5 ccm N.-Kalilauge versetzt, dazu 10 ccm einer Chloralhydratlösung 1 = 100 gegeben und 5–10 Minuten stehen gelassen. Nach der Verdünnung mit ca. 50 ccm Wasser und 5 ccm offizineller Salzsäure ist mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zu titrieren. Der Verbrauch hieran bewege sich in den Grenzen von 12,9–13,5 ccm = 100–95 % Chloralhydrat.

Ueber weitere Titrationsen mit Jodlauge wird später berichtet werden.

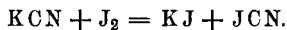
Chem. Univers.-Laborat. (Ph. Abt.) Freiburg i. B.

Ueber eine jodometrische Gehaltsbestimmung von Hydrargyrum cyanatum.

Von E. Rupp und A. Schiedt.

(Eingegangen den 15. VI. 1903.)

Nach Fordos und Gélis¹⁾ ist Cyankalium jodometrisch bestimmbar nach der Gleichung



Wie ein Versuch zeigt, entfärbt auch das offizinelle Mercuricyanid Jodlösung momentan, und läßt sich hierauf eine einfache Gehaltsbestimmung dieses Präparates gründen.

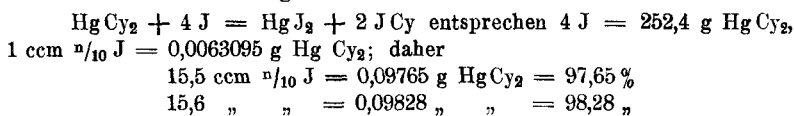
¹⁾ Mohr's Lehrb. d. Titrieranalyse 1896, 330.

Als Komplikation stellt sich nur der Umstand in Weg, daß Stärkelösung bei dieser Titration als Indikator nicht verwertbar ist, da Jodcyan, ähnlich dem freien Jod, Stärke anbläut, so daß lange ehe der Endpunkt der Jodaufnahme herangenaht ist, eine allmählich auftretende Bläuerung der Titerflüssigkeit sich einstellt. Das Jodcyan wirkt ganz allgemein auf Jodindikatoren in einer dem freien Jod gleichkommenden Weise ein.

Ein Zusatz von Chloroform z. B. nimmt bald nach begonnener Titration eine Rosafärbung an. Andererseits zeigen Lösungen von Jodcyan eine gelbliche Farbe, so daß die Erkennung des Reaktionsendpunktes keine scharfe ist und leicht ungenaue Resultate gefunden werden.

In nachfolgender Versuchsreihe wurden 10 ccm einer Quecksilbercyanidlösung 1 = 100 mit ca. 0,5 g Mononatriumkarbonat und dann mit $\frac{n}{10}$ Jod bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt, wozu 15,5 bis 15,6 ccm der Titerflüssigkeit erforderlich waren. Die Titrationsflüssigkeiten bleiben hierbei völlig klar, indem das gebildete Quecksilberjodid sich alsbald mit dem Jodkalium der $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zum Komplexsalz auflöst.

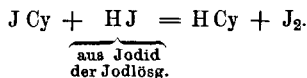
Nach der Gleichung:



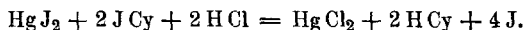
Die Resultate sind also infolge des diffusen Endpunktes um ca. 2% zu niedrig.

Wir suchten uns des störenden Jodcyans dadurch zu entledigen, daß wir 10 ccm der Cyanidlösung unter Bikarbonatzusatz mit 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jod, also einem Ueberschusse, versetzten, sodann mit 5 ccm verdünnter Salzsäure ansäuerten.

Hierdurch sollte das mit Säuren leicht zersetzliche Jodcyan zerlegt, bzw. 1 Molekül Jod regeneriert werden:



Wie sich zeigte vollzieht sich dieser Prozeß auch vollkommen glatt und ist die nachfolgende Jodresttitration mit Zusatz von Stärkelösung durchführbar, leider wird hierbei jedoch die ganze ursprünglich zugesetzte Jodmenge wiedergefunden. Es gibt also das Quecksilberjodid bei dieser Gelegenheit ebenfalls sein Jod ab, um in das wenig dissociierte Chlorid überzugehen.



Des weiteren wurde an Stelle der $\frac{n}{10}$ Jodjodkaliumlösung alkoholische Jodlösung verwertet, ferner direkt die angesäuerte Mercuricyanidlösung mit $\frac{n}{10}$ Jod behandelt, und anderes mehr, — immer blieb dasselbe Resultat bestehen.

Hingegen gelingt es die Unterwerte der erstangegebenen Titrationsweise zu kompensieren durch eine zweite in umgekehrter Weise vorgenommene Titration.

Es wurden 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung mit ca. 0,5 g Bikarbonat versetzt und sodann mit der obigen Quecksilbercyanidlösung (1 = 100) bis auf einen schwach gelblichen Ton titriert, wie er der Farbe einer Vergleichsflüssigkeit von 1—2 Tropfen und etwas Jodkalium in ca. 30 ccm Wasser entspricht. Der Verbrauch an Cyanidlösung belief sich auf 12,8—12,9 ccm, entsprechend 101,58—102,38% der angewandten HgCy_2 -Menge.

Wie ersichtlich werden hier zu hohe Resultate erhalten und zwar ist dieser entgegengesetzt gerichtete Fehler annähernd gleich dem des umgekehrten Verfahrens, so daß das Mittel zweier solcher Bestimmungen gut brauchbare Resultate ergibt.

101,58 %	101,58 %
<u>97,65 "</u>	<u>98,28 "</u>
199,23 %, im Mittel 99,61 %	199,86 %, im Mittel 99,93 %.
102,38 %	102,38 %
<u>97,65 "</u>	<u>98,28 "</u>
200,03 %, im Mittel 100,015 %	200,66 %, im Mittel 100,33 %.

Es liegt auf der Hand, daß die Fehler zweier Titrationen sich nur dann aufheben können, wenn beide Male annähernd gleiche Mengen reagieren. Man wird also zweckmäßigerweise die bei der ersten Titration zur Anfärbung einer bestimmten Cyanidmenge erforderliche $\frac{n}{10}$ Jodlösung, in etwa derselben Kubikzentimeter-Anzahl für die zweite Titration zur Entfärbung durch das Cyanid anwenden.

Endlich sei noch bemerkt, daß die zu Titration I verwendete Cyanidmenge 1 dg nicht übersteigen soll, um die störende Färbung des Jodcyans nicht unnötigerweise zu vergrößern.

Chem. Univers.-Laborat. (Ph. Abt.) Freiburg i. B.
