

## ÜBER DIE EXISTENZ UND THEORIE DER ELEKTROMEREN FORMEN DES CHLORCYANS

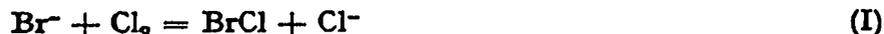
### EIN BEITRAG ZUR THEORIE DER JODOMETRISCHEN BROMIDBESTIMMUNG ÜBER BROMCYAN

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

*Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)*

Unlängst hat der eine von uns (E. SCHULEK)<sup>1</sup> ein jodometrisches Bromidbestimmungsverfahren veröffentlicht, welches die Bestimmung der Bromide auch in Gegenwart von Chloriden ermöglicht. — Fügt man zu einer bromidhaltigen Lösung, welche beliebige Mengen Chloride enthalten darf, frisch bereitetes, allerdings bromfreies (!) Chlorwasser im Überschuss zu und bindet die freien Halogene als Halogencyanide durch Hinzufügen von überschüssiger, frisch bereiteter, 5%-iger Kaliumcyanidlösung, so kann das entstandene BrCN quantitativ jodometrisch erfasst werden, da das gebildete Chlorcyan nach einer vom Säuregrad der Lösung abhängigen Wartezeit im Gegensatz zu BrCN das Jodidion nicht mehr oxydiert. Um den Reaktionsmechanismus dieses Verfahrens leichter überblicken zu können, sollen auch die Reaktionsgleichungen angegeben werden:



Wie schon in der Abhandlung von E. SCHULEK betont wurde, wird die Brombestimmung durch die zwei grundlegenden Tatsachen ermöglicht: a) Das entstandene BrCl reagiert mit KCN immer im Sinne der Gleichung II. Die Erklärung dieser Tatsache kann vorläufig unterbleiben. b) Interessanter erscheint uns aber die auch schon von R. LANG<sup>2</sup> beschriebene Beobachtung, dass das im Sinne der Gleichung III entstandene Chlorcyan eine kleine jodausscheidende Wirkung besitzt, welche aber — nach Beobachtung der Verfasser — nach einer bestimmten Zeit verschwindet. Diese Eigenschaft ist umso überraschender, als das BrCN und JCN ihre ebenfalls oxydierende Einwirkung auf Jodide in saurer Lösung beibehalten. Die Halogene: Chlor, Brom und Jod besitzen ein in der angeführten Reihenfolge abnehmendes Redoxpotential. Es ist schwer zu verstehen, warum diese Reihenfolge sich nach der Reaktion mit Cyanidionen umkehrt. Es ist weiter bemerkenswert, dass das frisch bereitete JCN das Iodidion in saurer Lösung zu oxydieren vermag, während das BrCN das Jodidion, nicht aber das Bromidion

*Literatur S. 151.*

oxydiert. Das ClCN oxydiert — wenn frisch bereitet — nach kurzer Zeit weder Jodide noch Bromide oder Chloride.

Die Frage kann auch anders gestellt werden. Nehmen wir an, dass in der Reaktion: elementares Chlor + Cyanidion, aus dem einen Chloratom des Chlor-moleküls ein negativ geladenes Chloridion entsteht, welches seinen Elektronenbedarf aus dem zweiten Chloratom des Moleküls bezieht, wodurch das letztere eine positive Ladung erhält. Bildet nun das positiv geladene Chlorion mit dem Cyanidion das Chlorcyan, so kann man sich fragen, wohin die positive Ladung des Chlorions verschwindet, wenn das Jodausscheidungsvermögen des letzteren nach einer gewissen Wartezeit verloren geht.

Allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass JCN und auch BrCN in zwei "elektromeren" Formen<sup>3</sup> auftreten können. Die Halogene Jod und Brom in ihren Cyanverbindungen besitzen in einigen Lösungsmitteln eine positive, in anderen dagegen eine negative Ladung, entsprechend den folgenden Gleichungen:



Eine derartige, aus dem elektrochemischen Verhalten festgestellte "Elektromerie" des JCN bzw. BrCN konnte nach den Literaturangaben<sup>4</sup> für das ClCN nicht bewiesen werden.

Um unseren Befunden eine theoretische Grundlage geben zu können, haben wir Versuche angestellt und als Arbeitshypothese die Existenz der Elektromerie auch für das ClCN im Sinne der Gleichung (VI) angenommen.



Wir glauben, dass die, beim Zusammengiessen von KCN-Lösung und frisch bereitetem (bromfreiem) Chlorwasser entstehende Verbindung von gelber Farbe, die auf Jodidionen oxydierend wirkt, mit anderen Worten die Verbindung, welche sich im Wasser mit gelber Farbe löst, die eine "elektromere" Form — und zwar die mit positiv geladenem Chlor — des Chlorcyans darstellt, welche aber in einer Zeitreaktion, vom Säuregrad und Temperatur des Reaktionsgemisches abhängig, in die zweite Form — die mit negativ geladenem Chlor — übergeht. Wir hofften mit reaktionskinetischen Versuchen in den recht verwickelten Reaktionsmechanismus der beschriebenen Erscheinungen Einblick zu erlangen. Es wurde schon gleich am Anfang dieser Versuche festgestellt, dass die Reaktion zwischen freiem Chlor und Cyanidion, ebenso wie die Umwandlung des gebildeten Chlorcyans im Sinne der Gleichung (V), sowie die Reaktion zwischen Chlorcyan mit positiv geladenem Chlor und Jodidion, Zeitreaktionen sind. Da sich die Veränderung der recht schwachen gelben Farbe der — "gelbes Chlorcyan" enthaltenden — Lösung mit den uns zur Verfügung stehenden photometrischen Apparaten nicht verfolgen liess, wendeten wir uns der jodometrischen Methode zu, obwohl diese für uns, wie schon erwähnt, gewisse Schwierigkeiten mit sich brachte.

*Literatur S. 151.*

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

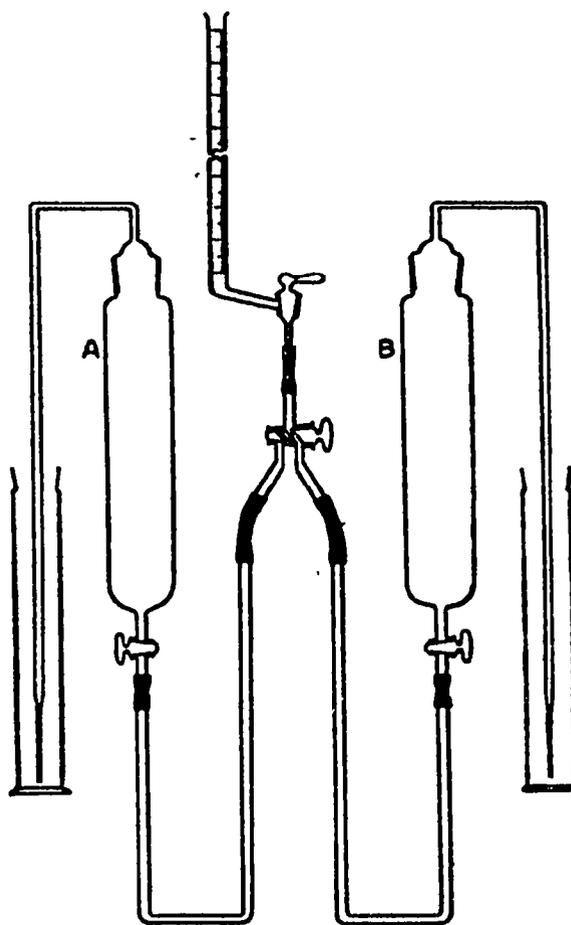
Die Ausführung der Versuche richtete sich nach dem pH-Wert und Temperatur der Reaktionsflüssigkeit. Demgemäss soll diese für einen jeden Fall einzeln angegeben werden.

*Reaktionskinetische Messungen in 2.67 bzw. 1.73 N schwefelsauren Lösungen bei 22°.* Die 50 ml betragende Lösung ist bezüglich auf Chlor 0.01 N, auf KCN dagegen 0.02 N. Besonders wichtig ist die Reihenfolge, in der die Lösungen eingefüllt werden. Die Versuche wurden in starkwandigen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel und kelchartig über den Stöpsel ragenden Hals (sogenannte BUCHBÖCK'sche Kolben mit Sperrflüssigkeit<sup>5)</sup> von etwa 500 ml Inhalt ausgeführt.

Zuerst wurde die berechnete Menge Wasser aus einer Bürette in den Kolben eingeführt, dann vorsichtig eine Ampulle mit genau 2 ml 0.4 N KCN-Lösung eingeleitet. Nun unterschichteten wir das Wasser aus einer Pipette genau mit 10.00 ml einer 13.45 N bzw. 8.65 N Schwefelsäure. Endlich wurde soviel frisch bereitetes Chlorwasser mit Hilfe des für solche Zwecke konstruierten Apparates\* (Fig. 1.) zwischen Wasser und Schwefelsäure ge-

\* Die zum genauen Abmessen einer bestimmten Menge Chlor- bzw. Bromwasser dienende Vorrichtung (Fig. 1) besteht aus einem schlanken zylindrischen Behälter (von etwa 25 mm Durchmesser, 200 mm Höhe, und von einem Inhalt von etwa 150 ml) welcher unten in einen Glasrohr (mit einem inneren Durchmesser von etwa 2 mm mit einem Glashahn (ev. Karlsruher-Hahn) endigt. Am oberen Teil des Behälters ist ein Aufsatz mit einer 200 mm langen, zweimal rechtwinklig genogenen Kapillarröhre angeschliffen. Der Behälter wird samt Ausflussrohr mit Chlorwasser luftblasenfrei gefüllt und mittels eines Kautschukrohres mit einer Feinburette (auf 0.05 ml eingeteilt) verbunden. Bürette und Kautschukrohr sind luftblasenfrei mit gesättigter Kochsalzlösung (welche, um die Kapillaraktivität der Kochsalzlösung herunterzudrücken, 0.1-0.2 v/v % Alkohol enthält) beschickt. — Nun können mit Hilfe des Kapillaraufsatzes genaue Teile Chlor- bzw. Bromwasser ohne Titeränderung mit grosser Genauigkeit unter Wasser geschichtet werden. Wie die Stärke des Chlor- bzw. Bromwassers zu bestimmen ist, versteht sich von selbst. — Hat man zwei Behälter, so können Chlor- und Bromwasser durch Anwendung eines Y-Rohres oder Dreiweghahnes und verzweigten Kautschukrohres mit derselben Bürette nacheinander abgemessen werden.

Literatur S. 151.



2 cm  
Fig. 1

schichtet, dass die insgesamt 50 ml betragende Lösung die Normalität 0.01 bezogen auf freies Chlor erreicht. — Der Kolben wurde nun in einem Thermostat auf die Temperatur 22° eingestellt und der Inhalt durch Umschwenken gemischt. Durch ein plötzliches starkes Schütteln konnte die KCN-Phiole unter gleichzeitiger in Gang Setzung einer Stoppuhr zerbrochen werden. Der Kolbeninhalt wurde eine genau gemessene Zeit hindurch im Thermostat geschüttelt. Während des Schüttelns wurde der Glasstopfen einigemal gelockert, damit sich die Flüssigkeit in dem Schliff erneuert. Nach Ablauf der bestimmten Reaktionsdauer wurde in den Kelch des Kolbens 10 ml 10%-ige KJ-Lösung und soviel 10%-ige  $\text{KHCO}_3$ -Lösung gegeben, dass der Kolbeninhalt bezogen auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  normal wird. Durch Lockern des Kolbenstößels wird nun die Lösung aus dem Kelch in den Kolben gelassen, wodurch die zu messende Reaktion abgestellt wird. Im selben Moment wird auch die Reaktionsdauer auf der Stoppuhr abgelesen. Man wartet genau 20 Minuten. Erst jetzt wird das abgeschiedene Jod mit 0.01 N-er  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung unter Verwendung von 10 Tropfen einer 1%-igen Stärkelösung<sup>6</sup> titriert. Allerdings liess sich bei dieser Arbeitsweise eine kleine oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes bemerken. Diese konnte aber empirisch korrigiert werden, in dem wir nach weiteren 20 Minuten den Mehrverbrauch an Thiosulfat feststellten, und diesen in Abzug brachten. (Dieser Wert wurde übrigens in mehreren "Leerversuchen" kontrolliert.)

*Reaktionskinetische Messungen in Lösungen mit dem pH-Wert 1.6, 2.2 und 9.1 bei 22°.* Das oben beschriebene Verfahren wurde mit der Abänderung verwendet, dass beim Abstellen der Reaktion 10%-ige KJ-Lösung und soviel 20%-ige Salzsäure in den Kelch des Kolbens gegeben wurde, dass der Kolbeninhalt bezüglich auf Säure "normal" wird.

*Reaktionskinetische Messungen in Lösungen von verschiedenen pH-Werten bei 0°.* Die Messungen wurden auf die oben beschriebene Weise aber bis zur Abstellung der Reaktion in einem Thermostat von 0° ausgeführt. Das Titrieren selbst erfolgte bei Zimmertemperatur.

*Reaktionskinetische Messungen in Lösungen von verschiedenen pH-Werten bei 38°.* Die noch nicht vermischte Flüssigkeit wurde in einem Thermostat auf 38° erwärmt, der Kolbenstößel gelockert, damit die ausgedehnte Luft entweichen kann. Erst jetzt wird die Flüssigkeit durch Umschwenken vermischt. Im übrigen verfährt man so, wie oben beschrieben.

Die mit den beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte, welche zum Teil zur rechnerischen Feststellung der Reaktionsordnung dienten, sind in den Tabellen I—XI zusammengefasst.

#### BESPRECHUNG DER RESULTATE

Aus den in Tabelle I zusammengestellten reaktionskinetischen Messungen, welche allerdings nur als Orientierungsversuche gelten, liess sich die Umwandlung des "gelben Chlorcyans" nach Überwindung einiger rechnerischer Schwierigkeiten

*Literatur S. 151.*

TABELLE I

Temperatur: 22°.

Gesamtvolum des Reaktions- gemisches ml	Anfangs- konzent- ration N	Reaktionsdauer in Sekunden					
		30	60	120	300	480	720
		Verbrauch an 0.01 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml					
50	0.01	17.18	5.28	0.75	0.56	0.42	0.21
50	0.01	17.40	5.20	0.78	0.53	0.43	0.22
Berechnete Konzentration des Cl <sup>+δ</sup> -CN N·10 <sup>-5</sup> .		85.9	26.4	3.75	2.80	2.10	1.05
		87.0	26.0	3.90	2.65	2.15	1.10

TABELLE II

Reaktion abgestellt		Reaktions- konstante (für Reaktion erster Ordnung) bei 22°
I nach Sek.	II nach Sek.	
120	300	1.62·10 <sup>-3</sup> 1.92·10 <sup>-3</sup> 1.84·10 <sup>-3</sup> 2.14·10 <sup>-3</sup> M.-Wert: 1.88·10 <sup>-3</sup>
300	480	1.60·10 <sup>-3</sup> 1.47·10 <sup>-3</sup> 1.29·10 <sup>-3</sup> M.-Wert: 1.45·10 <sup>-3</sup>
120	720	2.12·10 <sup>-3</sup> 2.18·10 <sup>-3</sup> 2.04·10 <sup>-3</sup> 2.11·10 <sup>-3</sup> M.-Wert: 2.11·10 <sup>-3</sup>
300	720	2.33·10 <sup>-3</sup> 2.22·10 <sup>-3</sup> 2.20·10 <sup>-3</sup> 2.09·10 <sup>-3</sup> M.-Wert: 2.21·10 <sup>-3</sup>

als Reaktion erster Ordnung beschreiben (Tabelle II). Die Reaktionskonstante ändert sich mit dem Säuregrad und der Temperatur des Reaktionsgemisches, wie sich dies aus den kinetischen Versuchsdaten der Tabellen III, IV und V berechnen

Literatur S. 151.

liess. Die Änderung dieser Konstante bis  $\text{pH} = 0$  ist klein, um in dem Bereiche von  $\text{pH} = 0-3$  beträchtlich zuzunehmen. Über  $\text{pH} = 3$  ist die Zunahme der Reaktionskonstante äusserst klein. (Vgl. hierüber die Tabellen VI, VII, VIII, Fig. 3).

Um uns in dem Tatsachenmaterial orientieren zu können, müssen wir zuerst sämtliche Reaktionen, welche sich im Reaktionsraum von dem Moment des Zusammenmischens von Chlorwasser und KCN-Lösung abspielen, überblicken. Die Reaktion zwischen Chlor und KCN stellt eine Stossreaktion dar, welche aber gleichzeitig temperatur- und pH-abhängig ist. Als Ursache der pH-Abhängigkeit kann angenommen werden, dass das Chlormolekül mit dem Cyanidion leichter als mit dem Blausäuremolekül zu reagieren vermag. Reaktionskinetische Versuche in dieser Richtung wurden zwar nicht ausgeführt, doch besteht die Möglichkeit

TABELLE III

Temperatur:  $0^\circ$ .

$\frac{\text{CH}}{N}$	Reaktion abgestellt		Verbraucht 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ml	
	I	II	I	II
	nach Sek.	nach Sek.		
1.73	510	600	0.58 0.58	0.47 0.48
$10^{-0.1}$	45	60	0.60 0.20 0.21	0.46 0.13 0.12 0.12

TABELLE IV

Temperatur:  $22^\circ$ .

$\frac{\text{CH}}{N}$	Reaktion abgestellt		Verbrauch 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ml	
	I	II	I	II
	nach Sek.	nach Sek.		
2.67	240	480	0.56 0.56	0.34 0.35 0.35
1.73	210	300	0.58 0.59	0.49 0.48
$10^{-1.6}$	60	90	1.10 1.09	0.56 0.55
$10^{-2.2}$	45	60	1.00 1.00	0.65 0.65
$10^{-0.1}$	30	45	0.23 0.22	0.15 0.15

Literatur S. 151.

TABELLE V

Temperatur: 38°.

$\frac{C_H}{N}$	Reaktion abgestellt		Verbraucht 0.01 N $Na_2S_2O_3$ -Lösung	
	I nach Sek.	II nach Sek.	ml	
			I	II
1.73	300	450	0.64 0.64 0.65	0.53 0.54 0.54

TABELLE VI

Temperatur: 0°.

$\frac{C_H}{N}$	Reaktion abgestellt		Normalität berechnet		Reaktionskonstante
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II	
1.73	510	600	$2.9 \cdot 10^{-8}$ $2.9 \cdot 10^{-8}$ $3.0 \cdot 10^{-8}$	$2.35 \cdot 10^{-8}$ $2.40 \cdot 10^{-8}$ $2.30 \cdot 10^{-8}$	$2.34 \cdot 10^{-8}$ $2.10 \cdot 10^{-8}$ $2.57 \cdot 10^{-8}$ $2.71 \cdot 10^{-8}$ $2.48 \cdot 10^{-8}$ $2.95 \cdot 10^{-8}$ Mittelwert $2.46 \cdot 10^{-8}$
$10^{-0.1}$	45	60	$1.0 \cdot 10^{-8}$ $1.05 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-8}$ $6.0 \cdot 10^{-8}$ $6.0 \cdot 10^{-8}$	$2.87 \cdot 10^{-8}$ $3.41 \cdot 10^{-8}$ $3.41 \cdot 10^{-8}$ $3.20 \cdot 10^{-8}$ $3.73 \cdot 10^{-8}$ $3.73 \cdot 10^{-8}$ Mittelwert $3.39 \cdot 10^{-8}$

aus den Versuchsdaten der Tabelle IV darauf zu schliessen. Der Thiosulfatverbrauch erreicht nämlich in stark saurer Lösung nach längerer Wartezeit denselben Wert wie in weniger saurem Medium. Dies bedeutet bei graphischer Darstellung, dass der Wendepunkt der Kurve in weniger saurer Lösung viel schneller, als in stark saurer erreicht wird, wo übrigens auch freies Chlor Störungen hervorzurufen vermag.

Wie schon erwähnt, wäre zu erwarten, dass das Chlor mit dem KCN ein Chlorcyan mit positiv geladenem Chlor liefert. Die reaktionskinetischen Versuche sprechen aber dagegen. Berechnet man nämlich durch Extrapolierung aus den Reaktionskonstanten (Tabelle VII) die Konzentrationen des auf Jodidion aktiven (gelben)  $Cl-CN$  (Tabelle X) auf die Zeit  $t = 0$ , was mit der Annahme, dass die Reaktion zwischen Chlor und KCN momentan verläuft, gleichbedeutend ist,

Literatur S. 151.

Temperatur : 22°.

TABELLE VII

CH N	Reaktion abgestellt		Normalität berechnet		Reaktionskonstante
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II	
2.67	240	480	2.8·10 <sup>-5</sup> 2.8·10 <sup>-5</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup> 1.75·10 <sup>-5</sup> 1.75·10 <sup>-5</sup>	2.08·10 <sup>-3</sup> 2.08·10 <sup>-3</sup> 1.96·10 <sup>-3</sup> 1.96·10 <sup>-3</sup> 1.96·10 <sup>-3</sup> 1.96·10 <sup>-3</sup> Mittelw: 1.99·10 <sup>-3</sup>
1.73	210	300	2.9·10 <sup>-5</sup> 2.95·10 <sup>-5</sup>	2.45·10 <sup>-5</sup> 2.40·10 <sup>-5</sup>	1.88·10 <sup>-3</sup> 2.10·10 <sup>-3</sup> 2.06·10 <sup>-3</sup> 2.29·10 <sup>-3</sup> Mittelw: 2.08·10 <sup>-3</sup>
10 <sup>-1.6</sup>	60	90	5.5·10 <sup>-5</sup> 5.45·10 <sup>-5</sup>	2.8·10 <sup>-5</sup> 2.75·10 <sup>-5</sup>	2.25·10 <sup>-2</sup> 2.31·10 <sup>-2</sup> 2.96·10 <sup>-2</sup> 2.28·10 <sup>-2</sup> Mittelw: 2.20·10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-2.2</sup>	45	60	5.0·10 <sup>-5</sup> 5.0·10 <sup>-5</sup>	3.3·10 <sup>-5</sup> 3.3·10 <sup>-5</sup>	2.77·10 <sup>-2</sup> 3.3·10 <sup>-2</sup> Mittelw: 2.77·10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-3.1</sup>	30	45	1.15·10 <sup>-5</sup> 1.10·10 <sup>-5</sup>	7.5·10 <sup>-6</sup> 7.5·10 <sup>-6</sup>	2.85·10 <sup>-2</sup> 2.85·10 <sup>-2</sup> 2.55·10 <sup>-2</sup> Mittelw: 2.75·10 <sup>-2</sup>

Temperatur: 38°.

TABELLE VIII

CH N	Reaktion abgestellt		Normalität berechnet		Reaktionkonstante
	I nach Sek.	II nach Sek.	I	II	
1.73	300	450	3.20·10 <sup>-5</sup> 3.20·10 <sup>-5</sup> 3.25·10 <sup>-5</sup>	2.65·10 <sup>-5</sup> 2.70·10 <sup>-5</sup> 2.70·10 <sup>-5</sup>	1.26·10 <sup>-3</sup> 1.26·10 <sup>-3</sup> 1.13·10 <sup>-3</sup> 1.13·10 <sup>-3</sup> 1.13·10 <sup>-3</sup> 1.13·10 <sup>-3</sup> 1.36·10 <sup>-3</sup> 1.23·10 <sup>-3</sup> 1.23·10 <sup>-3</sup> Mittelw: 1.20·10 <sup>-3</sup>

Literatur S. 151.

TABELLE IX

$\frac{C_H}{N}$	Anfangskonzentration des $Cl^{+\delta}\text{-CN}$		
	bei 0° $N$	bei 22° $N$	bei 38° $N$
1.73	$9.55 \cdot 10^{-5}$ $8.45 \cdot 10^{-5}$ $10.67 \cdot 10^{-5}$ $11.85 \cdot 10^{-5}$ $10.61 \cdot 10^{-5}$ $13.48 \cdot 10^{-5}$ M.-W. $10.76 \cdot 10^{-5}$	$4.30 \cdot 10^{-5}$ $4.58 \cdot 10^{-5}$ $4.47 \cdot 10^{-5}$ $4.69 \cdot 10^{-5}$ $4.54 \cdot 10^{-5}$ $4.77 \cdot 10^{-5}$ M.-W. $4.56 \cdot 10^{-5}$	$4.66 \cdot 10^{-5}$ $4.48 \cdot 10^{-5}$ $4.62 \cdot 10^{-5}$ $4.58 \cdot 10^{-5}$ M.-W. $4.50 \cdot 10^{-5}$
$10^{-9.1}$	$3.64 \cdot 10^{-5}$ $4.64 \cdot 10^{-5}$ $4.21 \cdot 10^{-5}$ $5.35 \cdot 10^{-5}$ M.-W. $4.46 \cdot 10^{-5}$	$2.70 \cdot 10^{-5}$ $2.36 \cdot 10^{-5}$ $2.47 \cdot 10^{-5}$ $2.62 \cdot 10^{-5}$ $2.51 \cdot 10^{-5}$ M.-W. $2.53 \cdot 10^{-5}$	

so finden wir, dass sich nur ein winziger Bruchteil des ursprünglich vorhandenen Chlors in gelbes Chlorcyan umgewandelt hat. Diese Menge ändert sich wie eine pH-Funktion nach einer Maximumkurve (Fig. 4) und vermindert sich mit der Temperaturerhöhung. (Tabelle IX, Fig. 2). Es kann also mit Recht angenommen werden, dass in der Stossreaktion zweierlei Reaktionsprodukte entstehen, und zwar ein Chlorcyan, welches das Jodidion zu oxydieren vermag und ein zweites, welches dies nicht tut.

Bevor wir die von uns aufgestellte Theorie besprechen, wollen wir das gesamte Beweismaterial nochmals überblicken.

Für die Annahme des Chlorcyans mit positivem Chloratom sprechen folgende Beobachtungen:

1. Beim Zusammengiessen von Chlorwasser und KCN-Lösung nimmt die Reaktionsflüssigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert eine gelbliche bis gelbe Farbe an, welche aber ebenfalls in Abhängigkeit vom pH bald verschwindet. Im selben Masse nimmt auch das Jodid-oxydierende Vermögen der Lösung ab.

2. Die Reaktion zwischen freiem Chlor und Jodidion ist eine momentane, die zwischen Bromcyan und Jodidion dagegen eine Zeitreaktion. Wie diesbezügliche Literatur S. 157.

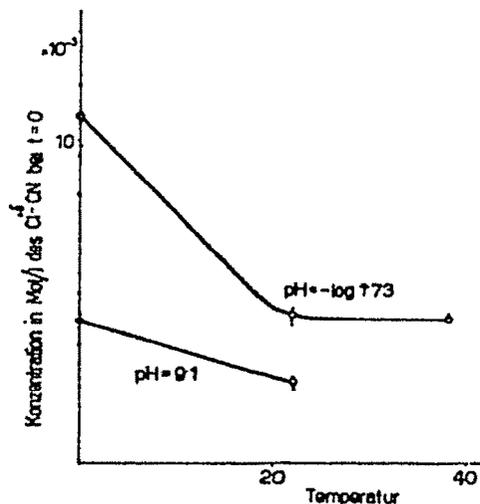


Fig. 2

TABELLE X

$\frac{CH}{N}$	2.67	1.73	$10^{-1.6}$	$10^{-2.2}$	$10^{-3.1}$
Anfangskonzentration ( $t=0$ ) des $Cl^{+\delta}-CN$ $N \cdot 10^{-5}$	4.61 4.61 4.48 4.48 4.48 4.48	4.30 4.50 4.46 4.69 4.37 4.58 4.77	21.01 21.78 17.82 23.18 20.39 20.58 21.20 21.98 21.59 20.58	17.39 17.39	2.70 2.47
Mittelwert:	4.52	4.52	21.01	17.39	2.58

Versuche zeigten, kann die Reaktion zwischen freiem Chlor und KCN zeitlich verfolgt werden, wie auch das gelbliche bis gelbe Reaktionsprodukt nicht augenblicklich aus dem KJ Jod freimacht.

3. Nun ergibt sich die Frage, ob die erwähnte Jodausscheidung nicht etwa durch das noch nicht gebundene Chlor verursacht wurde. Dagegen sprechen aber die folgenden Beobachtungen:

a. Wird die Jodausscheidung als eine Zeitreaktion graphisch dargestellt, so erhält man eine Kurve mit einer ausgeprägten Brechung. Diese Tatsache spricht

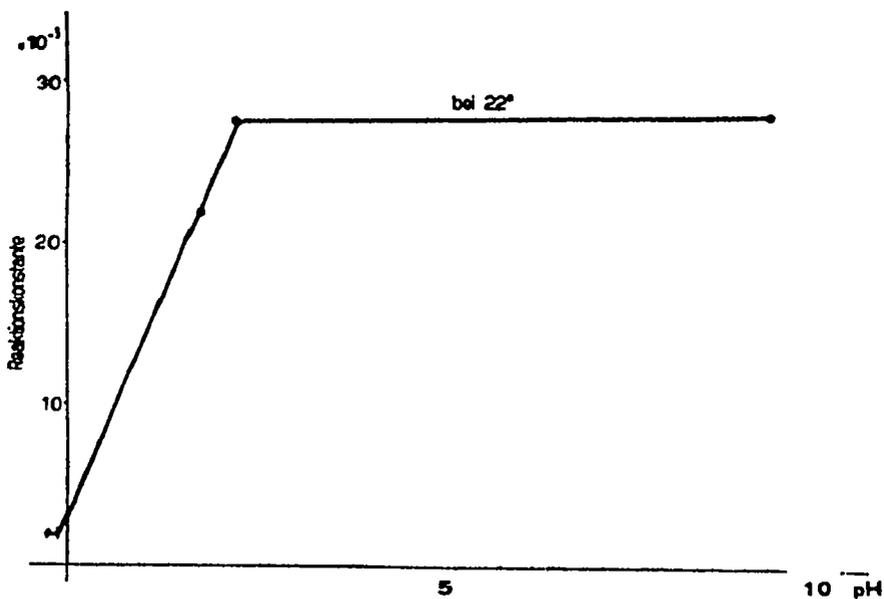


Fig. 3

Literatur S. 151.

allerdings dafür, dass es sich in diesem Fall nicht etwa um eine alleinige Reaktion handelt.

b. Die bei  $0^\circ$  und  $22^\circ$  bestimmten Reaktionskonstanten unterscheiden sich voneinander. Die Konstante bei  $0^\circ$  ist grösser als bei  $22^\circ$ , obwohl sich die Konzentration der auf Jodide aktiven Stoffe in den gleichen Zeitabständen bei  $0^\circ$  grösser als bei  $22^\circ$  erwiesen hat. (Vgl. Tabellen III, IV, VI, VII).

4. Für das jodidaktive "gelbe Chlorcyan" spricht endlich auch die Überlegung, dass in der Reaktion zwischen Chlor und Cyanidion Chloridion entsteht, das sein Elektron von seinem Chlorpartner in dem Chlormolekül gewonnen hat.

Um die beschriebenen Erscheinungen zu erklären bedienen wir uns der folgenden Arbeitshypothese. Die Bindung in dem Cl-CN-Molekül ist homöopolarer Art. Die Verteilung der an der Bindung teilnehmenden Elektronen ist keine statische. Die relative Anordnung dieser Elektronen um die Atomkerne ändert sich also ständig. Um ein noch anschaulicheres Bild zu gewinnen, soll die Anordnung der Schwerpunkte der Elektronen anstatt der Elektronen selbst betrachtet werden. Ist die Elektronenaffinität der Atome eines beliebigen Moleküls die gleiche\*, so nimmt der Schwerpunkt der an der Bindung beteiligten Elektronen eine symmetrische Lage zwischen den Atomkernen ein. Ist aber die Elektronenaffinität der Atome verschieden, so verschiebt sich der Schwerpunkt der Elektronen in den Raumteil jenes Atomkernes, welcher die grössere Elektronenaffinität besitzt. Somit erhält der letztere eine gewisse negative Ladung im Vergleich zu dem anderen.

Wir wollen nun zeigen, wie sich diese Theorie auf das Cl-CN anwenden lässt. In diesem Fall besitzt das Chlor die grössere Elektronenaffinität. Der Schwerpunkt der Bindungselektronen befindet sich demzufolge in dem Raumteil des Atomkernes vom Chlor. Da sich aber bei der Bildung des Cl-CN-Moleküls auch Chloridion bildet, welches das dazu nötige Elektron von dem zweiten Atom des Chlormoleküls bezieht, muss sich notwendigerweise — wenn auch intermediär — ein Chlorcyan mit positiv geladenem Chlor bilden, welches sich aber im Sinne unserer Theorie in einer Zeitreaktion in die stabile Form umzuwandeln strebt, wo das Chlor im Vergleich zu dem Cyan eine negative Ladung trägt. Diese Umwandlung lässt sich als eine Reaktion erster Ordnung beschreiben. Allerdings wurde die ganze Erscheinung unsererseits nur vom Standpunkt des Chlors betrachtet. Man könnte die vorübergehende jodausscheidende Eigenschaft des Chlorcyans auch durch die isomere Umwandlung des Cyans im Cl-CN-Molekül interpretieren (P. ENDRÖI), obwohl nach den Literaturangaben die Halogencyanide keine Ionenverbindungen sind und daher keine *iso*Cyangupe enthalten. Dies würde aber von unserem Standpunkte nichts sagen, da uns nur der Umstand interessiert, ob sich bei der Bildung des auf Jodide aktiven Chlorcyans der Schwerpunkt der Elektronen in dem Raumteil des Chlors oder des Cyans befindet.

\*) Einfachheitshalber soll hier ein aus zwei Atomen bestehendes Molekül besprochen werden.

Nach unserer Auffassung schwingt der Schwerpunkt der Elektronen und kann nur nach Aufnahme einer bestimmten Aktivierungsenergie das durch die Anziehungskraft der Atome bedingte Potential überwinden. Gelangt nun der Schwerpunkt durch die Mitte der Verbindungslinie des idealisierten Moleküls, so bildet sich die stabile Form des Moleküls aus, in welcher das Chlor nicht mehr an Elektronenmangel leidet. Dies hat zur Folge, dass sich die jodausscheidende Eigenschaft des Chlorcyans aufhebt.

Es wird nun von Interesse sein, wie sich die pH-Abhängigkeit der jodausscheidenden Eigenschaft des Chlorcyans und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante interpretieren lässt.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktionskonstante lässt sich mit unserer Theorie folgendermassen erklären. Da die CN-Gruppe eine dreifache Bindung enthält, so ist sie im Stande fremde Moleküle und Ionen in starkem Masse zu assoziieren. Ist die Wasserstoffionenkonzentration gross, so wird die CN-Gruppe von Hydroxoniumionen umgeben. Dies hat nun zur Folge, dass der Elektronenschwerpunkt nur schwer in den Raumteil des zweiten Atoms verschoben werden kann. Deshalb weist die Reaktionskonstante einen kleineren Wert auf, wenn der pH-Wert sich verkleinert. Steigt dieser an, so vermindern sich die Hydroxoniumionen; die Solvathülle der Cyangruppe wird also grösstenteils

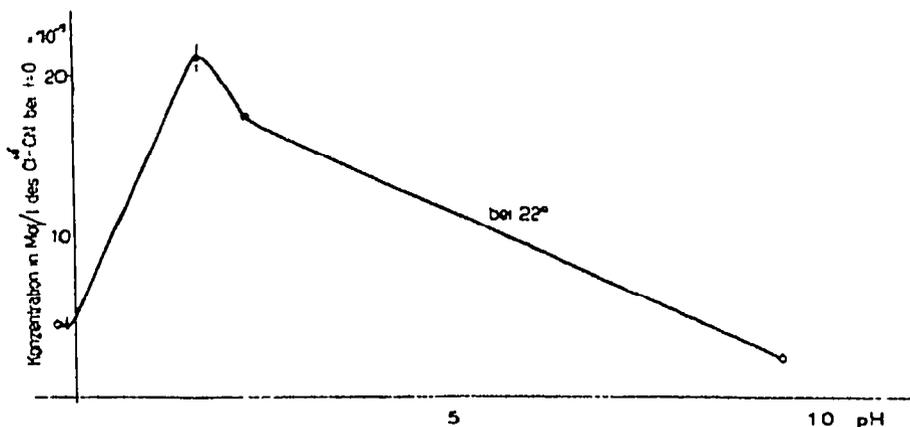


Fig. 4

aus Wassermolekülen bestehen, die allenfalls ein kleineres Hindernis für die Verschiebung des Elektronenschwerpunktes bedeuten. Demzufolge wird auch die Reaktionskonstante grösser. Die Versuche zeigten aber gleich, dass die sprunghafte Erhöhung der Reaktionskonstante später etwas nachliess. Dies war übrigens zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit der Elektronenschwerpunktverschiebung mit dem Ansteigen der Hydroxylienkonzentration zunimmt.

Literatur S. 151.

Es bedarf weiters einer Erklärung, warum sich die pH-abhängige Konzentration des "gelben Cl—CN" als eine pH-Funktion graphisch als eine Maximumkurve (Fig. 4) darstellen liess, wenn die Konzentrationswerte durch Extrapolation auf  $t=0$  berechnet wurden. Wir sind der Meinung, dass bei  $\text{pH} = 1$  das HCN-Molekül durch Hydroxoniumionen umgeben wird, wodurch sich ein positiv geladenes Assoziat bildet, was allerdings die Ausbildung eines grösseren Assoziats verhindert. Da die Reaktion zwischen Chlor und HCN eine Stossreaktion darstellt, so ist die Möglichkeit gegeben, dass das Chlormolekül ganz in die Nähe des HCN-Moleküls gelange. Ist dies der Fall, so ist eine grössere Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass das Chloratom beim Zusammenstoss mit dem HCN den Elektronenschwerpunkt zu sich hinüberzieht.

Erhöht sich die Reaktionskonstante, so entsteht auf einmal mehr Cl—CN (mit negativem Chlor). Das bedeutet nach unserer Theorie, dass sich in diesem Fall grössere Assoziat bilden können, welche dann schon im Stande sind zu verhindern, dass das Chloratom im Moment der Bildung des Chlorcyans den Elektronenschwerpunkt in seinen Wirkungsraum hinüberzieht.

Sinkt die Wasserstoffionenkonzentration, so sinkt auch die berechnete Anfangskonzentration des "gelben Cl—CN". Die Ursache dieser Erscheinung ist nach unserer Meinung in dem Umstand zu suchen, dass sich bei höheren pH-Werten Cyanidionen bilden, und der Energiebedarf der Reaktion zwischen Chlor und Cyanidion viel kleiner als zwischen Chlor und HCN ist. Somit kann ein grösserer Anteil der kinetischen Energie zum gegenseitigen Annähern des Chlors bzw. Cyanidions verwendet werden und demzufolge entsteht weniger positives Chlor enthaltendes (gelbes) Cl—CN.

Wie die diesbezüglichen Versuche zeigten (Tabelle XI, Fig. 5), sinkt die Reaktionskonstante mit steigender Temperatur. Um dies zu erklären, könnte man glauben, dass es sich hier um vorgelegte Gleichgewichte handelt. Da aber die Aktivierungsenergie mit der Temperaturerhöhung zunimmt, müsste man annehmen, dass sich zu der exothermen Reaktionswärme des vorgelegten Gleichgewichtes noch Dissoziationsenergien addieren. In unserem Fall könnte nur die Dissoziationsenergie des "gelben Cl—CN" in Frage kommen. Eine derartige Dissoziation wäre aber mit der Bildung von positiv geladenen Chlorionen verbunden, welche mit den Chloridionen Chlormoleküle liefern

*Lit eratur S. 151.*

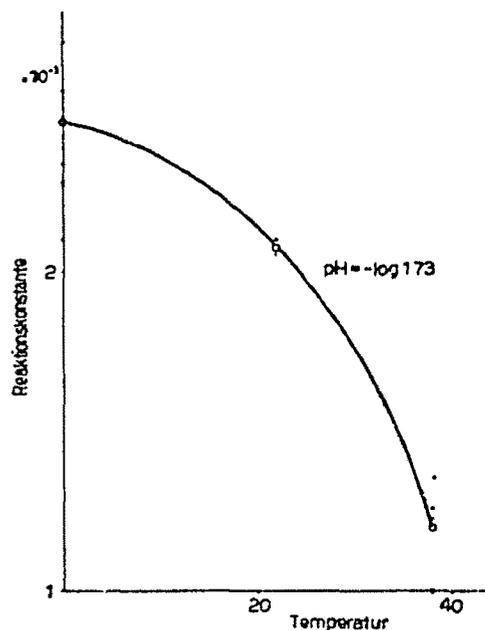


Fig. 5

TABELLE XI

Temperatur	0°	22°	38°
Reaktionskonstante	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$

würden. Die Chlormoleküle würden dann schon in der geschilderten Weise unter Bildung von Cl—CN weiter reagieren, was mit der Erhöhung der Reaktionskonstante verbunden wäre. Unsere Versuche sprechen aber dagegen.

Nach unserer Theorie lässt sich die Abnahme der Reaktionskonstante damit erklären, dass der Abstand zwischen den Atomen unseres Modellmoleküls zunimmt und sich damit die Wahrscheinlichkeit des Hinüberziehens des Elektronenschwerpunktes sehr vermindert.

Wir wollen schliesslich nicht versäumen, die jodausscheidende Eigenschaft und Entropie der Halogencyanide, das Dicyan inbegriffen, in einer kleinen Aufstellung zu vergleichen (Tabelle XII).

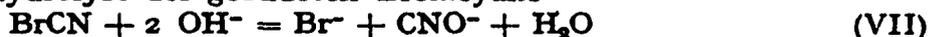
TABELLE XII

Entstehungsbedingungen		Elektromerie in wässriger Lösung	Jodausscheidende Eigenschaft	Entropie
Cl-CN	in saurer und in schwach alkalischer Lösung	temperatur- und pH-abhängig, vorübergehend	temperatur- und pH-abhängig, vorübergehend und klein	54.72
CN-CN			verschwindend klein	57.90
Br-CN	in saurer und in schwach alkalischer Lösung	nur in nicht wässriger Lösung nachweisbar	quantitativ, zeitlich verfolgbar; von Säuregrad u. Jodkonzentration abhängig	58.26
J-CN	nur in schwach alkalischer Lösung	nur in nicht wässriger Lösung nachweisbar	in saurer Lösung momentan und quantitativ	60.76

Zusammenfassend kann nun für die Praxis der Bromidbestimmung über BrCN folgendes gesagt werden. Die Reagenzien, besonders das Chlorwasser, sollen unbedingt bromfrei sein. Das aus dem Handel bezogene flüssige Chlor, ebenso wie die Salzsäure, ist fast immer brom- bzw. bromidhaltig. Die Oxydation des

*Literatur S. 151.*

Bromidions zu BrCl soll vorteilhaft in auf Methylrot eben schwach saurem Medium (pH 3—4) ausgeführt werden. Eine 0.3—0.5 %-ige Borsäurelösung ist besonders zu empfehlen. Eine schwach saure Lösung ist aus zwei Gründen zu wählen. In saurer Lösung ist die bis zu Bromatbildung<sup>7</sup> schreitende Oxydation, ebenso wie die Hydrolyse des gebildeten Bromcyans



nicht zu befürchten. Unter diesen Umständen wird die Gefahr der Bildung von auf Jodide aktivem „gelben Chlorcyan“ durch eine kurze Wartezeit von zwei Minuten völlig behoben. Es ist allenfalls ratsam während dieser Zeit das Reaktionsgemenge öfters zu schütteln, damit das in dem Dampfraum befindliche BrCl bzw. Cl<sub>2</sub> durch das KCN völlig gebunden werde.

#### ZUSAMMENFASSUNG

In dem jodometrischen Bromidbestimmungsverfahren über BrCN von E. SCHULEK entsteht in Abhängigkeit von Temperatur und pH ClCN, welches nach kurzer Zeit seine gelbe Farbe und seine jodid-oxydierende Eigenschaft verliert. Die Verfasser haben reaktionskinetische Versuche angestellt und nachgewiesen, dass die Bildung von gelbem Chlorcyan, wie auch die Reaktion zwischen diesem und dem Jodidion als monomolekulare Stossreaktionen aufzufassen sind. Das gelbe Chlorcyan stellt diejenige „elektromere Form“ mit positiv geladenem Chlor des Chlorcyans dar, welche bisher nicht festgestellt werden konnte. Aus den kinetischen Versuchen liess sich berechnen, dass die Reaktionskonstante (Entstehung des Chlorcyans mit positiver Ladung) mit steigender Temperatur und pH-Erhöhung sinkt.

#### SUMMARY

It has been observed that in E. SCHULEK's method for the iodometric determination of bromide via BrCN, ClCN is formed depending on the temperature and the pH. The yellow colour of the latter, and also its ability to oxidize iodide, disappear after a short while. Reaction-kinetic experiments have shown that the formation of yellow cyanogen chloride and its reaction with iodide ion is to be considered as a monomolecular collision reaction. Yellow cyanogen chloride represents the hitherto not observable "electromeric" form of ClCN in which the chlorine has a certain amount of positive charge (Cl<sup>δ+</sup>-CN).

#### RÉSUMÉ

Nous avons observé, dans la méthode de dosage iodométrique des bromures d'après E. SCHULEK, la formation intermédiaire de ClCN, suivant la température et le pH: il perd peu à peu sa coloration jaune et son pouvoir d'oxyder les iodures. Des expériences ont montré que la formation de ClCN jaune et sa réaction avec les iodures doivent être considérées comme réactions de collisions monomoléculaires. Le ClCN jaune constitue la forme "électromère" (pas encore observée jusqu'à présent) dans laquelle le chlorure possède une certaine charge positive. Nous avons trouvé par le calcul que la constante de la réaction (formation de ClCN à charge positive) diminue avec l'élévation de température et de pH.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 74.
- <sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.*, 144 (1925) 75.
- <sup>3</sup> *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3) 22, Sect. 3 (1928) 323.
- <sup>4</sup> VARTHES MIGRICHIAN, *The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, Reinhold, New York 1948, p. 98.
- <sup>5</sup> *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 387.
- <sup>6</sup> *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 90.
- <sup>7</sup> *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19 (1947) 662, 665.

Eingegangen den 10. Juli 1950