

Über die maßanalytische Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat.

Von

B. Reinitzer † und H. Pollet.

Ausgeführt an der Lehrkanzel für anorganische analytische Chemie der Technischen Hochschule in Graz.

[Eingegangen am 15. März 1930.]

Die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung war wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung¹⁾. Ausführlich hat K. Schröder²⁾ das Wesen dieses Themas behandelt. Das Resultat seiner Arbeit fasst er mit folgenden Worten zusammen:

„Durch meine Versuche glaube ich nun es mindestens wahrscheinlich gemacht zu haben, dass der vorzeitige Stillstand der zwischen HSCN und KMnO_4 in saurer Lösung verlaufenden Reaktion und der erhaltene Minderverbrauch an KMnO_4 auf eine Reaktionshemmung durch Komplexbildung, in Verbindung mit durch die Reaktion selbst induzierte Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen ist. Je nach der Konzentration tritt mehr die erstere oder die letztere hervor. In ungefähr 0,1 n-Lösung würde die Komplexbildung, in der auf ungefähr das Fünffache verdünnten Lösung die induzierte Beteiligung des Sauerstoffs vorwalten.“

„Als tatsächliches Ergebnis meiner Versuche bleibt unter allen Umständen bestehen:

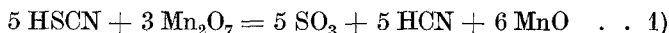
1. Dass der Minderverbrauch mit der Zeitdauer der Titration wächst.
2. Dass es gelingt, die zum Stillstand gekommene Reaktion bei Anwendung von 0,1 n-Lösungen bis nahe zu dem, durch die Gleichung $\text{HSCN} + \text{O}_3 = \text{SO}_3 + \text{HCN}$ geforderten KMnO_4 -Verbrauch fortzuführen, wenn man das Mangan durch Na_2CO_3 ausfällt und den Niederschlag wieder in Salzsäure löst. Bei verdünnten Lösungen gelingt dies nur unter gleichzeitigem Ausschluss des Luftsauerstoffes.
3. Durch umgekehrte Titration mit einem abgemessenen Überschuss von KMnO_4 , der mit Oxalsäure oder besser Hydroper-

¹⁾ Ausführliche Literaturangaben sind zu finden bei K. Schröder.

²⁾ Ztschrft. für öffentl. Chem. 15, 321 (1909).

oxyd¹⁾ zurückgemessen wird, lässt sich in der Wärme und in schwefelsaurer mit H_3PO_4 versetzter Lösung die Rhodanwasserstoffsäure bei den von mir eingehaltenen Konzentrationen recht genau bestimmen“.

Peau de St. Gilles²⁾ gibt als erster an, dass die Oxydation von HSCN durch KMnO_4 in saurer Lösung durch die Gleichung



ausgedrückt werde, dass also der Schwefel der Rhodanwasserstoffsäure zu Schwefelsäure oxydiert werde, während Cyanwasserstoffsäure zurückbleibt.

Übereinstimmend hat man aber gefunden, dass man weniger KMnO_4 verbraucht, als zur Oxydation der vorhandenen Rhodanwasserstoffsäure gemäß dieser Gleichung gebraucht werden sollte. Aus nachstehenden Tabellen (1 und 2) ersieht man, dass der eintretende Minderverbrauch an KMnO_4 grossen Schwankungen unterworfen ist und mit der Dauer der Titration und der Zunahme der Verdünnung wächst.

Tabelle 1.

ccm Anz. KSCN-Lösung	Verdünnungs- grad	Verbraucht ccm KMnO_4 - Lösung		Berechnet ccm KMnO_4 - Lösung	Gefunden mg SCN'		Berechnet mg SCN'	Differenz mg SCN' (Minderbefund)	
		rasch	langsam		rasch	langsam		rasch	langsam
5	0,1 n	5,10	5,05	5,147	4,897	4,894	4,942	0,045	0,048
10	0,05 n	5,05	4,96		4,849	4,763		0,093	0,179
25	0,02 n	5,02	4,83		4,820	4,638		0,122	0,304
5	0,2 n	10,15	9,86	10,29	9,746	9,468	9,885	0,139	0,417
10	0,1 n	10,03	9,87		9,631	9,478		0,254	0,407
20	0,05 n	9,96	9,58		9,564	9,295		0,321	0,690
50	0,02 n	9,78	9,60		9,392	9,227		0,493	0,658
10	0,2 n	20,47	19,65	20,59	19,65	18,87	19,77	0,12	0,90
20	0,1 n	20,30	19,91		19,49	19,12		0,28	0,65
40	0,05 n	20,15	19,63		19,35	18,85		0,42	0,92
100	0,02 n	19,72	19,40		18,94	18,73		0,83	1,04

¹⁾ R. Meurice, Ann. Chim. anal. appl. [2] 2, 272 (1920), verwendet ebenfalls H_2O_2 zum Zurücktitrieren des KMnO_4 -Überschusses.

²⁾ Compt. rend. 46, 626 (1858); durch Jahresbericht 11, 581 (1858).

ccm Anz. KSCN-Lösung	Verdünnungs- grad	Verbraucht ccm KMnO_4 - Lösung		Berechnet ccm KMnO_4 - Lösung	Gefunden mg SCN'		Berechnet mg SCN'	Differenz mg SCN' (Minderbefund)	
		rasch	langsam		rasch	langsam		rasch	lang- sam
5	0,5 n	25,50	24,85	25,735	24,49	23,86	24,71	0,22	0,85
25	0,1 n	25,16	24,82		24,16	23,83		0,55	0,88
50	0,05 n	25,02	24,60		24,03	23,62		0,68	1,09
10	0,5 n	51,22	49,90	51,47	49,19	47,92	49,42	0,23	1,50
25	0,2 n	51,05	49,85		49,02	47,87		0,40	1,55
50	0,1 n	50,75	49,73		48,73	47,76		0,69	1,66
100	0,05 n	50,27	—		48,28	—		1,14	—

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung, mit Natriumoxalat bestimmt, betrug 0,992. Der Gehalt der KSCN-Lösung war, mehrfachen Analysen zufolge, 0,9880 g/l. Analyse: 50 ccm 0,1 n-KSCN-Lösung .. 0,1412 g AgSCN .. 0,9885 g SCN i. l. 50 ccm 0,1 n-KSCN-Lösung .. 0,1411 g AgSCN .. 0,9876 g SCN i. l.

Es sei noch hinzugefügt, dass bei Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure ausserdem Differenzierungen der Werte auftraten, was in folgender Tabelle gezeigt werden soll.

Tabelle 2.

ccm der 0,1 n- KSCN-Lösung	KMnO_4 -Lösung-Verbrauch in ccm	
	H_2SO_4	HCl
20	12,36	12,45
20	12,0	12,06
25	15,45	15,58
50	30,90	31,15

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung war 1,447.

Die KSCN-Lösung enthielt 0,8942 g/l.

Analyse: 50 ccm 0,1 n-KSCN-Lösung, 0,1278 g AgSCN, 0,8942 g SCN

Die Ursachen für diesen Minderverbrauch können sein:

1. Unvollständiger Verlauf der Reaktion in dem Sinne der schliesslichen Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Anfangs- und Endstoffen der Reaktion.

2. Eine unvollständige Oxydation in dem Sinne, dass auch mittlere Oxydationsstufen zwischen HSCN und H_2SO_4 entstehen, die teilweise oder ganz erhalten bleiben und nicht oder nicht vollständig in die Endstufe übergeführt werden.
3. Die Beteiligung des Luftsauerstoffes an der Oxydation.

Schröder nimmt an, dass der eintretende Minderverbrauch auf eine gegen KMnO_4 beständige Komplexbildung, bei der das als Zentralatom fungierende Mn^{II} sowohl Rhodan als auch Cyan bindet, zurückzuführen ist. Diese Annahme erscheint auf den ersten Blick nicht unwahrscheinlich, da die Neigung des Rhodans zur Komplexbildung, ähnlich der des Cyans schon lange bekannt ist. Es sind eine Reihe von Metalldoppelrhodaniden hergestellt worden, darunter auch ein Kaliummanganrhodanid $\text{K}_4\text{Mn}(\text{SCN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. P. Walden¹⁾ erhielt diese Verbindung, indem er auf Mangansulfat Kaliumrhodanid einwirken liess,



Neben diesen Komplexverbindungen kennt man aber auch solche mit gemischten Anionen, wie $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]\text{K}_2$ oder $\text{CuCNS} \cdot 2 \text{KCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Bildung solcher Verbindungen bei der Titration von HSCN mit KMnO_4 in saurer Lösung würde aber nur dann möglich sein, wenn diese Komplexverbindungen unter den hier herrschenden Bedingungen beständig wären. Drei Bedingungen sind charakteristisch, nämlich:

1. Die hohe Acidität.
2. Die geringe Rhodan-Ionenkonzentration (0,1 n-Lösungen).
3. Die stete Gegenwart des Oxydationsmittels.

Bezüglich der oben erwähnten Rhodanverbindungen ist vor allem festzuhalten, dass ihre Herstellung nur aus neutralen Lösungen gelungen ist. Dem steht aber die hohe Wasserstoff-Ionenkonzentration als Reaktionsbedingung für den Verlauf der Oxydation des Rhodans mit KMnO_4 gegenüber. Man ersieht daraus, dass eine Komplexbildung in stark saurer Lösung mindestens nicht als wahrscheinlich hingestellt werden kann. Immerhin sei erwähnt, dass nach H. Grossmann²⁾ die Beständigkeit solcher Verbindungen in schwach saurer Lösung bekannt ist. Er führt die Wasserstoffverbindungen des Quecksilbers, Chroms und Platins (sowohl Pt^{II} als auch Pt^{IV}) an. Es ist daher auch die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindungen in saurer Lösung nicht von der Hand zu weisen.

Die geringe Rhodan-Ionenkonzentration in den zu titrierenden Lösungen ist nun ein weiteres Moment, das bezüglich der Beständigkeit

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **23**, 373 (1900).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **37**, 437 (1903).

solcher Komplexverbindungen zu berücksichtigen ist. A. Rosenheim und R. Cohn¹⁾ haben nämlich beim Studium der von ihnen dargestellten Körper, wie z. B. $\text{K}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6$. . . , festgestellt, dass die Beständigkeit dieser komplexen Ionen nur unter ganz besonderen Bedingungen, wie z. B. einerseits hohe Rhodan-Ionenkonzentration, andererseits absolut alkoholische Lösung gewährleistet ist. Bei Verminderung der Rhodan-Ionenkonzentration durch Verdünnung wurde von den genannten Autoren der Zerfall solcher Komplexe unter Abscheidung des Metallrhodanids beobachtet. Aber auch die Halogenrhodanide (Hg) und Rhodanocyanide (Cu) zeigen nach Grossmann fast durchgängig eine sehr geringe Beständigkeit gegen Wasser.

Das dritte zu berücksichtigende Moment, nämlich der konstante Überschuss von KMnO_4 , muss nun auf dieses durch Zerfall der komplexen Verbindung entstandene Rhodan-Ion ebenso wirken, wie auf das bei Beginn der Reaktion vorhandene, weshalb während der Titration schliesslich ein selbständiger Zerfall der komplexen Verbindung eintreten müsste, so dass bei der Titration von 0,1 n-Lösungen ein solcher Komplex nicht gut die Ursache des Minderverbrauches sein kann.

Die Unrichtigkeit der Schröderschen Annahme ergibt sich auch unmittelbar durch folgenden Versuch. Setzt man zu einer angesäuerten Rhodanlösung HgCl_2 zu, so müsste sich die Verbindung $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{K}_2$, bzw. $\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{K}$ bilden; es müsste sich mit steigendem Quecksilberzusatz bei der Titration mit KMnO_4 ein immer stärkerer Minderverbrauch ergeben, wenn eben diese Doppelverbindung gegen die oxydierende Wirkung des KMnO_4 widerstandsfähig sein sollte. Dies ist aber nicht der Fall, der Minderverbrauch an KMnO_4 ist selbst bei wachsender Quecksilberchloridmenge nicht grösser als ohne Zusatz.

Tabelle 3.

ccm KSCN- Lösung	Ohne HgCl_2 -Zusatz		Mit HgCl_2 -Zusatz	
	ccm H_2O	ccm KMnO_4 - Lösung	ccm HgCl_2 - Lösung (1 : 20)	ccm KMnO_4 - Lösung
20	5	19,03	5	19,00
20	10	18,90	10	18,95
20	20	18,88	20	18,90

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung war $\frac{1}{4}1,018$.

Die KSCN-Lösung enthielt 0,9977 g SCN i. l.

Analyse: 50 ccm KSCN-Lösung, 8,42 ccm AgNO_3 -Lösung, 0,9979 g SCN i. l. (nach Mohr), 50 ccm KSCN-Lösung, 8,43 ccm AgNO_3 -Lösung, 0,9981 g SCN i. l.

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **27**, 280 (1901).

Vom Cyan-Ion weiss man, dass es ein starker Komplexbildner ist¹⁾, während man vom Rhodan das nicht behaupten kann. Man muss daher annehmen, dass infolge der grösseren Neigung des Cyans, beständige Komplexe zu bilden, hier eher Metaldopplecyanide als Rhodanide entstehen. Zur Klärung dieser Fragen wurde der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von FeCl_3 studiert (Tabelle 4).

Wurde zu 20 *ccm* der mit Salzsäure angesäuerten Rhodanlösung Eisenchlorid zugesetzt, so trat die bekannte blutrote Färbung von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ein. Wurde nun diese Lösung titriert, so entfärbte sie sich in dem Maße als Rhodan oxydiert wurde. Schliesslich wurde ein Punkt erreicht, bei dem die Lösung farblos wurde, worauf der nächste Tropfen KMnO_4 -Lösung eine blassrosa Färbung bewirkte. Die Lösung wurde nach beendigter Titration mit Ferrosulfat versetzt, wobei kein Niederschlag von Turnbüllsblau entstand, d. h. das Eisen hatte sich in der sauren Lösung nicht mit dem Cyan zu $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ verbunden.

Tabelle 4.

<i>ccm</i> KSCN- Lösung	<i>ccm</i> H_2O	Verbrauch an <i>ccm</i> KMnO_4 -Lösung		Berechneter Verbrauch an <i>ccm</i> KMnO_4 -Lösung
		ohne FeCl_3	mit FeCl_3	
20	0	12,40	12,35	12,77
20	0	12,38	12,33	12,77
20	20	12,25	12,15	12,77
20	30	12,17	12,20	12,77

Die KMnO_4 -Lösung hatte einen Faktor von 1,018.

Die KSCN-Lösung enthielt 0,9977 *g* SCN i. l.

Damit erscheint der Nachweis erbracht, dass sich solche komplexe Cyanverbindungen nicht bilden, da nicht einmal bei Gegenwart von FeCl_3 die beständige Ferricyanwasserstoffsäure entsteht. Man kann somit mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch das Rhodan bei diesen Titrationsbedingungen mit dem Mangan keine Doppelverbindungen eingehen wird.

Wäre nun trotzdem eine Komplexverbindung des Rhodans mit dem Mangan die Ursache des Minderverbrauches, bezw. des vorzeitigen Stillstandes der Reaktion, so müsste sich dieser vermeiden lassen, wenn man die Bildung des Komplexes verhinderte. Ein solcher Komplex kann sich aber nur bilden, wenn ein Schwermetallsalz, in diesem Fall

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **37**, 428 (1903).

das Mangansalz, vorhanden ist. Fehlt ein solches, so kann es zu keiner Komplexbildung kommen, da eben Komplexverbindungen mit Alkalimetallen allein nicht existieren. Diese Voraussetzung erfüllt sich bei der Titration mit Kaliumbromat nach St. Györy; hier müsste also die Oxydation des Schwefels, wenn die Annahme Schröders richtig wäre, eine vollkommene sein, um so mehr, als bekanntlich die Bestimmung des Rhodans durch indirekte Oxydation mit Halogenen, wie Chlor und Brom, zu den gebräuchlichsten gewichtsanalytischen Methoden zählt.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass man zu je 25 *ccm* der stark angesäuerten und mit einem Tropfen Methylorange rotgefärbten Flüssigkeit die KBrO_3 -Lösung aus einer Bürette unter häufigem Umrühren zufließen liess, bis der erste überschüssige Tropfen der KBrO_3 -Lösung die Rotfärbung zum Verschwinden brachte. Auch bei diesen Bestimmungen ergab sich, trotz gleichzeitiger Bildung von, an seinem stechenden Geruch erkennbaren Bromcyan, wie nachstehende Tabelle zeigt, immer ein Minderverbrauch.

Tabelle 5.

<i>ccm</i> KSCN- Lösung	Normali- tät der Lösung	<i>ccm</i> H_2O	Verbrauch an <i>ccm</i> KBrO_3 - Lösung	Berechneter Verbrauch	Differenz in %
25	0,1 n	0	26,10	26,52	— 1,5
25	0,1 n	0	25,90	26,52	— 2,34
25	0,1 n	0	25,89	26,52	— 2,37
25	0,1 n	0	25,84	26,52	— 2,57
20	0,2 n	50	39,48	40,84	— 3,33
10	0,5 n	50	51,84	53,06	— 2,3

Die KBrO_3 -Lösung war genau 0,1 n.

Die KSCN-Lösung enthielt 1,0265 g SCN i. l.

Analyse: 50 *ccm* 0,1 n-KSCN-Lösung, 0,1466 g AgSCN , 1,0262 g SCN i. l.

50 *ccm* 0,1 n-KSCN-Lösung, 0,1468 g AgSCN , 1,0272 g SCN i. l.

Dieses Ergebnis war vorausszusehen, denn die ebenfalls auf der Anwendung von KBrO_3 in saurer Lösung beruhende maßanalytische Bestimmungsmethode der Rhodanwasserstoffsäure nach F. P. Treadwell und C. Mayr¹⁾ erreicht die vollständige Oxydation des Schwefels nur durch einen Überschuss von Brom, der zurückgemessen werden muss.

Eine der wichtigsten Tatsachen, die auch gegen die Beteiligung des Luftsauerstoffes an der Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure im

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie II, 9. Aufl., S. 599 (1921).

Laufe der Titration spricht, ist in der bei der Titration mit KMnO_4 gebildeten Schwefelsäure gegeben. Die diesbezüglichen Versuche wurden wie folgt ausgeführt.

Eine bestimmte Menge einer Rhodanlösung von bekanntem Gehalt wurde in salzsaurer Lösung mit KMnO_4 titriert und mit 250–400 *ccm* Wasser verdünnt; dann wurde die gebildete Schwefelsäure mit BaCl_2 gefällt. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert, bis zur Chlorfreiheit gewaschen und nach dem Glühen gewogen.

Die Resultate und ihre berechneten Gegenwerte sowie die Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6.

<i>ccm</i> (annähernd) 0,1 n-KSCN- Lösung	<i>ccm</i> H_2O	Verbrauch KMnO_4 - Lösung <i>ccm</i>	SO_4 -Werte in <i>mg</i>			Differenz gegenüber dem Wert aus dem KMnO_4 - Verbrauch <i>mg SO}_4</i>
			berechneter KSCN-Ge- halt	aus KMnO_4 - Verbr.	nach der Titrat. als BaSO_4 best.	
25	—	24,12	40,59	38,63	37,36	— 1,27
25	—	23,76	40,59	38,04	37,26	— 0,78
25	—	24,22	40,59	38,78	37,52	— 1,26
25	25	23,49	40,59	37,61	37,11	— 0,52
25	30	23,50	40,59	37,63	36,91	— 0,79
50	—	47,42	81,18	75,93	75,44	— 0,43
50	50	47,17	81,18	75,53	75,50	— 0,09
50	50	47,50	81,18	76,06	75,37	— 0,67
50	50	47,87	81,18	76,83	74,96	— 1,80

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung war 0,9203.

Die KSCN-Lösung enthielt 0,9816 *g* SCN i. l.

Analyse: 50 *ccm* KSCN-Lösung, 8,45 *ccm* AgNO_3 -Lösung, 0,9816 *g* SCN i. l.
(nach Mohr) 50 *ccm* KSCN-Lösung, 8,45 *ccm* AgNO_3 -Lösung, 0,9816 *g* SCN i. l.

Aus diesen Zahlen, welche mit den Analysen von K. Schröder übereinstimmen, geht hervor, dass die bei der Titration entstehende Schwefelsäuremenge kleiner ist, sowohl als die nach dem Verbrauch an KMnO_4 gemäß Gleichung (4), als auch wie die nach dem Schwefelgehalt der vorhandenen Rhodanwasserstoffsäure zu erwartende Schwefelsäuremenge, d. h. also, dass mehr Permanganatsauerstoff verbraucht wird, als der entstandenen Schwefelsäuremenge entspricht, dass also neben Schwefelsäure noch andere Oxydationsprodukte entstehen müssen und dass ein Teil der Rhodanwasserstoffsäure entweder überhaupt nicht oder nicht bis zu Schwefelsäure oxydiert wird, oder dass beides zutrifft.

Schröder erklärt diese Tatsache damit, dass die Bariumsulfatwerte infolge Mitreissens von Alkalisulfat zu niedrig ausfallen, was aber nicht zutrifft, da bei vorschriftsmäßiger Fällung des Bariumsulfats der erhaltene Niederschlag neben Alkalisulfat auch Bariumchlorid enthält, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen¹⁾.

Die Annahme einer induzierten Oxydation durch den Luftsauerstoff erklärt wohl den Minderverbrauch an KMnO_4 gegenüber der vorhandenen Rhodanwasserstoffsäure, nicht aber die Tatsache, dass der Gesamtverbrauch an KMnO_4 immer noch zu hoch ist gegenüber der entstandenen Schwefelsäuremenge.

Der Mehrverbrauch an KMnO_4 könnte auch durch eine Oxydation der primär entstandenen Blausäure oder durch die Bildung komplexer Manganicyanwasserstoffsäuren bei gleichzeitiger Annahme einer nicht restlosen Oxydation bedingt sein. Unmittelbare Versuche haben aber die Beständigkeit der Blausäure gegenüber KMnO_4 unter den gegebenen Umständen erwiesen. Ebenso kommt die Bildung von Manganicyanwasserstoff nicht in Frage, da komplexe Verbindungen des Cyans mit Kationen in grosser Zahl wohl in alkalischer, nicht aber in saurer Lösung bekannt sind und im übrigen, wie bereits erwähnt, nicht einmal die beständige Ferricyanwasserstoffsäure unter den gegebenen Bedingungen entsteht.

Vielmehr scheint der Minderverbrauch an Oxydationsmittel unter den gegebenen Umständen eine allgemeine, von der Natur des Oxydationsmittels unabhängige Erscheinung zu sein, deren Ursache nur noch in einer unvollständigen Oxydation des Schwefels liegen kann.

Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch folgenden einfachen Versuch bestätigt. Es wurden die bei den Titrationen erhaltenen Lösungen mit Schwefelsäure und Zink behandelt. Es zeigte sich jedesmal nach wenigen Minuten eine starke Schwefelwasserstoffreaktion des Bleipapieres, die die Anwesenheit einer nicht bis zu Schwefelsäure oxydierten Schwefelverbindung anzeigte.

Unsere Reaktionsgleichungen stellen keineswegs den wirklichen Verlauf einer Reaktion dar, sondern nur Qualitäts- und Quantitätsbeziehungen zwischen den Ausgangsstoffen und den Enderzeugnissen. Über die Art und Menge weniger beständiger Verbindungen, die dabei vielleicht als Zwischenerzeugnisse entstehen und teilweise vielleicht auch erhalten bleiben, sagen sie nichts. Schon W. Manchot²⁾ hat die

¹⁾ H. Rose, Handbuch der Analytischen Chemie II, 6. Aufl., S. 455 (1871).

²⁾ A. Skrabal, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band XIII, S. 321 (1908).

Anschauung ausgesprochen, dass bei allen Oxydationsprozessen ein Primäroxyd als Zwischenstufe entsteht. A. Skrabal¹⁾, welcher die Theorie der Permanganatoxydation in einer Reihe von Arbeiten erforscht hat, sagt darüber folgendes:

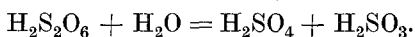
„Fassen wir die Ergebnisse aller hierher gehörigen Untersuchungen zusammen, so gilt als sichergestellt, dass bei Oxydationsreduktionsprozessen, die ja im wesentlichen im Verbrauch der gegebenen und in der Bildung neuer Oxydationsstufen bestehen, nicht die unter den jeweiligen Verhältnissen beständigste und durch die Reaktionsgleichung angezeigte, sondern gerade die unbeständigste Oxydationsstufe primär entsteht.“

Diese Anschauung deckt sich auch mit einer Gesetzmäßigkeit, welche unter dem Namen der Ostwaldschen Reaktionsstufenregel bekannt ist. In unserem Fall ist jedenfalls in bezug auf Oxydierbarkeit die Schwefelsäure die beständigste Verbindung, die also erst als letztes Glied der Oxydationsreihe erreicht wird. Unbeständigere Schwefelverbindungen, welche als Zwischenprodukte intermediär sich bilden, müssen also in der Oxydationsreihe Schwefel-Schwefelsäure liegen. Es wird demnach auch die Oxydation über schweflige Säure laufen müssen, die aber bekanntlich durch KMnO_4 nicht vollkommen zu Schwefelsäure oxydiert wird, da sich neben dieser auch in wechselnder Menge die sehr beständige Dithionsäure²⁾ bildet, weshalb diese auch als eines der Oxydationsprodukte des Rhodans entstehen muss.

Bei der Prüfung auf Dithionsäure musste darauf geachtet werden, dass neben der Schwefelsäure und Blausäure auch schweflige Säure und Rhodanwasserstoffsäure vorliegen könnte. Erschwert wurden die Untersuchungen durch das Fehlen einer Fällungsreaktion der Dithionsäure, sowie durch den Umstand, dass entsprechend dem Minderverbrauch nur eine geringe Menge von Dithionsäure zu erwarten war.

Für den Nachweis der Dithionsäure ergaben sich zwei Möglichkeiten, nämlich:

1. Die Erkennung der Dithionsäure durch ihren Zerfall beim Kochen nach folgender Gleichung:



2. Die Trennung des Bariumrhodanids und Bariumdithionats vom Bariumsulfid durch Fällung des letzteren in neutralen Lösungen, während $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ und BaS_2O_6 unter diesen Bedingungen vollständig löslich sind.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Pean de St. Gilles, Ann. chim. 55, 374 (1859); durch Jahresbericht 11, 581 (1859).

Die ersten Versuche, die sich auf die Zerfallsreaktion bezogen, wurden folgendermaßen durchgeführt:

100 *ccm* einer ungefähr 0,1 n-KSCN-Lösung wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit KMnO_4 bis zur Blassrosafärbung titriert; die gebildete Schwefelsäuremenge wurde quantitativ mit BaCl_2 -Überschuss in der Kälte gefällt. Nach 24stündigem Stehen wurde die klare überstehende Flüssigkeit vom Niederschlag durch Dekantieren getrennt und dann durch ein Doppelfilter filtriert. Die nun vollkommen klare, überschüssiges Bariumchlorid enthaltende Flüssigkeit wurde in einem Fraktionierkolben von etwa 1 l Inhalt gekocht. Um eine Oxydation etwa vorhandener schwefliger Säure und Rhodanwasserstoffsäure durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt und während der ganzen Dauer des Versuches Kohlensäure in langsamem Strom durch den Kolben geleitet. Zu diesem Zweck wurde der Destillationskolben mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr ging. Durch dieses strömte Kohlensäure ein. Die Wasserdämpfe wurden in einer gekühlten Vorlage verdichtet. Die Kohlensäure gelangte durch ein Péligotrohr ins Freie. War mehr als die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, so liess man im Kohlensäurestrom erkalten. Nach einigem Stehen musste sich nun, bei Anwesenheit von Dithionsäure, im Destillationskolben von neuem ein Niederschlag von Bariumsulfat absetzen, während in der Vorlage das nachzuweisende Schwefeldioxyd sein musste.

Mehrere auf diese Weise durchgeführte Versuche verliefen ergebnislos, obwohl manchmal im Destillationskolben Trübungen von BaSO_4 entstanden. Diese waren aber so gering, dass sie nicht als ein Beweis angesehen werden konnten. Dennoch wurde an dieser Stelle das Vorhandensein von nicht zu Schwefelsäure oxydierten Schwefelverbindungen festgestellt, da sowohl das Destillat als auch der Rückstand mit Brom in der Hitze oxydiert und mit BaCl_2 versetzt, einen Niederschlag von BaSO_4 ergaben. Beide Lösungen verbrauchten KMnO_4 und gaben, mit naszierendem Wasserstoff behandelt, Schwefelwasserstoff, erkennbar an der Schwärzung von Bleipapier. Das Destillat gab weder die Rhodanfärbung mit FeCl_3 , noch die Bödekersche Reaktion; HgCl_2 -Lösungen wurden nicht reduziert, wohl aber $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$ -Lösungen zu Berlinerblau. Auch diese Reaktion war undeutlich, da die Reduktion erst nach einiger Zeit eintrat.

Das negative Resultat dieser Versuche gab Anlass, Untersuchungen auszuführen, die die zweite Möglichkeit des oben festgelegten Nach-

weises betreffen. Eine mit möglichst wenig Salzsäure angesäuerte Rhodanlösung wurde nach der KMnO_4 -Titration mit Na_2CO_3 neutralisiert, bis der entstandene Niederschlag sich beim Umrühren eben noch löste. Die Flüssigkeit musste etwas sauer reagieren, damit freie schweflige Säure vorlag, da Sulfite durch BaCO_3 in neutralen Lösungen nicht gefällt werden. Die Fällung wurde mit aufgeschlämmtem BaCO_3 vorgenommen. Bei Anwendung von Ba(OH)_2 als Fällungsmittel erhielt ich braune, schleimige Niederschläge, welche die weitere Prüfung hinderten. Der Niederschlag, der Bariumsulfit enthalten musste, wurde abgenutscht und mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Im Filtrat dagegen mussten Rhodan und Dithionat vorliegen. Sowohl der Niederschlag wie das Filtrat wurden mit Zink und Schwefelsäure auf die Entwicklung von Schwefelwasserstoff geprüft.

Bei den mit 200 *ccm* der 0,1 n-KSCN-Lösung durchgeführten Versuchen wurden keine einwandfreien Ergebnisse erhalten. Deshalb wurden die weiteren Versuche nicht nur mit konzentrierten KSCN-Lösungen, sondern auch mit stärkeren KMnO_4 -Lösungen in der oben angegebenen Art durchgeführt. Die Verwendung von salzsauren Lösungen war nicht mehr möglich, da die Salzsäure bei dieser Konzentration bereits in der Kälte von KMnO_4 oxydiert wurde.

Die in schwefelsaurer Lösung durchgeführten Versuche zeigten folgende Ergebnisse:

Die Prüfung des Bariumcarbonat-Niederschlages mit Wasserstoff *in statu nascendi* auf schweflige Säure verlief ergebnislos, indem nur eine äusserst schwache Schwärzung (Bräunung) des Bleipapieres eintrat. Das Filtrat ergab, ebenso behandelt, Schwefelwasserstoff, der bereits am Geruch erkannt werden konnte. Bei eingehender Untersuchung des Filtrats wurde festgestellt, dass beim Kochen eine Trübung von Bariumsulfat entstand. Wurde ein Teil des Filtrates schwach angesäuert, zur Trockne eingedampft und in Wasser aufgenommen, so trat bei Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* wieder die Schwärzung des Bleipapieres ein. Wurde aber mit Salzsäure abgeraucht, so entstand kein Schwefelwasserstoff mehr. Versetzte man eine mit Salzsäure angesäuerte Probe mit Eisenchlorid, so erhielt man eine deutliche blutrote Färbung.

Durch die Versuche konnte nachgewiesen werden, dass am Ende der Titration keine oder nur unmessbar geringe Mengen schwefliger Säure vorliegen. Die Versuche zeigten ausserdem, dass ein Vorhandensein von Dithionsäure und Rhodanwasserstoffsäure als wahrscheinlich in Betracht zu ziehen ist.

Zum endgültigen Nachweis dieser Verbindungen (CNSH und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$) wurden Versuche durchgeführt, die im wesentlichen Destillationsversuche analog den oben beschriebenen waren.

Ungefähr 0,9 g KSCN wurden in etwa 250 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit KMnO_4 titriert. Die entstandene Schwefelsäure wurde wie oben entfernt. Zwei Drittel der Lösung wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert. Es zeigte sich nun im Rückstand nach einigem Stehen abermals ein Niederschlag von Bariumsulfat, der auf die Anwesenheit von Dithionsäure hinwies. Das Destillat wurde mit BaCO_3 neutralisiert und im Kohlensäurestrom stark eingengt. Der Niederschlag, welcher Bariumsulfit enthalten musste, wurde nun abgenutscht, mit wenig Wasser auf Chlorfreiheit gewaschen und mit Wasserstoff im Entstehungszustand untersucht. Eine eintretende Schwärzung des Bleipapiers ergab die Anwesenheit von schwefliger Säure.

Hiermit erschien die Dithionsäure einwandfrei nachgewiesen.

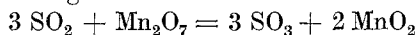
Das vom Bariumniederschlag befreite Filtrat wurde angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt. Eine eintretende blutrote Färbung ergab die Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure.

Ausserdem wurde noch eine gesonderte Prüfung auf Rhodanwasserstoffsäure in folgender Art durchgeführt:

100 ccm der 0,1 n-KSCN-Lösung wurden in schwefelsaurer Lösung mit KMnO_4 titriert. Nach Neutralisation mit Na_2CO_3 wurde die Lösung zur Entfernung der Blausäure auf dem Wasserbad eingengt, sodann mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Der gut ausgewaschene Silberniederschlag wurde mit Na_2CO_3 und KNO_3 geschmolzen. Den durch Auslaugen der Schmelze erhaltenen Wasserauszug versetzte man mit Salzsäure und Bariumchlorid; eine eintretende Trübung von BaSO_4 ergab die Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure.

Es ist demnach der Verlauf der Oxydation des Schwefels der Rhodanwasserstoffsäure so zu denken, dass SO_2 als erste, unbeständigste Zwischenstufe in der Reihe $\text{S} - \text{SO}_3$ auftritt, welche weiterhin grösstenteils unmittelbar zu der beständigsten Oxydationsstufe, der Schwefelsäure, zu einem sehr kleinen Teil aber zu der minder beständigen, der Dithionsäure, oxydiert wird. Die bereits erwähnte schweflige Säure stellt die erste Zwischenstufe in der Reihe $\text{S}^{\text{II}} - \text{S}^{\text{VI}}$ dar. Der weitere Verlauf der Oxydation, der zur Schwefelsäure und auch zur Dithionsäure führt, lässt verschiedene Deutungen zu.

Für die Entstehung der Dithionsäure bei der Oxydation der schwefligen Säure mittels KMnO_4 sind zwei verschiedene Erklärungen möglich. So kann man einerseits die Entstehung der Dithionsäure auf ihre Bildungsweise aus MnO_2 und schwefliger Säure zurückführen, indem man annimmt, dass die unbeständige Übermangansäure auf SO_2 nach der Gleichung



unter Bildung von SO_3 zunächst zu dem beständigeren MnO_2 , weiter zu den noch beständigeren Oxyden Mn_2O_3 und Mn_3O_4 abgebaut wird, die eine immer schwächer werdende Oxydationswirkung ausüben und daher das SO_2 nur bis zu S_2O_5 , der in saurer Lösung beständigen Polythionsäure oxydieren. Nach dieser Auffassung von M. J. Fordos und A. Gelis¹⁾ wäre also die vorübergehende Entstehung niederer Manganoxyde von schwächerer Oxydationswirkung die Ursache der Bildung von Dithionsäure neben Schwefelsäure. In der Tat kannte man bis jetzt nur diese Entstehungsweise.

Es müssten also auch andere Oxydationsmittel, bei denen man einen ähnlichen, allmählichen Abbau als möglich annehmen kann, wie z. B. die Chromsäure, die in saurer Lösung unter Abschwächung der Oxydationswirkung über das beständigere Superoxyd CrO_2 als Zwischenstufe in das beständigste Oxyd Cr_2O_3 übergehen dürfte, Dithionsäure liefern. Nach H. Beckurts²⁾ lässt sich in der Tat die Oxydation der schwefligen Säure mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nicht direkt mit einer Titration zu Ende führen, man erhält auch hier zu niedrige Werte.

Eine frisch bereitete Na_2SO_3 -Lösung wurde mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rasch titriert, wobei der Endpunkt durch Tüpfeln mit einer Kaliumjodid-Stärkelösung festgestellt wurde. Um die entstandene Schwefelsäure quantitativ abzuscheiden, wurde das Cr^{III} mit Na_2CO_3 gefällt, das Filtrat angesäuert und, mit Bariumchloridlösung in der Kälte versetzt, einige Stunden stehen gelassen. Ein grosser Teil des klaren Filtrats wurde nun gekocht. Ein entstehender Bariumsulfatniederschlag zeigte die Anwesenheit der Dithionsäure an. Die Lösung verbrauchte nach dem Abkühlen einige Tropfen KMnO_4 (Gegenwart von SO_2). Ein Teil des Filtrats, mit Brom oxydiert, gab einen Niederschlag von BaSO_4 .

Zur Bestätigung des Ergebnisses wurde die mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu Ende titrierte Lösung mit naszierendem Wasserstoff behandelt. Die erhaltene Schwärzung des Bleipapieres war zwar nicht sehr stark, aber immerhin noch deutlich erkennbar.

¹⁾ Journ. pharm. [3] **36**, 113 (1859); durch Jahresbericht **12**, 660 (1859).

²⁾ Die Methoden der Maßanalyse, S. 669 (1913).

Es konnte also auch hier die Entstehung von Dithionsäure als eine der Ursachen des Minderverbrauches an Chromsäure nachgewiesen werden. Ausserdem dürften hier noch die Flüchtigkeit der schwefligen Säure und ihre Oxydation durch den Luftsauerstoff beteiligt sein.

Wenn das Oxydationsmittel der Bildung mild wirkender Zwischenstufen nicht fähig ist, so wäre die Entstehung von Dithionsäure aus Rhodan und schwefliger Säure nicht zu erwarten. Solche Oxydationsmittel sind die Halogene. Bezüglich des Schwefeldioxydes gilt als feststehend, dass es in verdünnter wässriger Lösung sowohl durch Chlor, und Brom, als auch durch Jod glatt in Schwefelsäure übergeführt wird; über das Verhalten des Rhodans gegen beide fehlen eingehende Untersuchungen.

Eine Lösung von ungefähr 1 g KSCN in 200 *ccm* Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Bromwasser titriert, bis eine dauernde Gelbfärbung den Endpunkt der Titration anzeigte. Eine Erkennung des Endpunktes durch Tüpfeln mit einer Kaliumjodid-Stärkelösung war nicht möglich, da das in grossen Mengen entstehende und schon durch den Geruch erkennbare Bromcyan Jod ausscheidend auf die Jodwasserstoffsäure wirkt. Der Bromüberschuss sowie das entstandene Bromcyan wurden durch überschüssiges Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbad zerstört. Die Schwefelsäure wurde nun, wie oben beschrieben, mit BaCl_2 gefällt und das klare Filtrat mehrere Stunden gekocht, ohne dass ein Niederschlag von BaSO_4 auftrat. Die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure war aber trotzdem eine unvollkommene, da die nach beendigter Titration eingeengte Lösung mit FeCl_3 die Rhodanreaktion gab.

Das gleiche Resultat ergaben die Titrationen der H_2SO_3 mit Brom, obwohl hier die Bildung etwa nachträglich oxydierend wirkender Körper, wie des Bromcyans ausgeschlossen ist.

100 *ccm* der konzentrierten wässrigen Lösung von H_2SO_3 wurden mit Bromwasser bis zur schwachen Gelbfärbung titriert; der Endpunkt wurde ausserdem noch durch Tüpfeln mit einer Kaliumjodid-Stärkelösung festgestellt. Um jede Nachoxydation zu vermeiden, wurde der Bromüberschuss durch Schütteln mit blankem Phosphor weggenommen; sodann wurde die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und die Schwefelsäure, sowie etwa vorhandene schweflige Säure mit BaCl_2 in der Kälte gefällt und das vollkommen klare Filtrat gekocht. Bei Anwendung frisch bereiteter wässriger Lösung von H_2SO_3 konnte weder durch die Zerfallsreaktion noch durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi Dithionsäure nachgewiesen werden.

Wurde dagegen zu den Versuchen eine bereits mehrere Monate in öfters geöffneten Flaschen aufbewahrte wässrige Lösung von H_2SO_3 verwendet, so trat nicht nur eine kräftige Schwärzung des Bleipapieres bei der Behandlung der Lösung mit Zink und Schwefelsäure ein, sondern es zeigte sich auch beim Kochen der von H_2SO_4 befreiten Lösung ein starker Niederschlag von BaSO_4 , entsprechend der von F. Rochleder¹⁾ und von A. Jacquelain²⁾ gemachten Beobachtung, dass sich bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von H_2SO_3 durch den Luftsauerstoff neben H_2SO_4 auch Dithionsäure bildet. So erhielten wir bei diesen Titrationen von 150 *ccm* alter wässriger Lösung von H_2SO_3 nach 2—3stündigem Kochen einen Niederschlag von 0,053 bis 0,0427 *g* BaSO_4 .

Damit ist der Beweis erbracht, dass, entsprechend der Anschauung von Fordos und Gelis, die Dithionsäure unter dem Einflusse verschiedener, mild wirkender Oxydationsmittel, wie höherer Metalloxyde oder von molekularem Sauerstoff, neben Schwefelsäure aus verschiedenen Schwefelverbindungen entstehen kann, als die nächst SO_3 beständigste Oxydationsstufe des Schwefels.

Die Frage, ob neben der Dithionsäure nicht auch andere Polythionsäuren auftreten können, ist zu verneinen, da nach F. Raschig³⁾ Polythionsäuren durch Permanganat in saurer Lösung oxydiert werden.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung des zurückbleibenden Rhodans und der gebildeten Dithionsäure mussten wir uns mit dem Nachweis begnügen, dass wägbare Mengen derselben vorliegen.

Die Dithionsäure konnte durch die beim Kochen entstandene Bariumsulfatmenge ermittelt werden, während die Rhodanwasserstoffsäure im Filtrate des Bariumcarbonatniederschlags colorimetrisch bestimmt wurde. Die erste Bestimmung wurde mit 100 *ccm* einer 0,5 n-KSCN-Lösung, die mit 200 *ccm* Wasser verdünnt war, durchgeführt. Nach dem Abdestillieren von $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit wurde dieselbe 12 Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene Bariumsulfat wurde filtriert und gewogen. Das Destillat wurde nach dem Filtrieren des Bariumcarbonat-Niederschlags auf dem Wasserbad eingengt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einen 100 *ccm*-Messkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Die colorimetrische Bestimmung wurde mit 25 *ccm* dieser Lösung durchgeführt.

¹⁾ Sitzgsber. d. Wiener Akademie **22**, 280 (1857).

²⁾ Ann. chim. [3] **21**, 110 (1847); durch Jahresbericht **1**, 366 (1849).

³⁾ Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 273 (1924).

1. Versuch: Auswage... 0,0172 g BaSO_4 , entspr. 11,95 mg $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$
Colorimetrische Bestimmung 3,85 mg CNSH.
2. Versuch: 0,022 g BaSO_4 , entsprechend 15,28 mg $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$
Colorimetrische Bestimmung 5,47 mg CNSH.

Aus der letzten Bestimmung ergibt sich, dass von 0,48715 g CNSH, die zur Titration gelangt sind, 5,47 mg CNSH überhaupt nicht oxydiert wurden, während 11,13 mg CNSH zu 15,28 mg $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ oxydiert wurden, d. h., dass von 100 Teilen Schwefel etwa 2,3 Teile Schwefel in Dithionsäure übergeführt werden, während etwa 1,1 Teile Schwefel unoxydiert zurückbleiben.

Im Anhang seien die Untersuchungen angeführt, die die Ursachen des ergebnislosen Verlaufes der ersten Versuche feststellten. Es war naheliegend, diese Ursachen in der Zerfallsreaktion selbst zu suchen und besonders den Einfluss der Verdünnung auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher zu untersuchen.

Zu diesen Versuchen wurde ein reines Bariumdithionat, $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, verwendet, das, wie folgt, durch die bekannte Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Schwefeldioxyd hergestellt wurde. Unter beständigem Kühlen liess man frisch bereitetes Schwefeldioxyd auf aufgeschlämmtes Mangansuperoxyd einwirken. Die gebildete Schwefelsäure sowie das Mangan wurden durch Baritwasser gefällt; die nach dem Filtrieren erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbad eingengt und das auskrystallisierte Bariumdithionat durch Umkrystallisieren gereinigt.

Zur Bestimmung der Reinheit des Salzes wurden 0,486 g $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ geglüht; die Auswage betrug 0,3379 g BaSO_4 , entsprechend 0,484 g $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Eine Lösung von etwa 8,7 mg $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert und 15 Minuten gekocht. Erst nach einstündigem Stehen entstand eine Trübung von Bariumsulfat; wurde eine weitere Viertelstunde gekocht, so fiel ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag von Bariumsulfat aus.

Wurde dagegen dieselbe Menge Bariumdithionat in 400 ccm Wasser gelöst, so trat selbst bei halbstündigem Kochen der angesäuerten Lösung keine Trübung auf.

An Hand dieser sowie zweier weiterer Versuche, welche dasselbe Ergebnis zeitigten, konnte festgestellt werden, dass der Zerfall der Dithionsäure beim Kochen ihrer Lösungen um so langsamer erfolgt, je verdünnter sie sind, was auch Wilhelm Ostwald¹⁾ erwähnt hat.

¹⁾ Grundlinien der Anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 341 (1904).

In weiterer Folge wurde auch der Einfluss der Temperatur und der Acidität auf die Geschwindigkeit des Zerfalls untersucht.

Eine Bariumdithionatlösung von bekanntem Gehalt wurde mit einer gemessenen Menge rauchender Salzsäure angesäuert. Nach dem Verdrängen der Luft durch Kohlensäure wurde der Kolben mit der Lösung in einen Ostwaldschen Thermostaten gestellt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das ausgeschiedene Bariumsulfat durch Wägung, sowie die Acidität der Lösung durch Titration mit n-Lauge bestimmt. Die Versuchsbedingungen sowie die Resultate sind aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 7.

$\frac{g}{BaS_2O_6 \cdot 2H_2O}$	$\frac{ccm}{Wasser}$	$\frac{ccm \text{ Salzsäure}}{(D \ 1,19)} \\ (37,2\% \ HCl)$	Zeit in Stunden	Tempe- ratur ° C	Ent- standen $\frac{g \ BaSO_4}{g \ BaSO_4}$	$\frac{10 \ ccm \ \text{der} \\ \text{Lösung ent-} \\ \text{halten} \\ ccm \ n-HCl}$
0,5	150	10	18	50	0,0170	7,5
0,5	140	20	18	50	0,0337	16,42
0,5	140	20	96	20	fast unwägbar	—
1,0	20	10	95	20	0,0386	39,60

Aus den ersten zwei Versuchen kann man also entnehmen, dass bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eine doppelt so grosse Acidität eine fast doppelt so grosse Abscheidung von Bariumsulfat herbeigeführt hat. Es scheint sich also auch hier, wie im klassischen Fall der Rohrzuckerinversion, um eine katalytische Wirkung der Wasserstoff-Ionen zu handeln, indem auch hier der Geschwindigkeitskoeffizient der Acidität proportional ist.

Dass die Temperatur von grossem Einfluss ist, ersieht man aus dem dritten Versuch, bei dem bei Zimmertemperatur zwar eine Spaltung eingetreten, aber die ausgeschiedene Menge Bariumsulfat fast unwägbar ist. Dass aber auch bei diesen Temperaturen mit steigender Konzentration und Acidität der Lösung die Zerfallsgeschwindigkeit wächst, zeigt der vierte Versuch.

Der Nachweis des zweiten Körpers, nämlich der Rhodanwasserstoffsäure, konnte ebenfalls erst bei den letzten Versuchen erbracht werden. Die Erklärung für das Versagen des Rhodannachweises durch Eisenchlorid bei den ersten Versuchen ist auch hier in der zu grossen Verdünnung zu suchen. Die Lehrbücher betonen ausdrücklich die

Tatsache, dass der Nachweis von Ferrisalzen durch Rhodan wohl sehr empfindlich ist, nicht aber umgekehrt. Als dritter Punkt käme hier der Umstand in Betracht, dass die Intensität der Rhodanfärbung durch anwesendes Kaliumcyanid und Mangansulfat vermindert wird. Wurde z. B. eine Lösung von 1,5 mg KSCN in 50 ccm Wasser mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, so konnte eine recht deutliche Rotfärbung festgestellt werden; wurde dieser Versuch bei Anwesenheit von 0,1 g Kaliumcyanid und 0,2 g Mangansulfat wiederholt, so trat eine bedeutend schwächere Färbung auf.

Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, dass die ersten Versuche zum Nachweis der Dithionsäure und der Rhodanwasserstoffsäure hauptsächlich infolge der zu starken Verdünnung ergebnislos verlaufen mussten.

Mit der Feststellung der Ursachen des bei der Titration von CNSH mit KMnO_4 eintretenden Minderverbrauches ergab sich die Möglichkeit, die vollständige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure zu erreichen.

Die Anwendung von Katalysatoren brachte nicht den erwünschten Erfolg. Kaliumbromid¹⁾ erhöhte nicht den Verbrauch an KMnO_4 . Bei Anwendung grösserer Mengen von KBr trat gegen Ende der Reaktion Bromgeruch auf. Wurde der Endpunkt durch Tüpfeln mit einer Jodkalium-Stärkelösung festgestellt, so trat derselbe Minderverbrauch an KMnO_4 ein. Versuche mit Kobalt- und Mangansalzen verliefen ebenfalls ergebnislos.

Tabelle 8.

ccm 0,1 n- KSCN- Lösung	ccm Salz- säure(D 1,12) Verd. 1:1	Mit MnSO_4		Ohne MnSO_4 Verbrauch ccm KMnO_4 - Lösung
		ccm MnSO_4 - Lösung 1:20	Verbrauch ccm KMnO_4 - Lösung	
20	6	5	19,18	19,32
20	8	10	19,20	19,28
20	10	20	19,14	19,20
20	8	5	18,94	19,0
20	10	10	18,87	18,92
20	11	20	18,78	18,89

Die KSCN-Lösung enthielt 0,9775 g SCN i. l.

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung war 1,018.

¹⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl. S. 627 (1921).

Tabelle 9.

<i>ccm</i> 0,1 n-KSCN-Lösung	<i>ccm</i> Schwefelsäure (1:1)	Katalysator	Verbrauch an KMnO_4 -Lösung	Berechneter Verbrauch an KMnO_4 -Lösung
20	15	{ KBr in Spuren }	12,35	12,77
20	15		12,30	12,77
20	15	{ etwa 0,3 g KBr }	12,30	12,77
20	15		12,40	12,77
20	15	{ etwa 0,1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ }	12,50	12,77
20	15		12,40	12,77

Die KSCN-Lösung enthielt 0,8942 g SCN i. l.

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung war 1,447.

Eine andere Möglichkeit, dem Ziele näher zu kommen, war darin gegeben, die Bildung der Dithionsäure zu verhindern. Bekanntlich muss man bei der Herstellung von Dithionsäure auf die Einhaltung von niederen Temperaturen sehen, da bei höherer Temperatur und der damit verbundenen grösseren Reaktionsintensität hauptsächlich Schwefelsäure und nicht Dithionsäure entsteht. Ausserdem ist zu beachten, dass die Dithionsäure in der Kälte gegen Permanganat beständig ist¹⁾, was sich aus folgendem einfachen Versuch ergibt.

Wurde eine Lösung von 0,5 g $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 *ccm* Wasser mit 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,3) und mit 3 Tropfen einer 0,1 n- KMnO_4 -Lösung versetzt, so trat nach 2½ Stunden keine Veränderung ein. Die Entfärbung der KMnO_4 -Lösung war aber nach 36 Stunden eine vollständige, allerdings unter Abscheidung von Mangansuperoxyd. Die hier erhaltene Bariumsulfatausscheidung trat aber auch ein, wenn die Lösung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ohne Permanganatzusatz stehen gelassen wurde. Nach beiläufiger Schätzung dürfte die bei der Oxydation mit KMnO_4 entstandene Bariumsulfatmenge grösser sein, als die des blinden Versuches. Die dabei verwendete hohe Acidität macht es, zufolge der angeführten Beobachtungen, wahrscheinlich, dass auch hier eine hydrolytische Spaltung eintritt; infolgedessen wäre die Entfärbung des Permanganats auf eine Oxydation der entstandenen schwefligen Säure und nicht auf die der Dithionsäure zurückzuführen. Versuche, die Oxydation mit einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung oder mit Bromwasser zu erreichen, verliefen ebenfalls ergebnislos. Wurde dagegen zu einer angesäuerten und erwärmten

¹⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 300 (1924).

Permanganatlösung eine Dithionsäurelösung zugesetzt, so wurde sie oxydiert, die Permanganatfärbung verschwand.

Aus dem Ergebnis dieser Versuche kann man also den Schluss ziehen, dass

1. die Titration der Rhodanwasserstoffsäure mit Permanganat in der Kälte immer einen Minderverbrauch an KMnO_4 aufweisen wird und

2. wahrscheinlich erst die Anwendung höherer Temperaturen während der Titration zu richtigen Werten führen wird.

Die nachfolgende Tabelle 10 zeigt nun die Richtigkeit dieser Annahme, indem sie das Abnehmen des Minderverbrauches an KMnO_4 bei der umgekehrten Titration in der Wärme veranschaulicht.

Tabelle 10.

Nr.	ccm KMnO_4 - Lösung	ccm KSCN- Lösung	Tempe- ratur ° C	Gefunden mg SCN	Berechnet mg SCN	Differenz in %
1	18,30	20,00	—	18,62	19,39	— 3,91
2	18,60	20,00	—	18,92	19,39	— 2,5
3	20,15	21,35	18	20,45	20,70	— 1,21
4	20,19	21,35	20	20,54	20,70	— 0,80
5	22,80	24,10	20	23,20	23,36	— 0,696
6	19,95	20,90	60	20,30	20,26	+ 0,2
7	22,40	23,55	60	22,79	22,83	— 0,17
8	30,52	32,10	65	31,05	31,12	— 0,2
9	23,10	24,25	65	23,50	23,51	— 0,05

Die verwendete KSCN-Lösung enthielt 0,9745 g SCN i. l.

Analyse: 50 ccm der KSCN-Lösung, 0,1393 g AgSCN , 0,9750 g SCN,

50 ccm der KSCN-Lösung, 0,1390 g AgSCN , 0,9730 g SCN.

Der Faktor der KMnO_4 -Lösung war 1,054.

Die ersten zwei Versuche waren direkte Titrationen von CNSH mit KMnO_4 in der Kälte, während die Werte der folgenden Versuche durch umgekehrte Titrationen erhalten wurden. (Ohne Anwendung eines Überschusses an KMnO_4 .) Während der Minderverbrauch bei der direkten Titration 2,5—4 % beträgt, sinkt er bei der umgekehrten Titration in der Kälte auf 1—0,7 % und wird schliesslich bei gleichzeitiger Einhaltung höherer Temperaturen verschwindend klein.

Eine Reihe weiterer Versuche in dieser Richtung ergaben folgende Titrationsbedingungen als die günstigsten:

Eine genau gemessene Menge von 20–25 *ccm* 0,1 n-KMnO₄-Lösung von bekanntem Gehalt wird mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:1) angesäuert und auf 60–70° C erwärmt. Zu dieser Lösung lässt man die KSCN-Lösung aus einer Bürette zufließen, wobei die Permanganatfärbung an Intensität abnimmt. Ist die Färbung nur noch schwach, so lässt man die KSCN-Lösung tropfenweise unter Umrühren zufließen, bis eine, der direkten KMnO₄-Titration entsprechende, schwach rosa Endfärbung erreicht worden ist. Die Temperatur muss während der ganzen Dauer der Titration konstant gehalten werden. Die Einhaltung dieser Bedingung ist bei stark verdünnten KSCN-Lösungen von besonderer Wichtigkeit.

Tabelle 11.

<i>ccm</i> H ₂ SO ₄ (1:1)	Tempe- ratur °C	<i>ccm</i> KMnO ₄ - Lösung	<i>ccm</i> KSCN- Lösung	<i>mg</i> KSCN aus	
				KMnO ₄	KSCN
5	60	5,2	5,12	5,003	4,988
10	65	10,0	9,89	9,62	9,635
15	60	16,65	16,47	16,02	16,05
20	60	20,60	20,30	19,82	19,78
20	60	30,35	30,05	29,21	29,27
25	60	31,60	31,20	30,41	30,40
35	65	40,60	40,15	39,07	39,11
40	60	45,50	44,80	43,73	43,78
40	70	50,0	49,30	48,12	48,03
40	60	50,0	49,45	48,12	48,11

Der Faktor der KMnO₄-Lösung war 0,992.

Diese Versuche zeigen, dass die im Lehrbuch von H. Beckurts¹⁾ angeführte Selbstersetzung des KMnO₄ dabei keine wesentliche Rolle spielen kann, weshalb die Anwendung der dort beschriebenen von Gailhat angeführten KMnO₄-Lösung, die zur Verwendung bei Titrationen in der Siedehitze dient, überflüssig erscheint.

Fasst man die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen, so gilt als feststehend, dass

1. der bei der Titration von HSCN mit KMnO₄ eintretende Minderverbrauch sowohl auf die Bildung geringer Mengen von Dithionsäure, als auch auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass geringe Mengen von Rhodan unoxydiert zurückbleiben;

¹⁾ Die Methoden der Maßanalyse, S. 486 (1913).

2. die Dithionsäure auch bei Einwirkung mild wirkender Oxydationsmittel, wie höherer Metalloxyde, oder von molekularem Sauerstoff, auf verschiedene Schwefelverbindungen neben Schwefelsäure entstehen kann;

3. der bei der Titration von HSCN mit KBrO_3 oder Bromwasser auftretende Minderverbrauch auf das Zurückbleiben geringer unoxydierter Anteile von Rhodan zurückzuführen ist;

4. die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure nicht nur von der Verdünnung, sondern auch von der Acidität der Lösung abhängt, so dass bei hoher H -Ionenkonzentration auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein Zerfall stattfindet;

5. die Rhodanwasserstoffsäure durch umgekehrte Titration mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lösung bei $60-70^\circ \text{C}$ ohne Anwendung eines Überschusses an KMnO_4 bestimmt werden kann.

Graz, am 29. November 1924.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium Fresenius
zu Wiesbaden.

Über die maßanalytische Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat.

Von

K. Schröder.

[Eingegangen am 28. Mai 1930.]

In der vorstehenden Arbeit über dasselbe Thema wollen B. Reinitzer und H. Pollet die Unrichtigkeit meiner in einer früheren Veröffentlichung¹⁾ ausgesprochenen Ansicht über die wahrscheinlichen Ursachen der bei der Titration der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat sich ergebenden zu niedrigen Resultate nachgewiesen haben.

Als diese Ursachen hatte ich eine Reaktionshemmung durch Komplexbildung und die durch die Reaktion Permanganat-Rhodanwasserstoffsäure induzierte Einwirkung des Luftsauerstoffs angenommen.

Was zunächst die Komplexbildung anbelangt, so möchte ich hier noch einmal kurz die Beobachtungen anführen, welche mich damals zu dieser Annahme bewogen hatten, und zwar um so mehr, als Reinitzer und Pollet gerade auf diese in ihrer Arbeit nicht eingehen.

¹⁾ Ztschrift. f. öffentl. Chem. **15**, 321 (1909).