

Titration von Cyanid nach Liebig

Die Bestimmung von Cyaniden nach der von Justus v. Liebig (1803 – 1873) angegebenen Methode ist ein klassisches maßanalytisches Verfahren.

Material/Geräte:

Analysenwaage, Bürette, 100 ml Becherglas, Magnetrührer(optional)

Chemikalien:

Silbernitratlösung 0,1 N (C)



Ammoniaklösung 25 % (C, N, Xi)



Kaliumiodid (Xn)



Analysensubstanz

Kaliumcyanid zur Synthese (N, T)



Versuchsdurchführung:

Hier wird der Gehalt einer Probe Kaliumcyanid *pro synthese* bestimmt. Von der Analysensubstanz werden 200 mg auf der analytischen Waage abgewogen und in einem kleinen Becherglas in 30-40 ml Wasser gelöst. Dann wird 1 ml Ammoniaklösung 25 % und eine Spatelspitze (100-150 mg) Kaliumiodid zugegeben und auf einem schwarzen Untergrund mit 0,1 N Silbernitratlösung titriert.

Jeder Tropfen ruft in der Flüssigkeit weißgelbe Schlieren hervor, die sich beim Rühren rasch vollständig auflösen. Nahe des Endpunktes geschieht die Auflösung langsamer, und schließlich wird die gesamte Flüssigkeit durch einen Tropfen der Maßlösung milchig gelbweiß gefärbt. Der Umschlagspunkt ist eindeutig zu erkennen.

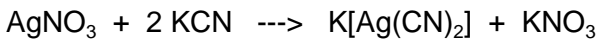
Ein Milliliter 0,1 N Silbernitratlösung ist 13,024 mg Kaliumcyanid äquivalent. Bei meiner Bestimmung wurden 14,65 ml der Maßlösung verbraucht, die 190,8 mg KCN in 200 mg Ausgangssubstanz entsprechen, mithin ein Gehalt von 95,4 %. Der Rest dürfte - neben Wasser - vor allem aus Kaliumcarbonat und Kaliumcyanat

Entsorgung:

Die austitrierte Lösung wird mit etwas Wasserstoffperoxid versetzt, stehen gelassen, mit Natriumchloridlösung gefällt und der ausgewaschene Niederschlag aus Silberchlorid (und –iodid) getrocknet und zur Rückgewinnung des Silbers aufbewahrt. Cyanidreste können außerdem durch Kochen mit Ammoniumpolysulfidlösung vernichtet werden.

Erklärungen:

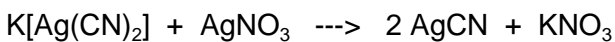
Das Cyanidion bildet mit Silber einen sehr gut wasserlöslichen und stabilen Komplex:



Molmasse Kaliumcyanid: 65,12 g/mol

Da sich 1 Mol Silbernitrat mit 2 Mol Kaliumcyanid umsetzt, entspricht 1 ml einer 0,1 M Silbernitratlösung (hier ist 1 Mol gleich 1 Val) 0,2 mmol Kaliumcyanid und damit 13,024 mg.

Der Endpunkt wird bei der klassischen Titration nach Liebig daran erkannt, daß sich in der klaren Flüssigkeit weißes, unlösliches Silbercyanid ausscheidet:



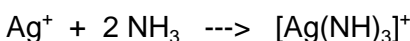
Bei diesem Vorgehen bildet sich während des Zutropfens der Maßlösung jedesmal eine Wolke des ziemlich flockigen Silbercyanids, das sich vor allem gegen Ende der Titration, wenn die Konzentration an freiem Cyanid stark gesunken ist, nur sehr langsam wieder auflöst. Die Titration wird angenehmer und der Umschlag besser erkennbar, wenn etwas Ammoniak (etwa 2 ml einer 25%igen Lösung auf 100 ml Titrationsflüssigkeit) und Kaliumiodid (ca. 0,2 g pro 100 ml) zugegeben werden. Der Niederschlag am Endpunkt besteht dann nicht aus Silbercyanid, sondern aus Silberiodid:

Löslichkeitsprodukte:

$$L_{\text{AgCN}} = 4 \times 10^{-12}$$

$$L_{\text{AgI}} = 10^{-16}$$

Wie man sieht, fällt Silberiodid - da sein Löslichkeitsprodukt um vier Zehnerpotenzen niedriger ist - vor dem Silbercyanid aus, wodurch der Endpunkt etwas zu früh angezeigt wird. Der Zusatz von Ammoniak korrigiert diesen Fehler, indem ein Teil der Silberionen komplex gebunden wird.

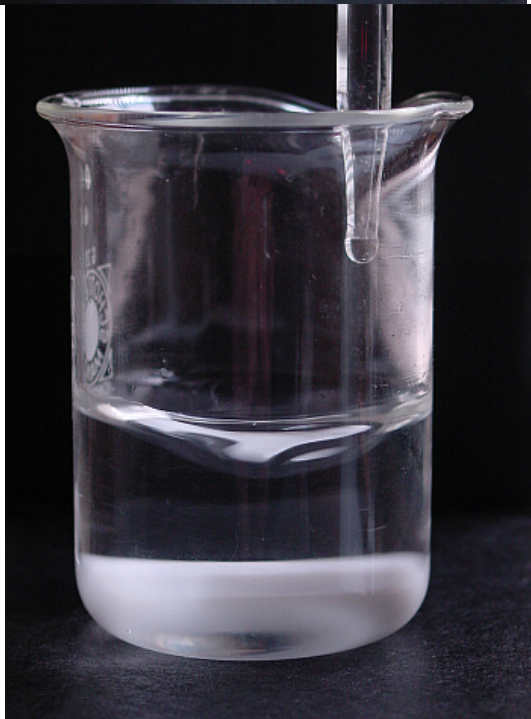
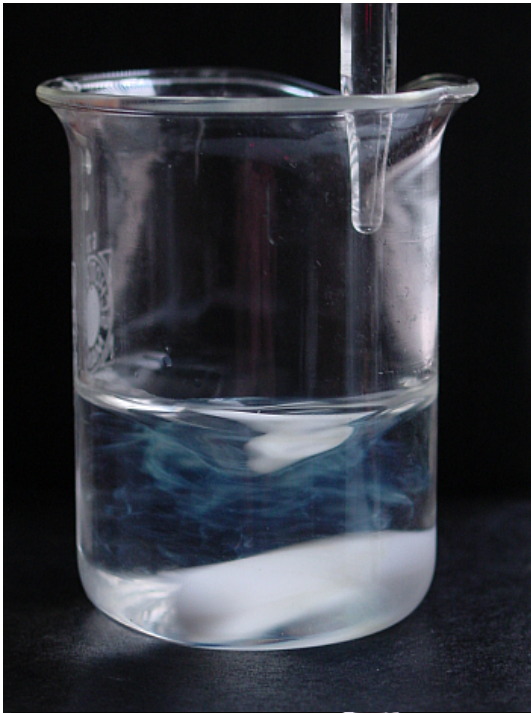


Dadurch sinkt die Silberionenkonzentration, so daß der Endpunkt richtig detektiert wird. Ausserdem wird das Wiederauflösen der intermediär gebildeten Niederschläge beim Eintropfen der Maßlösung stark beschleunigt. Das Ammoniak erlaubt auch, Cyanide genau zu bestimmen, wenn die zu titrierende Lösung von vorneherein Bromid ($L_{\text{AgBr}} = 4 \times 10^{-13}$) oder Iodid enthält.

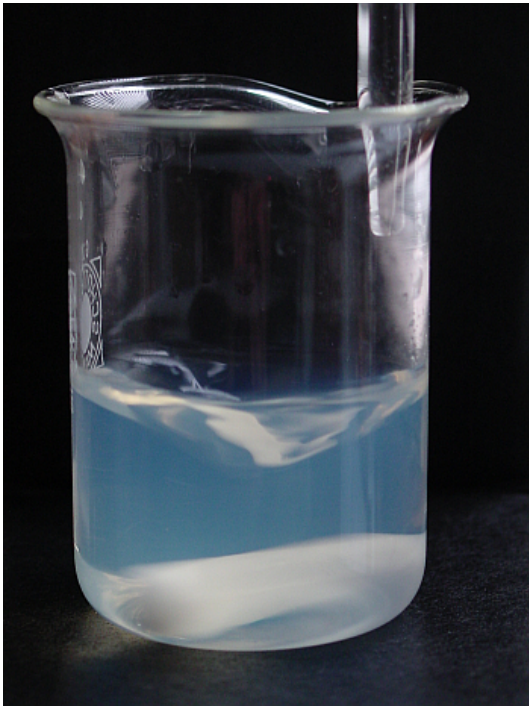
Literatur:

Poethke, Walter: Praktikum der Maßanalyse, 2. Auflage; Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main 1980; ISBN 3-87144-535-5

Bilder:



Titration mit Zusatz von KI und NH_3 - Ausfallen und Wiederauflösen der Trübung



Endpunkt der Titration



Titration ohne Zusätze - Ausfallen flockigen Silbercyanids