

Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Menge Silbers auch in Gegenwart von Chloriden, Bromiden und Cyaniden.

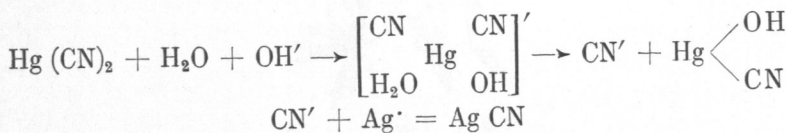
Von E. Schulek.

Mitteilung a. d. Königl. Ung. Staatl. Hyg. Institut (Chem. Abteilung), Budapest.

(Eingelangt am 27. Jänner 1930.)

Zur Bestimmung des Silbers sind in der letzten Zeit zwei komplexchemische, maßanalytische Verfahren veröffentlicht worden.

Das eine Verfahren, welches von F. FEIGL und I. TAMCHYNA¹⁾ her stammt, ist ein alkalimetrisches. Aus neutraler Lösung läßt sich das Silber in Gegenwart von Mercuricyanid durch OH-Ionen quantitativ als Silbercyanid fällen. Wenn man also Methylrot oder Phenolphthalein als Indikator zu der neutralen und mit Mercuricyanid versetzten Silbernitratlösung gibt, so kann der Silbergehalt durch einfache Titration mit 0,1 n Na OH bis zum Umschlagspunkt bestimmt werden. Im Sinne der Gleichungen



ist also das Normalgewicht des Silbers sein Atomgewicht. — Es sei noch bemerkt, daß das ausgeschiedene AgCN auch gewogen und somit das Silber auch gravimetrisch bestimmt werden kann.

HARRY BAINES²⁾ bestimmt das Silber auch in Gegenwart von Halogeniden und Cyaniden in der Weise, daß er alles Silber in

¹⁾ Berichte d. d. Chem. Ges., **62**, 1897 (1929).

²⁾ Journ. Chem. Soc. London, 2037 (1929).

einem geringen Überschusse von Kaliumcyanidlösung (13 g KCN + 5 cm³ Ammoniak [35%] in 1000 cm³) auflöst. Nun titriert er in zwei Stufen, und zwar mit 0,1-n-Jodlösung. Zuerst wird im Sinne der Gleichung $\text{KCN} + \text{J}_2 = \text{KJ} + \text{CNJ}$ bis zur Opaleszenz titriert, das von Spuren von AgJ herrührt. In der zweiten Stufe wird solange 0,1-n-Jod in Gegenwart von Stärkelösung hinzugeträufelt, bis eine Blaufärbung entstanden ist. Der Gleichung $\text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2 \text{J}_2 = \text{AgJ} + \text{KJ} + 2 \text{CNJ}$ entsprechend, ist das Normalgewicht des Silbers der vierte Teil seines Atomgewichtes.

Das in dieser Abhandlung im nachfolgenden beschriebene Verfahren ist auch eine komplexchemische Methode.

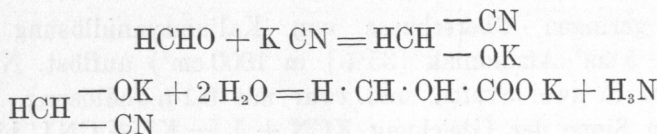
Versetzt man eine neutrale Silbersalzlösung tropfenweise mit so viel Kaliumcyanidlösung, daß der anfangs abgeschiedene Niederschlag sich eben auflöst, so erhält man eine Lösung, welche im Sinne der Gleichung: $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}' = [\text{Ag}(\text{CN})_2]'$ Silberdicyanid-Ionen und einen kleinen Überschuß von Cyanid-Ionen enthält. Diese Reaktion läuft auch in Gegenwart von Chloriden, Bromiden und Cyaniden glatt ab.

G. ROMIJN³⁾ war der erste, der die zwischen dem Kaliumcyanid und Formaldehyd in neutraler oder schwach alkalischer Lösung glatt ablaufende Reaktion zur Bestimmung des letzteren analytisch verwertet hat. Er fand, daß bei dieser Reaktion die Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils entsteht. L. KOHN⁴⁾ beschäftigte sich auch mit der erwähnten Reaktion, konnte aber die Bildung der Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils nicht feststellen. Diese Verbindung soll nach ihm nur ein Zwischenprodukt sein, welches in Ammoniak und glykolsaures Kalium zerfällt; das Ammoniak reagiert seinerseits weiter mit dem Formaldehyd. Versuche des Verfassers⁵⁾ zeigten, daß bei Verwendung verdünnter Lösungen, worin das Kaliumcyanid im Überschusse vorhanden war, die ROMIJN'sche Verbindung entsteht, die nur langsam hydrolysiert. Wenn aber der Formaldehyd im Überschusse vorliegt, so geht die Hydrolyse schnell vonstatten:

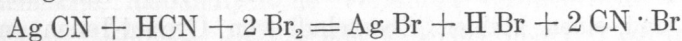
³⁾ Ztschr. f. anal. Chemie, **36**, 18 (1897).

⁴⁾ Monatshefte f. Chemie, **20**, 903 (1899).

⁵⁾ Berichte d. d. Chem. Ges., **58**, 732 (1925).



Spätere Versuche haben gezeigt, daß in verdünnten Lösungen das Silbercyanid-Ion mit ein bis zwei Tropfen einer 5%igen Formaldehydlösung nicht merklich reagiert, wogegen aber die im Überschusse vorhandenen ein bis zwei Tropfen einer 2%igen KCN-Lösung in fünf Minuten durch den Formaldehyd vollständig gebunden werden. — Man kann also auf diese Weise zu einer nur Silberdicyanid-Ionen enthaltenden Lösung gelangen, worin der Cyangehalt und somit der Silbergehalt nach einem jodometrischen Verfahren des Verfassers⁶⁾ bestimmt werden kann. Versetzt man nämlich eine solche Lösung zuerst mit Säure und dann mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht Bromcyan im Sinne der Gleichung:



welches dann nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Hinzufügen von einigen Kubikzentimetern einer 5%igen Phenollösung in der üblichen Weise jodometrisch gemessen werden kann. Der Gleichung: $\text{CN} \cdot \text{Br} + 2 \text{HJ} = \text{HCN} + \text{H Br} + \text{J}_2$, entsprechend, ist das Normalgewicht des Silbers der vierte Teil seines Atomgewichtes.

Auf Grund der oben angeführten experimentellen Tatsachen gestaltet sich also die Bestimmung des Silbergehaltes einer neutralen Silbersalzlösung wie folgt:

In eine Glasstöpselflasche von 100 cm³ Inhalt wird die auf ihren Silbergehalt zu prüfende neutrale Lösung genau eingewogen und mit destilliertem Wasser auf etwa 30 cm³ ergänzt. Eine Einwaage soll etwa 0,25 bis 5 mg Silber entsprechen. Die Silbersalzlösung versetzt man nun tropfenweise aus einer Tropfflasche mit einer 2%igen Kaliumcyanidlösung solange, bis der anfangs gebildete, aus Silbercyanid bestehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Falls nur sehr wenig Silber vorliegt, entsteht keine Trübung, und in dem Falle genügen 1 bis 2 Tropfen der KCN-Lösung. Den Überschuß an Kaliumcyanid entfernt man in der

⁶⁾ Ztschr. f. anal. Chemie, 62, 338 (1923).

Weise, daß man der Flüssigkeit einen oder zwei Tropfen einer genau neutralisierten 5%igen Formaldehydlösung zugibt und fünf Minuten wartet. Diese Zeit ist nämlich vollständig genügend zur Bindung vom KCN. Nun säuert man die Lösung mit 5 cm³ 20%iger Phosphorsäure an und versetzt das vom ausgeschiedenen Silbercyanid getrübe (das Ag CN darf sich nicht zusammenballen) Reaktionsgemisch solange tropfenweise mit gesättigtem Bromwasser, bis es eine ständige gelbe Farbe angenommen hat. Nach zehn Minuten entfernt man den Überschuß an Brom durch Hinzufügen von 2 cm³ 5%iger Phenollösung. Das entstandene Bromcyan wird jodometrisch bestimmt. Man versetzt also die Lösung nach zwei Minuten mit 0,5 g Kaliumjodid, stellt die Flasche ins Dunkle und titriert das ausgeschiedene Jod nach zehn Minuten mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator (1 cm³ 0,01 n Natriumthiosulfatlösung = 0,2697 mg Silber).

Es muß betont werden, daß es unstatthaft ist, die Flaschen nach der Zugabe von KJ dem Lichte ausgesetzt zu lassen, denn das Silberjodid beschleunigt katalytisch die Luftoxydation des Jodwasserstoffes. Dies bestätigen auch eigene Versuche.

Die mit dem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Die Anwesenheit von Chloriden und Bromiden stört das Verfahren nicht. Dies bestätigen die Versuche, welche in Gegenwart von 0,05 g Na Cl und 0,05 g K Br ausgeführt worden sind, deren Resultate auch in der Tabelle I sich befinden.

Das Verfahren wurde in der Praxis auch zur Bestimmung von Silberchlorid, welches als Desinficiens mit kolloidaler Kieselsäure innig vermischt war, mit gutem Erfolge herangezogen. Diese Versuche, welche in der Tabelle II zusammengefaßt sind, wurden folgendermaßen ausgeführt: Die zu untersuchende, etwa 0,50 g betragende Substanz (Pulver oder zu feinem Pulver zerriebene Tabletten) wurde in einem Maßkolben von 50 cm³ Inhalt genau eingewogen, mit 15 Tropfen 2%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, bis zur Marke ergänzt und tüchtig durchgeschüttelt. 20 cm³ des klaren Filtrats (nötigenfalls kann das Reaktionsgemisch zentrifugiert werden, um das Filtrieren zu vermeiden) wurden nun auf 30 cm³ ergänzt und mit zwei Tropfen einer 5%igen Formaldehyd-

Tabelle II.

Benennung	Jodometrisches Verfahren					Verfahren nach Volhard				
	Ein- waage g	Verbr. 0,01 n Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³		Ag-Gehalt %		Ein- waage g	Verbr. 0,02 n KCNS cm ³		Ag-Gehalt %	
		Ein- zeln	M- Wert	Ein- zeln	M- Wert		Ein- zeln	M- Wert	Ein- zeln	M- Wert
	Silberacetat- lösung in Pa- retten . . .	0,3470	7,01		0,545		0,4362	1,12	—	0,557
6,99			6,99	0,543	0,543	0,3716	0,97	—	0,563	
Kolloid-Kiesel- säure mit AgCl in Pulver- form	0,1982	4,92		0,670		10,0128*	11,56	—	0,622	0,625
			4,93		0,671	10,0374	11,76	—	0,632	
		4,94		0,672		10,0367	11,57	—	0,622	
Kolloid-Kiesel- säure mit Ag Cl in Ta- bletten . . .	0,1998	3,24		0,437		10,0124*	7,46	—	0,402	0,407
		3,22	3,22	0,435	0,435	12,0042	9,06	—	0,407	
		3,21		0,433		12,0030	9,15	—	0,411	

* Die mit dest. Wasser verrührte und KCN versetzte Substanz wurde elektrolysiert, das Silber in HNO₃ gelöst und mit 0,05 n KCN S-Lösung titriert.

lösung versetzt. Im übrigen wurde so vorgegangen, wie oben beschrieben.

Verfasser hatte es versucht, das jodometrische Verfahren auch in Gegenwart von Schwefelsäure anwendbar zu machen, damit es auch für die Untersuchung organischer Silberpräparate nach vorheriger Zerstörung der organischen Substanz mittels Wasserstoffhyperoxyd und konzentrierter H₂SO₄ geeignet sei.

Schwierigkeiten bereitete nur die Neutralisation der sauren Lösung. Neutralisiert wurde⁷⁾ mit normaler Natronlauge, unter Verwendung von einem Tropfen 1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung als Indikator. Andere Indikatoren erwiesen sich als ungeeignet⁸⁾. Es wurde solange titriert, bis die Lösung eine blaue

⁷⁾ Auf Vorschlag von Herrn Dr. J. ERDÉLYI.

⁸⁾ Ganz eigentümlich hat sich die gegen Methylrot neutrale 0,0025 n Silbernitratlösung verhalten, als sie mit einem Tropfen einer 2%igen KCN-Lösung versetzt wurde. Die Farbe der Lösung ist rot geworden, die erst nach weiterer Zugabe von KCN wieder gelb wurde.

Die Ursache dieser Erscheinung war, wie Versuche zeigten, daß das kolloid-

Farbe angenommen hatte, welche sie eine Minute lang beibehielt. Sollte sich in der blauen Lösung eine rötliche Fluoreszenz in durchfallendem Lichte zeigen, so mußte die Titration nach Sauer machen wiederholt werden. War zu wenig Säure vorhanden (weniger als 1 cm³ konzentrierte H₂SO₄), so konnte die Titration erst nach Hinzugabe von 2 g Na₂SO₄ ausgeführt werden. — Die Vorbereitung, bezw. Zerstörung der organischen Silberverbindung geschah folgendermaßen:

In einem Kjeldahlkolben von 100 cm³ Inhalt wurde die zu untersuchende Substanz — 0,25 bis 5 mg Silber entsprechend — genau eingewogen⁹⁾, mit 2 bis 3 cm³ 30% igem Wasserstoffsperoxyd übergossen und mit 2 bis 3 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt. Nach heftiger Reaktion kocht man das Reaktionsgemisch, bis schwere Schwefelsäuredämpfe sich entwickeln. Ist die Schwefelsäure braun, so versetzt man sie unter fortwährendem Kochen tropfenweise mit Perhydrol solange, bis sie vollkommen klar und farblos geworden ist, kocht bis zum vollständigen Verjagen des H₂O₂ und kühlt sie ab. Nun gießt man die Lösung vorsichtig in eine Glasstöpselflasche über, neutralisiert mit n-Lauge unter Verwendung von einem Tropfen 1% iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung als Indikator. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben. — Will man mehrere Parallelversuche ausführen, so wägt man ein größeres Quantum von der organischen Silberverbindung (etwa 20 mg Silber entsprechend) ein. In dem Falle werden dann die Bestimmungen aus je 10 cm³ Anteilen der auf 100 cm³ ergänzten schwefelsauren Lösung — wie schon oben angegeben — ausgeführt.

In der Tabelle III sind die Ergebnisse von Bestimmungen zusammengestellt, welche mit einigen organischen Silberpräparaten ausgeführt wurden. Zur Kontrolle habe ich den Silbergehalt der-

verteilte Ag CN das Methylrot adsorbierte. Die rote Farbe ist nun erst nach dem Auflösen des Ag CN verschwunden. Diese Erscheinung ist nur für das Ag CN kennzeichnend; sie bleibt aus, wenn die neutrale Silbersalzlösung mit Na Cl, Na Br oder KJ versetzt wird. Über die Verwendung von Methylrot als Adsorptionsindikator bei der Bestimmung von Silber als Silbercyanid und umgekehrt hoffe ich, in einer späteren Abhandlung berichten zu können.

⁹⁾ Über das Einwägen, dann Zerstören der Substanz vgl. E. SCHULEK und P. v. VILLECZ: Über die maßanal. Best. des Arsens usw. Ztschr. f. anal. Chemie, 76, 81 (1928—29).

selben Präparate aus denselben Stammlösungen mit 0,02-n-Thiocyanatlösung unter Verwendung von 0,5 cm³ 10% iger Ferrinitratlösung als Indikator titriert. Die Ergebnisse stimmen gut überein.

Tabelle III.

Benennung	Jodometrisches Verfahren					Verfahren nach Volhard				
	Einwaage g	Verbr. 0,01 n Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³		Ag-Gehalt %		Einwaage g	Verbr. 0,02n KCNS cm ³		Ag-Gehalt %	
		Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert		Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert
Kolloide Silberlösung . . .	0,5000	3,32	—	1,79	1,76	5,0000	4,05	4,05	1,75	1,75
	1,0000	6,49		1,75			4,05		1,75	
	2,0000	12,90		1,74			4,05		1,75	
»Collargol« . .	0,00471	12,63	12,64	72,32	72,38	0,01884	6,30	6,29	72,15	72,04
		12,65		72,44			6,28		71,92	
Proteinsilber . .	0,02465	7,58	7,57	8,29	8,28	0,06163	2,34	2,35	8,19	8,23
		7,56		8,27			2,35		8,23	
»Nuclargol« . .	0,02340	18,14	18,11	20,91	20,87	0,04680	4,49	4,48	20,70	20,65
		18,08		20,84			4,47		20,61	
»Choleval« . .	0,02400	9,30	9,30	10,45	10,45	0,06000	2,87	2,88	10,32	10,36
		9,30		10,45			2,89		10,39	
»Argonin« . .	0,02478	4,01	4,00	4,36	4,35	0,02478	0,50	—	4,35	—
		3,99		4,34			0,50		4,35	
»Albargin« . .	0,02361	13,20	13,23	15,08	15,11	0,05903	4,12	4,10	15,06	14,99
		13,25		15,13			4,08		14,91	

Es soll noch erwähnt werden, daß die Bestimmungen, welche nach dem Verbrennen der organischen Substanz und darauf folgendem Auflösen des Silbers ausgeführt worden sind, alle zu niedrig ausfielen.