

Jodometrische Bestimmung von Cyanverbindungen.

Von

Rudolf Lang.

Aus dem Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie
der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

An anderer Stelle beschrieb ich kürzlich genaue und rasch ausführbare jodometrische Methoden zur Bestimmung von Cyan-, Rhodan- und Ferrocyanwasserstoff nebeneinander¹⁾. Diese Methoden setzen jedoch voraus, dass sonst keine anderen oxydierbaren Stoffe vorhanden sind. In der analytischen Praxis wird es sich jedoch auch darum handeln, Cyanverbindungen neben solchen zu bestimmen, wie bei der Untersuchung von Gasreinigungsmassen. Hier wird ein von E. Schulek²⁾ angegebenes Prinzip zur Bestimmung von Cyan- und Rhodanwasserstoff gute Dienste leisten, da auch die Anwesenheit von anderen oxydierbaren Stoffen, z. B. Sulfid oder Thiosulfat, nicht stört.

Schuleks Verfahren besteht darin, dass man Cyan- oder Rhodanwasserstoff in schwach saurer Lösung mittels Bromwassers in Bromcyan überführt, hierauf überschüssiges Brom durch längere Einwirkung von Phenol bindet und sodann das durch Kaliumjodid während $\frac{1}{2}$ stündiger Reaktionsdauer nach der Gleichung



abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Wie ich durch Nachprüfung fand, lässt dieses Verfahren an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Um Cyan- neben Rhodanwasserstoff zu bestimmen, gibt Schulek eine Destillationsmethode an, durch die eine Trennung der beiden Stoffe bewirkt wird, doch ist diese Arbeitsweise verhältnismäßig umständlich.

Hier soll nun gezeigt werden, dass Cyanverbindungen auch ohne Trennung rasch und genau durch Titration mit Thiosulfat nebeneinander bestimmt werden können. Darzulegen wird zunächst sein die einfachste Art der

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 280 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925).

²⁾ Diese Ztschrft. **62**, 337 (1923).

Bestimmung von Cyan- und Rhodanwasserstoff.

Hierbei wird an Schuleks Prinzip festgehalten, das Verfahren jedoch abgeändert und auch auf Quecksilbersalze ausgedehnt.

Bromierung.

Schulek bromiert Cyan- und Rhodanwasserstoff in schwach saurer (phosphorsaurer) Lösung. Ich fand, dass die Bromierung bei beliebiger Acidität, also auch in stark schwefel- oder salzsaurer Lösung sich rasch quantitativ vollzieht. Ein Verlust von Cyanwasserstoff findet in Gegenwart von viel Mineralsäure nicht statt, wenn man in lang- und enghalsigen Gefässen (am besten von der Form eines Messkolbens) arbeitet. Handelt es sich um Bromierung von Quecksilbercyanid oder -rhodanid, so verwendet man zwecks rascher Beendigung der Reaktion einen grösseren Bromüberschuss und lässt einige Zeit einwirken. Anstatt mit Bromwasser kann man in salzsaurer Lösung auch mit einem Bromat-Bromidgemisch bromieren, dies bietet jedoch keinerlei Vorteile; zur Bromierung von Rhodanwasserstoff ist sogar Bromwasser stets vorzuziehen, da es viel rascher reagiert als Bromat-Bromid.

Entfernung des Bromüberschusses.

Die Entfernung des Bromüberschusses geschieht am raschesten mit Hilfe von Reduktionsmitteln, von denen die meisten, wie unten gezeigt wird, gegen Bromcyan in saurer Lösung unwirksam sind.

In phosphorsaurer Lösung reduziert man am besten mit Ferrosulfat, das hier mit Brom ziemlich rasch reagiert. Selbst ein grösserer Überschuss von Ferrosalz beeinflusst die Titrationsergebnisse nicht, wenn man unmittelbar nach dem Jodidzusatz titriert. Dies beweisen folgende Versuche: Brachte man 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung mit 5 ccm sirupöser Phosphorsäure und 2 g Ferroammoniumsulfat zusammen, so fand man durch Titration mit Thiosulfat nur 23,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung wieder. Titrierte man hingegen 25 ccm $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN in phosphorsaurer Lösung bei Anwesenheit der gleichen Ferrosalzmenge nach Zusatz von 1 g KJ, so ergab sich kein Minderverbrauch von Thiosulfat. Im ersteren Falle wird Jod durch Ferrosalz verbraucht, da beide Stoffe in hoher Konzentration vorhanden sind. Im zweiten Falle ist die durch BrCN jeweilig abgeschiedene Jodmenge so gering, dass diese auf Ferroeisen nicht oxydierend wirken kann. Der Überschuss von Ferrosalz kann übrigens beliebig gering gehalten werden.

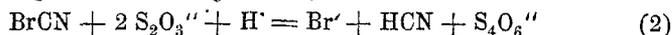
In salzsaurer Lösung entfernt man den Bromüberschuss am einfachsten mittels Hydrazinsulfats, das Brom augenblicklich reduziert. In n-salzsaurer Lösung erwiesen sich 10 *ccm* $\frac{1}{40}$ mol.-Hydrazinsulfatlösung gegen 25 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Jodlösung nach kürzerer Zeit unwirksam. Tatsächlich kommt man mit einem ganz geringen Hydrazinüberschuss (1—2 *ccm*) aus, zudem ist bei sofortiger Titration des Bromcyans nach dem Jodidzusatz die Jodkonzentration so gering, dass man selbst bei geringer Acidität noch genaue Ergebnisse erzielt.

Verhalten von Bromcyan gegen Reduktionsmittel.

Das Verhalten vom Bromcyan gegen Reduktionsmittel wurde in folgender Weise untersucht: Man bereitete eine Lösung von Bromcyan, indem man $\frac{1}{60}$ mol. Kaliumbromatlösung zu einem Gemisch überschüssigen Kaliumbromids, Kaliumcyanids und Säure zufließen liess. Auf diese saure Bromcyanlösung liess man das Reduktionsmittel längere oder kürzere Zeit im verschlossenen Kolben einwirken. Dann wurde entweder das noch vorhandene Reduktionsmittel oder das Bromcyan titriert. Die Versuche ergaben:

1. Thiosulfat.

Nach A. Kurtenacker¹⁾ reagiert Bromcyan in saurer Lösung mit Thiosulfat glatt nach der Gleichung



Diese Reaktion wurde bestätigt gefunden; sie verläuft sehr rasch, jedoch nicht augenblicklich. Zu 20 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN wurden bei $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäurekonzentration rasch unter Umschwenken 20,5 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃ gefügt; dann wurde sofort mit Jodlösung bis zur bleibenden Jodstärkereaktion titriert, wobei 0,8 *ccm* $\frac{1}{10}$ -J verbraucht wurden. Es war also noch nicht das gesamte Bromcyan durch Thiosulfat verbraucht worden. Zum Zerstören der Blaufärbung wurden dann noch 0,32 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃-Lösung benötigt, so dass nunmehr Gleichung (2) erfüllt war. Die Art des Verlaufes dieser Reaktion ist wichtig für die Erklärung des Mechanismus der Bromcyantitration.

2. Sulfit.

Dieses reagierte weit langsamer als Thiosulfat. Durch Titration mit Jodat konnten nach einer einige Sekunden währenden Einwirkung äquivalenter Mengen BrCN und SO₂ in n-salzsaurer Lösung aufeinander

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 116, 243 (1921); vergl. diese Ztschrift. 67, 62 (1925).

etwa $\frac{2}{3}$ der angewendeten SO_2 -Menge wiedergefunden werden. Eine genauere Untersuchung der Reaktion, bei der der Luftsauerstoff auszuschliessen wäre, bot weiter kein Interesse.

3. Zinnchlorür.

Auf 20 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN gelangten 25 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- SnCl_2 in n-salzsaurer Lösung zur Einwirkung. Nach einigen Sekunden wurde rasch mit Jodat bis zur bleibenden Jodstärkereaktion titriert. Man verbrauchte 16,47 *ccm* $\frac{1}{40}$ mol.- KJO_3 , was 24,7 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.- SnCl_2 entspricht. Eine Reaktion zwischen SnCl_2 und BrCN hatte somit kaum stattgefunden. Der geringe Minderverbrauch von Jodat ist wohl der Mitwirkung von Luftsauerstoff, sowie der indirekten Reduktion von BrCN durch das bei der Titration gebildete Jodid zuzuschreiben.

4. Kaliumjodid.

Auf 10 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN wirkten 2,5 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ in n-salzsaurer Lösung während 15 Minuten ein. Durch Titration mit Jodat¹⁾ wurden hierauf 18 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ wiedergefunden. Da 10 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN zur vollständigen Reduktion 20 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ verbrauchen, waren nur 3,5 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN reduziert worden. Die Reduktion durch Jodid verläuft somit sehr träge.

5. Arsensulfat und Hydrazinsulfat.

20 *ccm* einer $\frac{1}{20}$ mol.-Arsen-, bzw. Hydrazinsulfatlösung wurden während 15 Minuten auf 20 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN in n-salzsaurer Lösung wirken gelassen. Die Titration mit Jodat ergab dann das Vorhandensein von noch 19,9 *ccm* des Arsen-, bzw. Hydrazinsulfats. Durch diese wurde offenbar kein Bromcyan reduziert; der geringe Minderverbrauch von Jodat ist ohne Zweifel auf die Jodidwirkung während der Titration zurückzuführen.

6. Ferrosulfat, Kaliumrhodanid, Kaliumnitrit, Wasserstoffsperoxyd und Oxalsäure

reagierten selbst in grösserer Konzentration nicht mit Bromcyan²⁾. Ferrosulfat gelangte in phosphorsaurer, die übrigen Stoffe in je einem Versuche in $\frac{1}{2}$ -schwefelsaurer Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf BrCN zur Einwirkung. Die Titration mit Thiosulfat ergab dann stets die gesamte

¹⁾ Über die hierbei angewendete Jodatmethode vergl. Ztschrift. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229, 280 (1925); vergl. diese Ztschrift. **67**, 43 (1925).

²⁾ Interessant ist jedoch die Reduktion von BrCN durch das System Permanganat-Oxalsäure. Vergl. Ztschrift. f. anorg. Chem. **144**, 75 (1925).

zu den Versuchen angewandte Menge BrCN. Vor der Titration wurden Nitrit mit Harnstoff, Wasserstoffsperoxyd mit Nitrit und Harnstoff zerstört, die anderen Stoffe unverändert gelassen.

Diese Versuche zeigen, dass Bromcyan in saurer Lösung im allgemeinen schwer zu reduzieren ist. Von Interesse ist ein Vergleich mit dem Verhalten der anderen Halogencyanide. Jodcyanid ist sehr leicht reduzierbar. Es wird durch Thiosulfat, Sulfit, Stannosalz und Jodid augenblicklich, durch Arsen- und Hydrazinsulfat rasch und in nicht zu verdünnter Lösung auch durch Rhodanwasserstoff mit nach aussen hin merklichem Fortschritt der Reaktion reduziert. Bromcyan reagiert nur rasch mit Thiosulfat; Sulfit und Jodid reduzieren langsamer; auffallend ist, dass Zinnchlorür, wenn auch nur in verdünnter Lösung und nach kurzer Zeit, kaum einwirkt; eine Reduktionswirkung anderer Stoffe war überhaupt nicht festzustellen. Cyanchlorid wird, wie Versuche zeigten, sogar weder durch Thiosulfat noch durch Jodid in saurer Lösung nach kürzerer Zeit reduziert. Das verschiedene Verhalten der Halogencyanide gegen Reduktionsmittel hat wohl seinen Grund in einer verschiedenen Konstitution dieser Stoffe. Der positive Charakter des Halogens nimmt in diesen Verbindungen mit steigendem Atomgewicht zu, derart, dass JCN als Cyanid, ClCN dagegen als Chlorid aufgefasst werden kann, während BrCN eine Mittelstellung einnimmt und am ehesten als gemischtes Halogen anzusprechen sein wird ¹⁾.

Reaktionsmechanismus der Bromcyantitration.

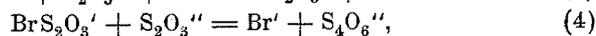
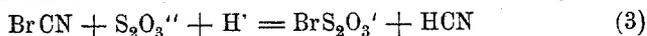
Wie schon oben bemerkt, lässt Schulek Bromcyan während $\frac{1}{2}$ Stunde auf Kaliumjodid einwirken und titriert erst dann mit Thiosulfat. Die Einhaltung einer Wartezeit bei der Reaktion zwischen Bromcyan und Jodid ist jedoch ganz unnötig. Ich fand, dass man unmittelbar nach dem Zusatz des Jodids glatt austitrieren kann, wenn die Jodidkonzentration 1 g KJ in 100 ccm Lösung beträgt. Man kommt aber mit einer noch geringeren Jodidmenge aus, ohne gegen Ende der Titration zu lange warten zu müssen. So war die Titration von 20 ccm $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN bei einer Jodidkonzentration von 0,25 g KJ in 100 ccm innerhalb 10 Minuten beendet. Dieser Befund ist auffallend angesichts des Umstandes, dass die Reaktion zwischen Bromcyan und Jodwasserstoff sehr träge verläuft. Andere, viel raschere Reaktionen, wie z. B.

¹⁾ Vergl. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie IV, 2, S. 294 und 476.

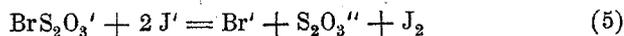
die zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff, erfordern, wie bekannt, bei maßanalytischer Anwendung die Einhaltung einer längeren Wartezeit. Die rasche Reaktion im System Bromcyanid-Jodid-Thiosulfat weist auf einen besonderen Reaktionsmechanismus hin.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man der direkten Reaktion (2) zwischen Bromcyan und Thiosulfat eine besondere Rolle bei der Bromcyan titration zuweist. Versuche ergaben denn auch, dass sich Bromcyan nach Zusatz von Jodwasserstoff mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür nicht titrieren lässt; dies wäre nur dann möglich, wenn man die Reaktion Bromcyan-Jodid zu Ende gehen liesse, was aber stundenlanges Abwarten erforderte. Man versetzte beispielsweise 10 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN mit 1 *g* KJ auf 100 *ccm* und titrierte nun mit $\frac{1}{20}$ mol.-SnCl₂. Schon nach Zusatz von 3 Tropfen verschwand die Jodstärkereaktion, kehrte jedoch nach einigen Sekunden wieder. Nach neuerlichem Aus-titrieren trat die Blaufärbung immer langsamer ein und schon nach einem Verbrauch von wenigen Bruchteilen eines Kubikzentimeters der Zinnchlorürlösung musste minutenlang auf die Wiederkehr der Jodstärkereaktion gewartet werden. Wurde dann die Titration mit Thio-sulfat fortgesetzt, so verlief sie nunmehr ganz glatt und die Jodstärke-reaktion blieb bis zur Beendigung der Bromcyanreduktion bestehen.

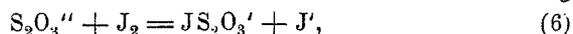
Die Bruttoreaktion (2) kann aber den ungestörten Verlauf der Bromcyan titration nicht genügend erklären. Denn, wenn diese Reaktion auch eine rasche ist, so wird ihre Geschwindigkeit doch bei weitem durch die momentan und daher in erster Linie ablaufende Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod übertroffen, und es müsste die Titration bei der immer geringer werdenden Konzentration des Bromcyans bald wieder ins Stocken geraten, da die Nachlieferung von Jod, wie der Versuch mit Zinnchlorür zeigt, eine äusserst langsame ist. Es ist darum wahrscheinlich, dass die Reaktion (2) stufenweise verläuft, wobei ein Stoff gebildet wird, der eine rasche Oxydation von Jodid bewirkt. Formuliert man einen stufenweisen Verlauf durch die Gleichungen



deren Summe den Vorgang (2) ergibt, dann wird der Körper BrS₂O₃', der also positiv einwertiges Brom enthält, nicht nur nach (4) reagieren, sondern sich auch rasch mit vorhandenem Jodid nach der Gleichung



umsetzen. F. Raschig¹⁾ wurde schon dazu geführt, auch die Reaktion zwischen Thiosulfat und Halogenen stufenweise verlaufend anzunehmen, und zwar die Reaktion Thiosulfat-Jod in erster Stufe nach der Gleichung



so dass man statt (5) auch setzen kann



Das Ion $\text{JS}_2\text{O}_3'$ mit positivem Jod wird sich aber sicherlich rasch mit Jodid ins Gleichgewicht setzen; man wird daher besser die Gleichung (6) als umkehrbaren Vorgang formulieren, so dass auch gilt:



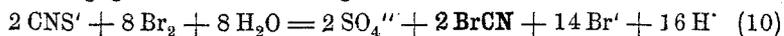
Welches der beiden Schemen (5) oder (7) und (8) den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommt, ist unwesentlich. In beiden Fällen erscheint die rasche Jodabscheidung begründet und der glatte Verlauf der Titration von Bromcyan mit Thiosulfat verständlich.

Methodik der Bestimmung und Beleganalysen.

Zur Bestimmung von Rhodanwasserstoff bereitete man eine etwa $\frac{1}{20}$ mol.-KCNS-Lösung, deren Rhodangehalt man durch Titration mit Thiosulfat nach vorangegangener Oxydation mit Jodat in schon früher beschriebener Weise feststellte²⁾. Bei diesem Verfahren wird das nach der Gleichung



gebildete Jodcyanid titriert. Es verbrauchten 30 *ccm* der Rhodanidlösung 44,76 *ccm* $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Eine Titration nach vorangegangener Bromierung gemäß der Gleichung



muss dann genau $\frac{2}{3}$ dieser Thiosulfatmenge ergeben. Dies war stets der Fall, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

a) Bestimmung in phosphorsaurer Lösung.

In einem Messkolben versetzte man die Rhodanlösung mit 5 *ccm* sirupöser Phosphorsäure, fügte Bromwasser bis zur Gelbfärbung hinzu und entfernte den Bromüberschuss durch Einstreuen von Ferroammoniumsulfat. Nun fügte man 1 *g* Kaliumjodid und etwas Stärke hinzu und titrierte sofort mit Thiosulfat. Man erhielt:

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 2088 (1915); vergl. diese Ztschrft. **60**, 343 (1921).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 280 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 56 (1925).

Angewendet <i>ccm</i> KCNS:	10,	15,	20,	25,	30	40
Verbraucht <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	9,94	14,92	19,90	24,86	29,83	39,79
Berechnet < < :	9,95	14,92	19,89	24,87	29,84	39,79

b) Bestimmung in salzsaurer Lösung.

Man bromierte in n-salzsaurer Lösung. Den Bromüberschuss entfernte man durch Zufließenlassen einer etwa $\frac{1}{40}$ mol.-Hydrazinsulfatlösung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und fügte schliesslich noch 1 bis 2 *ccm* Hydrazinsulfat über diesen Punkt hinaus zu. Dann wurde nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärke titriert.

Angewendet <i>ccm</i> KCNS:	10,	15	20,	25,	30,	40
Verbraucht <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	9,96	14,93	19,90	24,87	29,85	39,78
Berechnet < < :	9,95	14,92	19,89	24,87	29,84	39,79

Führte man die Bestimmungen in einem Kochkolben aus, dann ergaben sich — wohl infolge der Verflüchtigung von Cyanwasserstoff — Unterwerte. Man kann aber Kochkolben benutzen, ohne Verluste zu erleiden, wenn man in essigsaurer Lösung arbeitet. Wie dann zu verfahren ist, ergibt sich aus dem im nächsten Abschnitt Gesagten.

Ebenso genau wie die Bestimmung von Rhodanwasserstoff war die von Cyanwasserstoff, welche in gleicher Weise ausgeführt wurde. Auch die Bestimmung von Quecksilberrhodanid und -cyanid ergab der Theorie entsprechende Werte. Man wandte hier einen grösseren Bromüberschuss an, so dass die Lösung durch diesen braun gefärbt war, und entfärbte erst nach 5 Minuten. Sonst verfuhr man wie vorher angegeben.

Bestimmung von Cyan- und Rhodanwasserstoff nebeneinander.

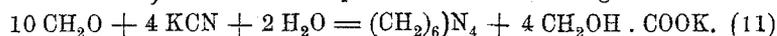
Prinzip:

In einer Probe bestimmt man die Summe beider Stoffe nach einem der angegebenen Verfahren, in einer zweiten Probe Rhodanwasserstoff allein nach Zerstörung von Cyanid mittels Formaldehyd¹⁾. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dann dem Cyanwasserstoff.

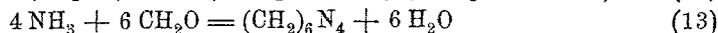
Zur Zerstörung des Cyanids und der nachfolgenden Bestimmung des Rhodanids ist zu bemerken:

¹⁾ Dieses Prinzip ist vor kurzem auch von E. Schulek [diese Ztschrift. 65, 433 (1924/25)] und zur Trennung von CN' und den Halogenen schon früher von K. Polstorff u. H. Meyer, diese Ztschrift. 51, 601 (1912) angegeben worden. Die Genannten bestimmen jedoch das Rhodan bzw. Halogen argentometrisch.

Die Reaktion zwischen Kaliumcyanid und Formaldehyd verläuft nach L. Kohn¹⁾ momentan entsprechend der Gleichung



Dieser Vorgang lässt sich in die Teilreaktionen



zerlegen. Es ist übrigens, wovon man sich durch Versuche leicht überzeugen kann, nur der Vorgang (12) ein augenblicklich ablaufender und für die Beseitigung des Cyanids wesentlich. Wie ich feststellte, wird jedoch die Reaktion (12) durch Säure sofort unterbrochen, und es ist zur raschen Zerstörung von Cyanwasserstoff mindestens eine Hydroxylionenkonzentration erforderlich, die der Bicarbonatstufe entspricht, weshalb saure Lösungen wenigstens schwach alkalisch gemacht werden müssen.

Bewirkt man die Zerstörung des Cyanids unter extremen Bedingungen, nämlich in stark ammoniakalischer Lösung und mit einem grossen Überschuss von Formaldehyd, dann kann es bei der nachfolgenden Bromierung zur Abscheidung eines gelbroten Niederschlages von Tetrabromhexamethylentetramin²⁾ kommen. Doch befindet sich, wie Versuche zeigten, der Körper $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_4$ in wässriger Suspension mit Brom in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht, so dass er sich leicht reduzieren lässt und weiter nicht stört.

Nach der Zerstörung des Cyanids führt man die Bromierung des Rhodanwasserstoffs und die Titration am besten in essigsaurer Lösung durch. Die Anwesenheit von Formaldehyd verbietet eine Titration in stark saurer Lösung, da sich hier nach O. Schmidt³⁾ die beständige Formaldehydthioschwefelsäure bildet, die mit Jod nur äusserst langsam reagiert. In essigsaurer Lösung dagegen lässt sich nach A. Kurtacker⁴⁾ Thiosulfat in Gegenwart von Formaldehyd mit Jod glatt titrieren.

Die Entfernung des Bromüberschusses bewirkt man am einfachsten mit einer etwa $\frac{1}{40}$ mol.-Hydrazinsulfatlösung, von der man 1 *ccm* mehr als zur Entfärbung notwendig ist, zusetzt. Man lässt hierauf 10 Minuten stehen und fügt erst dann Kaliumjodid hinzu. Hydrazin würde

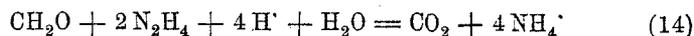
¹⁾ Monatsh. f. Chem. **20**, 903 (1899); vergl. diese Ztschrft. **51**, 601 (1912).

²⁾ H. E. L. Horton, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 1999 (1888).

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2413 (1906); **40**, 865 (1907).

⁴⁾ Diese Ztschrft. **64**, 56 (1924).

nämlich in essigsaurer Lösung etwas Jod verbrauchen. Nach längerem Stehen jedoch wird seine Konzentration durch die nach Th. Curtius¹⁾ in Gegenwart von Säure verlaufende Reaktion



derart vermindert, dass keine Einwirkung auf Jod mehr stattfindet. Selbst ein grösserer Überschuss von Hydrazin schadet nicht, wenn man Formaldehyd nur lang genug einwirken lässt. Es verbrauchten z. B. 2 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-BrCN in Gegenwart von 5 *ccm* Eisessig, 1 *ccm* Formalin und 5 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-Hydrazinsulfat 19,6 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃, wenn 1 g KJ sofort zugefügt wurde, dagegen 20,01 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃, wenn das Jodid erst $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Hydrazinzusatz zur Einwirkung gelangte. Es lässt sich übrigens Brom auch mit Methyloorange entfernen, wie unten gezeigt wird²⁾.

Handelt es sich um die Bestimmung von Cyan- und Rhodanwasserstoff in Gegenwart von Quecksilbersalz, dann muss man zwecks Zerstörung von Cyanid mit Lauge stark alkalisch machen und Formaldehyd längere Zeit einwirken lassen, um Quecksilber vollständig als Metall zu fällen, denn an Quecksilber gebundenes Cyan wirkt auf Formaldehyd nicht ein.

Beleganalysen.

- a) Bestimmung der Summe von Cyan- und Rhodanwasserstoff.

Man arbeitete in salzsaurer Lösung, wie oben unter b) angegeben.

Angewendet <i>ccm</i> $\frac{1}{20}$ mol.	{	KCN :	25,60	20,48	15,36	10,24
		KCNS :	9,95	14,92	19,82	24,87
		Summe :	35,55	35,40	35,18	35,11
Verbraucht <i>ccm</i> $\frac{1}{20}$ -Na ₂ S ₂ O ₃	:		35,54	35,40	35,20	35,10

- b) Bestimmung von Rhodanwasserstoff.

1. In einem Messkolben versetzte man die Rhodanproben mit 5 bis 10 *ccm* $\frac{1}{2}$ -KCN, dann mit 1 *ccm* 40%igem Formalin und säuerte mit 5 bis 10 *ccm* Eisessig an. Dann fügte man Bromwasser bis zur Gelbfärbung zu, entfärbte mit $\frac{1}{20}$ mol.-Hydrazinsulfatlösung, von der man etwa noch 1 *ccm* im Überschuss anwandte und liess 10 Minuten verschlossen stehen. Hierauf trug man 1 g Kaliumjodid ein und titrierte nach Stärkezusatz langsam mit Thiosulfat. Man erhielt:

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3413 (1906).

²⁾ Es wird wahrscheinlich auch die Entfernung des Broms in phosphorsaurer Lösung mit Ferroeisen anwendbar sein, wenn man durch Zusatz von sekundärem Alkaliphosphat für eine entsprechend geringe Acidität sorgt.

Angewendet $ccm \frac{1}{20}$ mol.-KCNS: 9,95 14,92 19,82 24,87 29,84 39,79
 Verbraucht $ccm \frac{1}{10}$ - $Na_2S_2O_3$: 9,97 14,93 19,85 24,87 29,86 39,78

2. Bei geringer Essigsäurekonzentration arbeitete man am raschesten wie folgt: Nach Zusatz des Formaldehyds säuerte man mit 10 ccm 10%iger Essigsäure an. Dann bromierte man und versetzte tropfenweise mit Hydrazinsulfat bis eben zum Verschwinden der Gelbfärbung. Nun tropfte man Methylorange zu, bis die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen blieb. Hierauf titrierte man nach Zusatz von Jodid mit Thio-sulfat. Es ergab sich:

Angewendet $ccm \frac{1}{20}$ mol.-KCNS: 14,92 24,87 29,84 39,79
 Verbraucht $ccm \frac{1}{10}$ - $Na_2S_2O_3$: 14,95 24,88 29,84 39,80

3. Quecksilberrhodanid neben -cyanid liess sich in nachstehender Weise bestimmen: Die Lösung der Quecksilbersalze (man bereitete sie durch Vermischen äquivalenter Mengen Alkalirhodanid, bezw. -cyanid und Mercurinitrat), versetzte man mit 15 ccm 2,5 n-Lauge, 1 bis 2 ccm Formalin und liess $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Dann säuerte man mit Eisessig an, fügte Bromwasser zu, bis alles Quecksilber gelöst war, liess 5 Minuten einwirken und entfernte den Bromüberschuss mit Hydrazin und Methylorange. Nun trug man so viel Kaliumjodid ein, dass das Mercurisalz in Lösung blieb, und titrierte mit Thiosulfat. So wurde gefunden:

Angewendet $ccm \frac{1}{20}$ mol.-HgCNS: 9,95 14,92 24,87 29,84
 Verbraucht $ccm \frac{1}{10}$ - $Na_2S_2O_3$: 9,96 14,90 24,85 29,81

Bestimmung von Cyan-, Rhodan- und Ferrocyanwasserstoff nebeneinander.

Prinzip:

In einer Probe fällt man Ferrocyanwasserstoff mit Zinksulfat und bestimmt die Summe von Cyan- und Rhodanwasserstoff. In einer zweiten Probe wird Cyanid zerstört, Ferrocyanid gefällt und Rhodanwasserstoff allein bestimmt. In einer dritten Probe wird Ferrocyanid nach Oxydation zu Ferricyanid an dessen Oxydationswert gegen Jodid gemessen.

Ausführung:

1. Bestimmung der Summe von Cyan- und Rhodanwasserstoff.

In einem Messkolben versetzte man die Lösung der drei Kaliumsalze¹⁾ mit 10 bis 15 ccm Salzsäure (1:1) und 1 g krystallisiertem

¹⁾ Bei dieser und der folgenden Bestimmung wurden immer 10 bis 20 ccm $\frac{1}{10}$ mol.- K_4FeCy_6 angewendet.

Zinksulfat, das man vorher in wenig Wasser löste. Dann verfuhr man wie oben bei der Summenbestimmung angegeben. Der rein weisse Niederschlag von Zinkferrocyanid beeinträchtigte keine der notwendigen Operationen und verursachte auch keine Störung durch Adsorptionswirkung. Man erhielt:

Angewendet <i>ccm</i> $\frac{1}{20}$ mol.	{ KCN : 25,60	20,48	15,36	10,24
	{ KCNS: 9,95	14,92	19,82	24,87
	Summe: 35,55	35,40	35,18	35,11
Verbraucht <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	35,58	35,42	35,20	35,08

2. Bestimmung von Rhodanwasserstoff.

Die Lösung der drei Kaliumsalze versetzte man mit 1 *ccm* Formalin, säuerte mit 10 *ccm* Eisessig an, fällte mit 1,5 *g* Zinksulfat, bromierte und verfuhr weiter, wie in voranstehendem Abschnitte unter b 1. beschrieben.

Angewendet <i>ccm</i> $\frac{1}{20}$ mol.	{ KCN : 25	25	25	25
	{ KCNS: 9,95	19,82	29,84	39,79
Verbraucht <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	9,98	19,80	29,89	39,76

3. Bestimmung von Ferrocyanwasserstoff.

Die Lösung der drei Kaliumsalze versetzte man mit einem gleichen Volumen $\frac{1}{2}$ -Salzsäure, tropfte Permanganat bis zur deutlichen Rotfärbung zu, entfernte dessen Überschuss wieder mit wenig Nitrit und trug 2 *g* Harnstoff ein¹⁾. Nach 15 Minuten gab man 1 *g* Kaliumjodid und etwas Stärke hinzu und titrierte mit Thiosulfat. Gegen Ende der Titration fällte man allmählich mit 1,5 *g* Zinksulfat, wie dies schon früher beschrieben wurde²⁾. Man fand:

Angewendet <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ mol.-K ₄ FeCy ₆ :	10,05	20,10	30,25	40,06
Verbraucht <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	10,04	20,12	30,25	40,05

Ist neben den bisher bestimmten Stoffen auch noch Ferricyanid zu bestimmen, so kann man dieses in einer besonderen Probe durch Titration mit Thiosulfat ermitteln²⁾. Die Bestimmungen 1. und 2. wären dann nach vorheriger Reduktion des Ferricyanids mittels Sulfid auszuführen und die Bestimmung 3. würde die Summe von Ferro- und Ferricyanid ergeben. Sind Reduktionsmittel von vornherein zugegen, dann lässt sich selbstverständlich Ferro- und Ferricyanid nicht getrennt bestimmen.

¹⁾ Vergl. Ztschrft. f. anorg. Chem. 138, 271 (1924); vergl. diese Ztschrft. 66, 119 (1925).

²⁾ Bei dieser Bestimmung wäre durch Herstellung geeigneter Konzentrationsverhältnisse eine Einwirkung von Jod auf Rhodanid zu verhindern. Vergl. A. Kurtenacker, Ztschrft. f. anorg. Chem. 117, 262 (1921).

Bestimmung von Cyanverbindungen und Halogeniden nebeneinander.

Es soll der Fall behandelt werden, dass Cyanid, Rhodanid, Ferrocyanid, Jodid, Bromid und Chlorid nebeneinander zu bestimmen sind. In der analytischen Praxis dürfte er wohl nicht vorkommen, doch bietet er Interesse vom Standpunkt der Schulchemie aus. Der einwandfreie, qualitative Nachweis der genannten Stoffe ist erheblich schwieriger, als deren zu beschreibende quantitative Bestimmung. Man kann alle Stoffe mit Ausnahme von Chlorid, das argentometrisch zu erledigen ist, durch Titration mit Thiosulfat messen.

Zu letzterem Zweck sind in fünf Proben folgende Operationen auszuführen:

1. Bestimmung von Jodid¹⁾.

Die Lösung der Alkalisalze versetzt man in einem Kolben mit langem, engem Hals mit 10 *ccm* Salzsäure (1:1), 1,5 *g* Zinksulfat, 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ -Kaliumcyanid und etwas Stärke. Dann tropft man $\frac{1}{2}$ mol. Nitritlösung bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion zu und giesst noch etwa 4 *ccm* Nitritlösung über diesen Punkt hinaus ein²⁾. Den Nitritüberschuss zerstört man durch Einstreuen von 3 *g* Harnstoff und einstündiges Stehen des Reaktionsgemisches, worauf das erhaltene Jodycyanid mit Thiosulfat ohne Jodidzusatz titriert wird. Man verbraucht so z. B. für 10,5 und 20,12 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol. KJ-Lösung [die übrigen Stoffe wurden in annähernd äquivalenter Menge zugesetzt³⁾] 10,51 und 20,10 *ccm* $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Bestimmung der Summe von Jodid und Bromid¹⁾.

Die Lösung der Alkalisalze versetzt man in einem Messkolben mit 1,5 *g* Zinksulfat, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. Einen aliquoten Teil des Filtrats versetzt man in einem Kolben mit 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ -Kaliumcyanidlösung, 5—10 *ccm* sirupöser Phosphorsäure, dann mit Stärke und tropft *n*-Permanganatlösung bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion zu. Nun fügt man 15 *ccm* der Permanganatlösung im Überschuss hinzu und entfärbt nach 3 Minuten durch Einstreuen von Ferroammoniumsulfat. Nach Zusatz

¹⁾ Vergl. Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922), **144**, 75 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 43 (1925).

²⁾ Die Flüssigkeit bleibt übrigens braun gefärbt, so lange nicht alles Rhodan oxydiert ist; man wartet daher mit dem Zusatz des Harnstoffs, bis Entfärbung eingetreten ist.

³⁾ Dies gilt auch immer für die im folgenden angeführten Beleganalysen.

von 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium und 0,5 g Kaliumbromid titriert man die aus Jodid und Bromid erhaltenen Cyanide mit Thiosulfat, wobei man gegen Ende 1 g Kaliumjodid und noch etwas Stärke zufügt. Nach diesem Verfahren wurden bei Anwendung von 10,12 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ + 30,34 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KBr = 40,46 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KHlg¹⁾ und von 30,07 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ + 10,13 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KBr = 40,20 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KHlg, wenn man auf 100 *ccm* auffüllte und in 50 *ccm* des Filtrats die Bestimmung ausführte, 20,20, bzw. 20,14 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃ verbraucht, also in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

3. Bestimmung der Summe von Jodid und Ferrocyanid.

Man verfährt wie unter 1., lässt jedoch den Zusatz von Zinksulfat weg. Durch Nitrit wird dann Jodid zu Jodcyanid, Ferrocyanid zu Ferricyanid und Rhodanid zu Cyanwasserstoff und Sulfat oxydiert, während Bromid und Chlorid unverändert bleiben. Die Titration mit Thiosulfat führt man gegen Ende unter Zusatz von 1 g Kaliumjodid und etwas Zinksulfat aus. Es ergab sich so bei Anwendung von 10,10 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ + 20,25 $\frac{1}{10}$ mol.-K₄FeCy₆ = 30,35 *ccm* und von 20,06 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KJ + 10,08 *ccm* $\frac{1}{10}$ mol.-K₄FeCy₆ = 30,14 *ccm* ein Verbrauch von 30,30 und 30,12 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃.

4. Bestimmung von Rhodanid.

Diese Bestimmung erfordert besondere Rücksichtnahme auf das anwesende Jodid. Ist Rhodanid im Überschuss vorhanden und bromiert man langsam, so erreicht man, dass das ganze Jod zu JCN²⁾ gebunden wird und es ist für die Titration mit Thiosulfat gleichgültig, ob man JCN oder BrCN bestimmt. Bromiert man rasch oder ist Jodid im Überschuss vorhanden, dann erhält man bei der Bromierung auch Jodsäure. Da das Mengenverhältnis Jodid : Rhodanid nicht bekannt ist, wird man zunächst entsprechend der gefundenen Menge Jodid eine hinreichende, genau gemessene Menge Rhodanid oder Cyanid hinzufügen, damit bei der Bromierung alles Jod zu JCN gebunden werden kann, und es ist dann die zugefügte Menge von dem durch Titration gefundenen Rhodan in Abzug zu bringen. Bei den unten mitgeteilten Analysen betrug die Menge des Jodids höchstens ein halbes Äquivalent des anwesenden Rhodanids, so dass ein besonderer Zusatz von Rhodanid unterbleiben konnte. Zu beachten ist ferner, dass der Bromüberschuss

¹⁾ Hlg = Halogen; KHlg = Kaliumhalogenid.

²⁾ JCN wird durch Brom nicht weiter verändert. Vergl. Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 287 (1925).

nicht mit Hydrazin entfernt werden kann, da letzteres Jodcyanid reduzieren würde; man entfernt hier Brom vorteilhaft mit Nitrit und Harnstoff.

Unter Berücksichtigung des Gesagten erfordert die Bestimmung von Rhodanwasserstoff folgende Arbeitsweise: Die schwach alkalische Lösung der Alkalisalze, die Rhodan gegenüber Jod im Überschuss enthält, versetzt man in einem enghalsigen Kolben mit 1 *ccm* Formalin, säuert mit 5 bis 10 *ccm* Eisessig an und fällt Ferrocyanid mit 1,5 *g* Zinksulfat. Nach Zusatz von Stärke tropft man (etwa aus einem Tropftrichter oder einer Bürette) unter Umschwenken Bromwasser ein, bis die Jodstärkeaktion verschwunden ist¹⁾; dann lässt man Bromwasser im Überschuss bis zur Gelbfärbung zufließen. Nun entfärbt man durch allmähliches Zufügen von $\frac{1}{2}$ mol.-Nitritlösung, trägt 3 *g* Harnstoff ein und lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Dann fügt man 1 *g* KJ hinzu und titriert mit Thiosulfat. Man erhielt so z. B. für 14,92 und 24,87 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KCNS einen Verbrauch von 14,93 und 24,90 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃.

5. Bestimmung der Summe von Rhodanid und Cyanid.

Nach dem Vorangehenden ist es klar, dass genaue Werte durch nachstehendes Verfahren zu erzielen sind: Die etwa $\frac{n}{2}$ - bis *n*-salzsaure Lösung der Alkalisalze (das Mengenverhältnis $CN_{(HCN + HCNS)} : J$ muss, wenn man die Stoffmengen in Äquivalenten ausdrückt, grösser als 1 sein oder gemacht werden) fällt man mit 1,5 *g* Zinksulfat, bromiert und verfährt dann weiter, wie unter 4. angegeben. So ergab sich für 10,05 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KCN + 19,82 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KCNS = 29,87 *ccm* und für 20,10 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KCN + 9,95 *ccm* $\frac{1}{20}$ mol.-KCNS = 30,05 *ccm* ein Verbrauch von 29,90, bzw. 30,10 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃.

Können somit nunmehr durch Bildung entsprechender Differenzen alle fünf Stoffe leicht gefunden werden, so wird man Chlorid möglichst unabhängig zu bestimmen trachten. Ferrocyanid ist als Zinksalz abtrennbar, Cyanwasserstoff ist an und für sich und die übrigen Stoffe sind nach ihrer Oxydation zu verflüchtigen. Allenfalls zurückbleibendes JCN oder BrCN ist durch Silbersalze nicht fällbar. Daher wird eine unabhängige Bestimmung von Chlorid nach einer der bekannten Silbermethoden im Prinzip möglich sein. Ihre Durchführung soll zu einem späteren Zeitpunkte versucht werden.

¹⁾ Das Zutropfen muss vom Hellerwerden der Blaufärbung an besonders langsam erfolgen.