



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe I

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Gruppe IV

enthält die Säuren, deren Silbersalze gefärbt und in Salpetersäure löslich, deren Bariumsalze wasserunlöslich aber salpetersäurelöslich sind.

Hieher gehören: Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadinsäure, arsenige Säure, Thioschwefelsäure, Chromsäure, Perjodsäure und unterphosphorige Säure.

Gruppe V

enthält die Säuren, deren Silber- und Bariumsalze wasserlöslich sind.

Hieher gehören: Salpetersäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Perschwefelsäure und die Mangansäuren.

Gruppe VI

enthält die Säuren, deren Silbersalze in Wasser löslich, deren Bariumsalze in Salpetersäure unlöslich sind.

Hieher gehören: Schwefelsäure, Fluorwasserstoff-säure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Gruppe VII

enthält feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Hieher gehören: Kieselsäure, Wolframsäure, Titansäure, Niobsäure, Tantalsäure und Zirkonsäure.

Gruppe I.

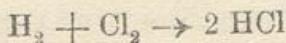
nr. 3
Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure unlösliche Fällung.
Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

Chlorwasserstoffsäure HCl.

Vorkommen: Der Chlorwasserstoff findet sich in freiem Zustand in den Exhalationen der Vulkane. Der Magensaft enthält 0,3% freie Salzsäure. Weitaus der größte Teil der vorkommenden Salzsäure ist in Form der Chloride des Natriums und Magnesiums im Meerwasser und in den Salzlagern vorhanden.

Bildung: a) Aus Alkalichloriden entweicht der Chlorwasserstoff beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte.

b) Aus den Elementen bildet sich der Chlorwasserstoff beim Erhitzen des Gasgemisches (Chlorknallgas) mit explosionsartiger Heftigkeit:

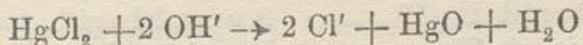


In Chlorgas kann man eine Wasserstoffflamme brennen lassen und umgekehrt.

c) Aus den Chloriden der Metalloide (Säurechloride) wird beim Behandeln mit Wasser Salzsäure mehr oder weniger leicht abgespalten:



Noch allgemeiner erfolgt die Verdrängung des Chloridchlors durch Hydroxylion aus nicht dissociierenden Chloriden in alkalischer Lösung:



Eigenschaften: Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas. In Wasser ist er unter starker Wärmeentwicklung (infolge der Hydratation) sehr leicht löslich: 451 Vol. HCl werden bei 18°C von 1 Vol. Wasser gelöst. Das spec. Gew. der gesättigten Lösung beträgt 1.206, einem Gehalt von 42.3 gr HCl in 100 gr Wasser entsprechend. Die konzentrierte Säure des Handels vom spec. Gew. 1.18—1.19 ist 36—38%ig.

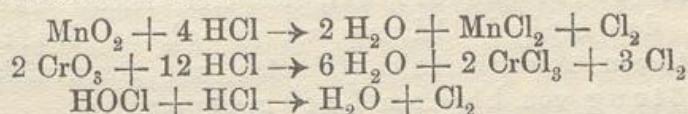
Als starke flüchtige Säure zeigt die wässrige Lösung für eine bestimmte Konzentration einen maximalen Siedepunkt. Es ist dies die bei 110°C siedende 20%ige Säure. Verdünntere Säure lässt sich durch Eindampfen auf 20% konzentrieren. Konzentriertere Säure verliert beim Sieden Chlorwasserstoff, bis ein Gehalt von 20% erreicht ist.

Oxydation des Chlorwasserstoffs.

Da die Affinität des freien Sauerstoffs zu Wasserstoff im Bereich von 20—70°C etwa doppelt so groß ist wie diejenige des Chlors, lässt sich der Chlorwasserstoff durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel zu Chlor oxydieren.

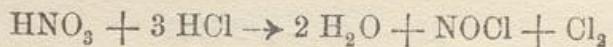
Luftsauerstoff beginnt bei ca. 250°C den Chlorwasserstoff in Gegenwart von Kontaktsubstanzen langsam zu oxydieren.

Peroxyde der schweren Metalle¹⁾, Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Selenate, Tellurate, oxydieren konzentrierte Salzsäure oft schon in der Kälte zu Wasser und Chlor, z. B.:



Königswasser: Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, z. B. 3 Vol. HCl + 1 Vol. HNO₃ reagiert schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen unter Bildung von Nitrosylchlorid und freiem Chlor:

¹⁾ Die Peroxyde der leichten Metalle geben mit Salzsäure Wasserstoffperoxyd, z. B.: BaO₂ + 2 HCl → BaCl₂ + H₂O₂.



Zu der stark sauren Reaktion des Gemisches tritt noch oxydierende und chlorierende Wirkung hinzu, wodurch das Königswasser zum typischen Lösungsmittel für das metallische Gold und die Platinmetalle wird.

Löslichkeitsverhältnisse der Chloride.

Die meisten Chloride sind in Wasser löslich; schwer bis unlöslich sind:

Mercurochlorid Hg_2Cl_2	Aurochlorid AuCl
Silberchlorid AgCl	Platinochlorid PtCl_2
Cuprochlorid CuCl	Wismutoxychlorid BiOCl
Bleichlorid PbCl_2	Antimonoxychlorid SbOCl
Thallochlorid TiCl	Mercurioxychlorid $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$

Die zerfließlichen Chloride (Lithium-, Calciumchlorid) sind alle in absolutem Alkohol, sogar in Amylalkohol löslich.

In konzentrierter Salzsäure sind die Chloride des Kaliums, Natriums und Bariums fast ganz unlöslich. Man kann sie daher leicht von den meisten übrigen Chloriden trennen durch Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoffgas und Filtration.

In Äther sind die meisten Chloride unlöslich; löslich sind Mercuri-, Stanno-, Stanni-, Auri- und Ferri-chlorid.

Alle Chloride, mit Ausnahme des Silberchlorids, lösen sich in Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumchlorid.

1. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) reagiert weder in der Kälte, noch in der Hitze.

2. Konzentrierte Schwefelsäure¹⁾ zersetzt in der Kälte fast alle, in der Hitze alle Chloride. Dabei entsteht Sulfat und farbloser Chlorwasserstoff, letzterer leicht erkennbar am Geruch, der Nebelbildung an feuchter Luft und bei Gegenwart von Ammoniak (Glasstab mit Ammoniak benetzt), an der Rötung von blauem Lackmuspapier.

Fast gar nicht zersetzt werden Silber- und Mercurichlorid. Das Mercurochlorid zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Mercurichlorid und metallisches Quecksilber, welch letzteres sich, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, zu Mercurisulfat löst:

¹⁾ Diese Reaktion führe man mit festem Chlorid im Reagenzglas aus.

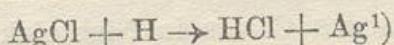


3. Silbernitrat erzeugt eine weiße, käsig e Fällung von Silberchlorid: $\text{Cl}' + \text{Ag}^{\bullet} \rightarrow \text{AgCl}$

unköslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat (siehe Silber).

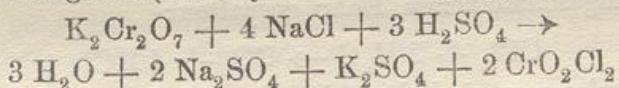
Aus der Lösung in Ammoniak fallen Säuren das Silberchlorid wieder aus. Aus der Lösung in Cyankalium wird durch Säuren Silbercyanid abgeschieden. Die Gegenwart von reduzierenden Kationen, wie z. B. Fe'' oder Ti''' (siehe Perchlorsäure) können die Reaktion durch Reduktion des Silberions stören. Man fällt daher zunächst diese Schwermetallionen durch Kochen mit Sodalösung und filtriert. In dem Filtrat weist man dann die Chlorionen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch die Fällung mit Silbernitrat nach.

Um in Silberchlorid das Chlorion zu konstatieren, versetzt man ersteres mit verdünnter Schwefelsäure, fügt ein Stück Zink hinzu, gießt nach einiger Zeit die Lösung vom ausgeschiedenen metallischen Silber ab und prüft mit Silbernitrat auf Chlor:



Nachweis von Cl zwischen 4 und $300 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter als AgCl -Trübung vgl. J. Amer. Chem. Soc. 42, 251 (1920).

4. Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Versetzt man ein trockenes Chlorid mit festem Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte und erhitzt, so entweichen braune, bromähnliche Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer braunen Flüssigkeit (Chromylchlorid CrO_2Cl_2) verdichten:



Das Chromylchlorid, als Säurechlorid des sechswertigen Chroms, wird durch Wasser leicht in Dichrom- und Chlorwasserstoffsäure gespalten: $2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{HCl}$

Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge erhält man Alkalichlorid und gelbes Alkalichromat. Säuert man nun diese Lösung an und gießt sie in eine mit Äther versetzte Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Ätherschicht blau²⁾), was die Anwesenheit der Chromsäure und, weil diese nur bei Anwesenheit eines Chlorids in die Vorlage gelangen kann, auch die des Chlors anzeigt (Unterschied von Brom und Jod).

¹⁾ Oder man schmilzt mit Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom Silber ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat.

²⁾ Vgl. Seite 130.

Liegt nur wenig Substanz zur Verfügung vor, so verfährt man am besten wie folgt. Man erhitzt das Gemisch des Kaliumbichromats und des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas und hält einen mit Natronlauge benetzten Glasstab in dem Rohr, weit oberhalb der Flüssigkeit, um das CrO_2Cl_2 aufzufangen.

Verhalten der Chloride beim Erhitzen.

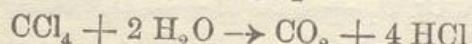
Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien schmelzen ohne Zersetzung. Oberhalb des Schmelzpunktes sind die Alkalichloride merklich flüchtig.

Mit steigender Wertigkeit des Metalls vermindert sich der polare Charakter der Chloride und ihre Flüchtigkeit nimmt zu. Wasserfreies Aluminium- und Ferrichlorid sind leicht flüchtig. Die wasserhaltigen Salze dagegen gehen beim Erhitzen über die Oxychloride in Oxyde über, während Chlorwasserstoff entweicht.

Die Chloride des Goldes und der Platinmetalle zerfallen beim Glühen in freies Chlor und Metall.

Nachweis des Chlors in Nichtelektrolyten.

Das Chlor der nichtionisierten, meist organischen Chlorverbindungen reagiert nicht ohne weiteres mit Silberion zu Silberchlorid. Um in solchen Verbindungen das Chlor oder allgemein das Halogen mit Silberion nachzuweisen, muß dieses erst in ein ionisierendes Halogenid übergeführt werden. In vielen Fällen gelingt dies durch Hydrolyse mit reinem Wasser oder mit wässriger Alkalihydroxydlösung. So wird z. B. Kohlenstoffteratetrachlorid beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr gespalten:



Noch wirksamer sind die folgenden Methoden:

1. **Beilsteinprobe.**¹⁾ Bringt man eine halogenhaltige organische Substanz an einen ausgeglühten Kupferdraht und erhitzt in der Bunsenflamme, so färbt sich die Flamme bei Anwesenheit von Chlor anhaltend grün, bei Anwesenheit von Brom oder Jod mehr bläulich. Bei sehr flüchtigen Substanzen verwendet man mit Vorteil an Stelle des Kupferdrahtes poröses Kupferpulver, welches man am Rande eines Tonscherbens erhitzt. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß bereits kleine Mengen Salzsäure, die aus der Atmosphäre stammen, eine positive Reaktion geben können.

2. **Nach Carius**, durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei Anwesenheit von Silbernitrat, wodurch das Halogen, unter völliger Zer-

¹⁾ B. 5, 620 (1872).

störung der Verbindung, in Halogenwasserstoff verwandelt wird, der sich mit dem Silbernitrat zu Halogensilbersalz umsetzt, das abfiltriert wird und nach Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Halogenwasserstoff liefert, auf welchen wie oben geprüft werden kann.

3. Durch Erhitzen mit Kalk. In eine kleine 25 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase, deren eines Ende zugeschmolzen ist, bringt man zuerst eine kurze Schicht von chlorfreiem, körnigem Kalk, hierauf eine Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Kalk und zuletzt eine längere Schicht von körnigem Kalk.

Durch leises Klopfen der Röhre erzeugt man einen Kanal zwischen der oberen Röhrenwandung und der Beschickung, durch welchen die beim Erhitzen entwickelten Gase entweichen können, legt die Röhre horizontal in einen kleinen Gasofen und erhitzt zuerst die vorderste Kalkschicht zur dunklen Rotglut, hierauf die hinterste Schicht und schreitet dann langsam mit dem Erhitzen vor, bis der ganze Inhalt der Röhre dunkelrotglühend geworden ist.

Hiebei wird die organische Substanz völlig zerstört, das Chlor aber verbindet sich mit dem Kalk zu Chlorcalcium.

Nach dem Erkalten der Röhre löst man den Inhalt in ganz verdünnter Salpetersäure, filtriert die Kohle ab und prüft das Filtrat mittels Silbernitrat auf Chlorionen.

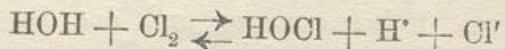
4. Durch Glühen mit Natrium. In ein enges Reagenzglas (Glührohr) bringt man ein wenig der zu untersuchenden trockenen Substanz, dann ein kleines Stückchen von Petroleum befreites Natrium, bedeckt mit Substanz und glüht in der Gasflamme. Die Umsetzung geht unter Glütherscheinung vor sich. Das noch heiße Gläschen wirft man in ein kleines, mit Wasser beschicktes Becherglas, wobei das Glührohr springt und das entstandene Chlor-natrium sich nebst anderen Natriumverbindungen leicht löst. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor (Halogene). Bei sehr flüchtigen Chlorverbindungen verfährt man wie bei der Prüfung auf Stickstoff (vgl. Seite 318).

Bemerkung. Bei stickstoffhaltigen organischen Substanzen entsteht, bei der soeben beschriebenen Behandlung, Cyanalkali, das auch mit AgNO_3 eine Fällung gibt. In diesem Falle leitet man durch die abfiltrierte alkalische Flüssigkeit bei Siedetemperatur so lange CO_2 , bis das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt und säuert erst dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure an. Entsteht nun, durch Zusatz von Silbernitrat, eine Fällung, so ist sicher Halogen vorhanden.

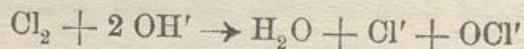
Chlor Cl. At.-Gew. = 35·46.

Ordnungszahl 17; Dichte (flüssig) 1·66; Atomvolumen 21·4; Schmelzpunkt —102°; Siedepunkt — 33·6°; Potential $\text{Cl}_2/n \text{ HCl} + 1\cdot366$.

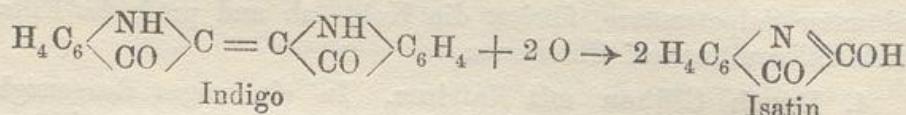
Das freie Chlor ist ein grüngelbes Gas von erstickendem Geruch. Von Wasser wird es absorbiert, und zwar nimmt 1 Volum Wasser bei 10° C ca. 2·7 Volumen Chlorgas auf, unter Bildung des Chlorwassers, einer grüngelben Flüssigkeit, die den elektrischen Strom schlecht, aber doch besser als Wasser leitet, beweisend, daß freie Ionen zugegen sind. Das Chlor setzt sich mit Wasser in kleiner Menge zu Chlorwasserstoffsäure und unterchloriger Säure HOCl um:



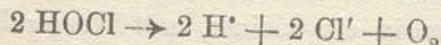
Neutralisiert man hierbei die entstehenden Wasserstoffionen, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts quantitativ:



Sowohl das freie Chlor als auch unterchlorige Säure und ihre Salze sind starke Oxydationsmittel, die Indigolösung leicht zum gelben Isatin oxydieren:



Chlorwasser, resp. unterchlorige Säure HOCl ist nicht beständig. Langsam im Dunkeln, rascher beim Erhitzen zerfällt sie unter Abgabe von Sauerstoff in Salzsäure:

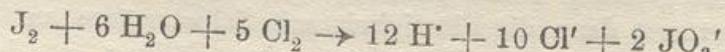


Während wir für saure Lösung eine Reihe von Sauerstoff abgebenden Anionen als kräftige Oxydationsmittel besitzen, ist Hypochlorit eines der wenigen für alkalische Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Jodkalium mit Chlorwasser, so wird Jod ausgeschieden und die Lösung färbt sich gelb bis braun:



Schüttelt man die gelbe Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so nehmen diese das Jod auf und färben sich rotviolett. Durch Zusatz von mehr Chlorwasser wird die Lösung wieder farblos, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:



Das freie Jod kann man, anstatt es durch Schwefelkohlenstoff

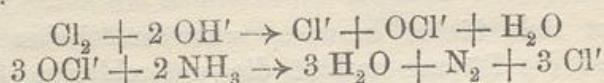
etc. nachzuweisen, leicht durch die auf Zusatz von Stärkekleister auftretende Blaufärbung erkennen.

Silbernitrat erzeugt in Chlorwasser eine weiße Fällung von **Silberchlorid**, die aber nicht alles vorhandene Chlor erfaßt. $\frac{1}{6}$ des ursprünglich vorhandenen Chlors geht nämlich in Chloration über (siehe unterchlorige Säure) und entgeht dadurch der Fällung mit Silberion, da Silberchlorat leicht löslich ist:

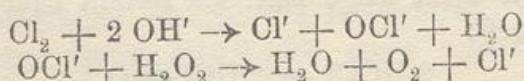


Um alles Chlor als Silberchlorid zu fällen, muß dasselbe erst nach einer der folgenden Methoden zu Chorion reduziert werden:

1. Ammoniak hydrolysiert als Base das Chlor zunächst zu Chlorid und Hypochlorit, welch letzteres dann von Ammoniak reduziert wird:



2. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkalien wirkt ganz analog wie Ammoniak:



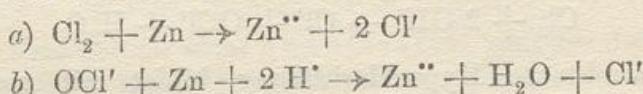
Man gießt das Chlorwasser zu einem Überschuß der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung, kocht, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitratlösung.

3. Schweflige Säure. Man versetzt das Chlorwasser mit einem Überschuß von schwefliger Säure oder eines Alkalisulfits, wobei sofort Reduktion erfolgt:

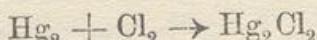


Hierauf setzt man Salpetersäure hinzu und kocht, um den Überschuß der schwefligen Säure zu oxydieren, und fällt dann mit Silberlösung.

4. Unedle Metalle reduzieren rasch zu Clor-ion



5. Metallisches Quecksilber wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen unter Bildung von Mercurochlorid:

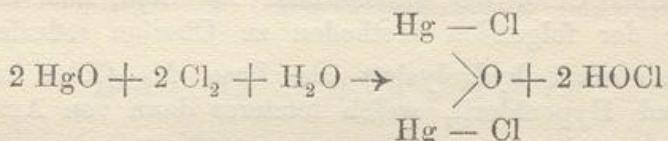


Schüttelt man daher Chlorwasser mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch des Chlors verschwunden ist, so erhält man eine

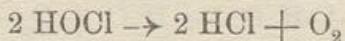
chlorfreie neutrale Lösung. War gleichzeitig Salzsäure zugegen, so reagiert die Lösung sauer und gibt mit Silbernitrat Chlor-silber, weil Chlorwasserstoff das Quecksilber nicht angreift. Man benutzt diese Reaktion, um Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen.

Die unterchlorige Säure HOCl.

Bildung. Eine Lösung der freien unterchlorigen Säure erhält man durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd bis zum Verschwinden des Chlorgeruches:

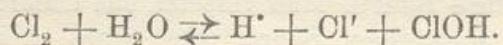


Es bildet sich hiebei braunes, wasserunlösliches Quecksilberoxychlorid und die Lösung enthält die unterchlorige Säure. Gießt man die Lösung von dem basischen Quecksilbersalz ab und destilliert, so erhält man eine reine Lösung von unterchloriger Säure, die sich jedoch am Lichte nicht lange hält; sie zerfällt bald in Chlorwasserstoff und Sauerstoff:



Die unterchlorige Säure wirkt stark bleichend; Lackmus und Indigo werden rasch entfärbt.

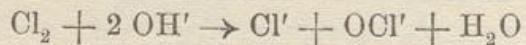
Anderseits stellt sich die unterchlorige Säure mit der Salzsäure ins Gleichgewicht nach



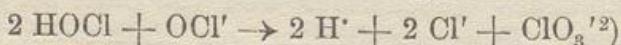
Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}^{\cdot})(\text{Cl}^{\cdot})(\text{ClO}^{\cdot})}{(\text{Cl}_2)} = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$$

Die Alkalosalze der unterchlorigen Säure (die Hypochlorite) erhält man durch Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Alkalilauge:



Eine verdünnte Hypochloritlösung bildet mit meßbarer Geschwindigkeit Chlorat nach der Gleichung¹⁾:



¹⁾ Foerster u. Jorre, J. pr. Ch. (2) 59, 244 (1899).

²⁾ Bei Gegenwart von 40 bis mehr Prozent KOH zerfällt das KOCl in der Hitze in KCl unter Sauerstoffentwicklung, während die Chloratbildung ganz ausbleibt. (F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 33, 778 (1902).)

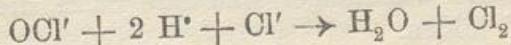
Dieser Vorgang erreicht in ganz schwach alkalischer Lösung die größte Geschwindigkeit; in deutlich alkalischer Lösung fehlt es an dem benötigten HOCl (daher sind alkalische Hypochloritlösungen recht beständig), in saurer Lösung dagegen fehlt es an Hypochlorition, ClO', zu einer lebhaften Chloratbildung. Wesentlich rascher erfolgt die ganz analogen Umsetzung beim Hypobromit und fast momentan beim Hypojodit. Das wichtigste Hypochlorit des Handels ist der Chlorkalk,

CaOCl , der durch Überleiten von Chlor über Ätzkalk erhalten wird und stets kleine Mengen des letzteren in freiem Zustand enthält.

Reaktionen auf nassem Wege.

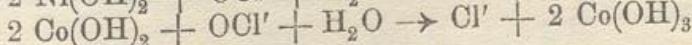
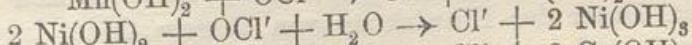
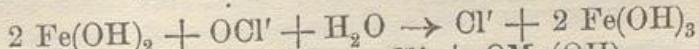
Alle Hypochlorite sind löslich in Wasser und werden durch Säuren, sogar durch die Kohlensäure, zersetzt. Die unterchlorige Säure ist etwa zehnmal schwächer als die Kohlensäure.

1. Chlorwasserstoff wird durch sie oxydiert, unter Entwicklung von Chlor:

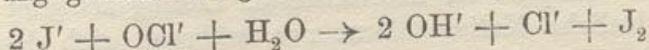


2. Schwefelsäure zersetzt die Hypochlorite unter Freisetzung von unterchloriger Säure, HOCl, die einen eigentümlich süßlichen Geruch besitzt.

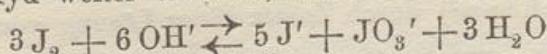
Nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung wirken die Hypochlorite bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend (Unterschied von Chlorit und Chlorat). Viele Metallhydroxyde lassen sich durch Hypochlorit zu höheren Hydroxydstufen oxydieren.



3. Jodkaliumstärke wird durch Hypochlorite in schwach alkalischer Lösung geblaut infolge der Abscheidung von Jod:



Diese Reaktion ist nicht quantitativ, weil das Jod auf das gebildete Hydroxyd weiter einwirkt, unter Bildung von Jodat:



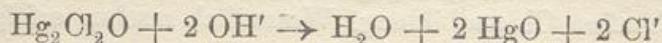
Die Bildung tritt dann erst bleibend auf, wenn Jodion im Überschuss zugegen ist. — Prüfung durch Tüpfeln auf Jodstärkepapier.

4. Metallisches Quecksilber bildet mit freiem Chlor weißes, unlösliches Merkurochlorid Hg_2Cl_2 .

Mit unterchloriger Säure entsteht braunes basisches Salz:



das von Lauge zersetzt wird nach:



5. Silbernitrat erzeugt in Hypochloritlösungen eine unvollständige weiße Fällung von Chlorsilber. Ein Drittel des Chlors bleibt in Lösung als Chlorat:



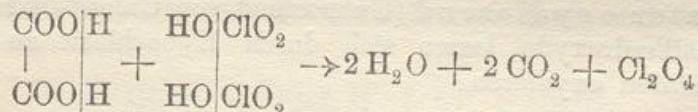
Chlor unterscheidet sich von der unterchlorigen Säure durch die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, von Chlorion durch die oxydierende Wirkung.

Chlorige Säure HClO_2 .

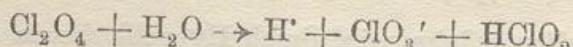
Die freie chlorige Säure ist auch in wässriger Lösung sehr unbeständig, wesentlich beständiger sind ihre Salze, die Chlorite, die das Anion ClO_2' bilden.

Darstellung des Kaliumchlorits.¹⁾

Man erwärmt ein Gemenge von KClO_3 und Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bei höchstens 70° , wobei ein Gemenge von Kohlendioxyd und gelbem Chlortetroxyd in regelmäßigm Strome entweicht:



Man leitet das Gas in kaltes Wasser, worin es sich mit gelber Farbe löst. Unter der Einwirkung von Wasser findet langsame Hydrolyse statt nach:



Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung scheidet sich zuerst das wenig lösliche Kaliumchlorat aus, während sich das Chlorit in der Mutterlauge anreichert.

Momentan lässt sich dagegen Chlortetroxyd in Chlorit überführen nach A. Reychler²⁾ durch Zusatz einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Wasser (alkalisches Wasserstoffsuperoxyd):



¹⁾ B. Carlson u. J. Gelhaar-Mänsbo, Ch. Ztg. 1908, S. 605.

²⁾ Bl. 25, 659 (1901).

Der Endpunkt der Reaktion läßt sich sehr genau an der Entfärbung der gelben Lösung erkennen.

1. Silbernitrat erzeugt schwer lösliches gelbes Silberchlorit.
2. Bleiacetat erzeugt zunächst eine weiße flockige Fällung, die beim Schütteln rasch kristallinisch wird.
3. Kaliumjodid wird von alkalischer bis neutraler Lösung noch nicht oxydiert (Unterschied von Hypochloriten). Von $\text{pH} = 7$ an findet dann rasch Ausscheidung von Jod statt (Unterschied von Chloraten). Die Gegenwart von Chlorition ist daher neben Hypochlorition schwer festzustellen.

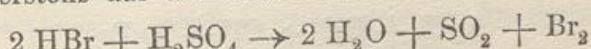
Bromwasserstoffsäure HBr.

Vorkommen. Das Brom findet sich in der Natur als steter Begleiter des Chlors, daher auch im Meerwasser und in vielen Mineralwässern.

Bildung. Der Bromwasserstoff entsteht durch Behandeln eines Bromids mit konzentrierter Schwefelsäure:



Der Bromwasserstoff wird so nicht ganz rein erhalten, sondern stets mit etwas Brom verunreinigt. Je konzentrierter die Schwefelsäure gewählt wird, desto mehr Brom entsteht durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Schwefelsäure nach:



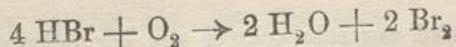
Wendet man verdünnte Schwefelsäure ($3 \text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{H}_2\text{O}$) an, so erhält man den Bromwasserstoff fast frei von Brom.

Ganz rein erhält man ihn durch Zersetzen vieler Säurebromide, z. B. des Phosphortribromids mit Wasser:



Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist, wie der Chlorwasserstoff, ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas, das mit Ammoniak weiße Nebel von Bromammonium erzeugt. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Die konzentrierte wässrige Lösung hat die Dichte 1.78 und enthält 82% Bromwasserstoff.

Während Chlorwasserstoff in wässriger Lösung sich unbegrenzt lange unverändert hält, wird eine Lösung von Bromwasserstoff schon nach kurzer Zeit braun, infolge von ausgeschiedenem Brom. Der Bromwasserstoff wird schon durch Luftsauerstoff langsam oxydiert:



Viel rascher oxydieren Peroxyde, Nitrate, Chromate etc. Permanganat oxydiert in der Kälte schon eine **verdünnte schwache** Bromidlösung.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Bromide sind denen der Chloride ganz analog.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** (1 : 10) entwickelt aus Bromiden in der Kälte keinen Bromwasserstoff, wohl aber aus den Bromiden der Alkalien in der Hitze.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** entwickelt aus allen Bromiden in der Hitze Bromwasserstoff und **Brom**.¹⁾ Die Lösung färbt sich braun und beim Erhitzen derselben entweicht das Brom in Form gelbbrauner Dämpfe (Unterschied von Chlorwasserstoff), welche, da sie Bromwasserstoff enthalten, an feuchter Luft rauchen und stechend riechen.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbliche, käsige, in **Salpetersäure** unlösliche, in Ammoniak, Cyankalium und Thiosulfatlösliche Fällung von **Bromsilber**. Auch in **Alkalisulfit** ist das **Bromsilber** merklich löslich. Säuren fallen aus der Lösung in Ammoniak das **Bromsilber** wieder aus.

Digeriert man **Silberchlorid** mit einer **Bromidlösung**, so bildet sich das schwerer lösliche **Silberbromid**:



Behandelt man aber **Bromsilber** mit **Chlor** in der Wärme, so wird es leicht in **Chlorsilber** verwandelt:



4. **Chlorwasser** scheidet aus allen löslichen Bromiden Brom aus, das in **Schwefelkohlenstoff** oder **Chloroform** mit **brauner** Farbe löslich ist; durch überschüssiges **Chlorwasser** wird das Brom in **weingelbes** **Chlorbrom** (BrCl) verwandelt (Unterschied von **Jod**).

5. **Chromsäure**. Sättigt man eine **verdünnte** **Bromidlösung** mit **Chromtrioxyd** CrO_3 und leitet bei **Zimmertemperatur** **Luft** durch die Lösung, so wird das freigesetzte **Brom** vom **Luftstrom** **quantitativ** ausgerieben. Nachweis mit der Reaktion von **Guareschi** siehe weiter unten (Unterschied von **Chloriden**).

6. **Permanganat**. **Verdünnte**, **schwach saure** **Permanganatlösung** wird von **Bromidion** schon in der Kälte rasch entfärbt (Unterschied von **Chlorion**).

¹⁾ **Bromsilber** wird nur sehr schwer von der **Schwefelsäure** angegriffen.

7. Salpetrige Säure (Alkalinitrit + H_2SO_4) scheidet aus verdünnten Bromidlösungen in der Kälte kein Brom aus (Unterschied von Jodiden).

Nachweis von Bromiden neben Chloriden und Jodiden
nach Guareschi.¹⁾

Nach Guareschi läßt sich freies Brom dadurch sehr scharf nachweisen, daß man dessen Dämpfe auf Schiff'sches Aldehyd-reagens (durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit und Salzsäure entfärbtes Fuchsin) einwirken läßt, wobei eine blauviolette Färbung entsteht. Chlor und Joddämpfe geben diese Reaktion nicht.

Will man ein Chlorid oder Jodid auf einen etwaigen Bromgehalt prüfen, so löst man ca. 0·2 g der zu prüfenden Substanz in möglichst wenig Wasser in einem Reagenzglas, fügt 4—5 ccm einer 15—25%igen Chromsäurelösung hinzu und hängt in den Hals des Reagenzglases einen mit Schiff'schem Reagens getränkten Filterpapierstreifen, so wird dieses, falls Brom zugegen ist, nach 4 bis 10 Minuten, blauviolett gefärbt.

Bemerkung. Bei der soeben geschilderten Probe ist es unerlässlich, daß sie in der Kälte ausgeführt wird, und ferner, daß der Papierstreifen feucht bleibt, weil sonst, ohne Anwesenheit von Brom, eine Rötung entsteht.

Bereitung des Schiff'schen Reagens. 1 g Fuchsin ($C_{20}H_{24}N_3Cl \cdot 4H_2O$) löst man in 1 Liter Wasser und fügt so viel schweflige Säure (Wasser mit SO_2 gesättigt) oder käufliches Natriumbisulfit und Salzsäure hinzu bis zur Entfärbung.

Nachweis von Bromaten neben Bromiden nach Guareschi.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung eines Alkalibromats einige Tropfen des Schiff'schen Reagens, so wird die Lösung sofort blauviolett gefärbt (Unterschied von Jodaten und Chloraten). Da Bromide diese Reaktion nicht geben, so lassen sie sich nach dieser Methode auf einen Gehalt an Bromat prüfen.

Nachweis des Broms in Nichtelektrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

Brom Br. At.-Gew. = 79·92.

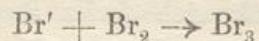
Ordnungszahl 35; Dichte (flüssig) 3·19; Atomvolumen 25·1; Schmelzpunkt —7·3°; Siedepunkt 63°; Potential $Br_2/n KBr = 1·121$.

¹⁾ Zeitschr. analyt. Ch. 52, 451, 538, 607 (1913).

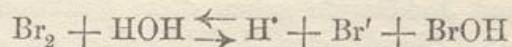
Das freie Brom löst sich in Wasser mit brauner Farbe (kaltes Bromwasser enthält 2—3% Brom gelöst); wesentlich mehr in konz. Salzsäure (die gesättigte Lösung enthält ca. 13% Brom).

Der Nachweis des Bromwasserstoffes neben Brom geschieht genau so, wie der des Chlorwasserstoffes neben Chlor (s. S. 298).

Mit Bromion reagiert freies Brom unter Bildung von Tribromion:



Der Brommolekül wird durch Wasser analog dem Chlor hydrolytisch gespalten nach:



Diese Lösung wirkt stark oxydierend und daher bleichend.

Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}') (\text{Br}') (\text{BrOH})}{(\text{Br}_2)} = 5 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$$

Um das Brom als Silberbromid zu fällen, muß jenes erst zu Bromion reduziert werden, genau in der gleichen Weise wie dies schon bei Chlor beschrieben wurde. (Vgl. S. 297).

Jodwasserstoffsäure HJ.

Vorkommen. Das Jod kommt in der Natur als Jodid und Jodat¹⁾ vor, am häufigsten als Jodid, und zwar findet es sich immer in geringer Menge neben Chlor und Brom, z. B. im Meerwasser, in Mineralwässern, wovon die folgenden die jodreichsten sind:

1 Kilogramm Wasser enthält Gramm Jod:

Baden, Kt. Aargau,	Salzschlirf (Tempel)
Schweiz 0,000 14	in Hessen-Cassel . . 0,005 00
Sodenthal I in Bayern 0,000 25	Salzbrunn (Römer) in
Kreuznach (Elisabeth)	Schlesien 0,014 30
i. d. Rheinprovinz . 0,000 37	Heilbrunn (Adelhaid)
Tarasp-Schuls (Lucus) 0,000 86	in Bayern 0,025 50
	Csiz (Hygiea) in Ungarn 0,042 80

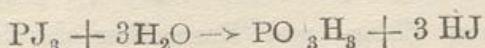
Ferner findet sich das Jod in geringer Menge im Steinsalz und in vielen Salzmineralien, auch in manchen Steinkohlen und Kalksteinen.²⁾ Im tierischen Organismus findet sich auch das Jod

¹⁾ Im Chilisalpeter in Mengen bis zu 0,5%.

²⁾ Z. angew. Ch. (1910), S. 342.

in der Schilddrüse (Thyreoidea). Nach den Untersuchungen von V. Fellenberg ist das Jod in Spuren außerordentlich verbreitet. Es findet sich fast überall im Ackerboden und in den Pflanzen.

Bildung. Der Jodwasserstoff lässt sich erhalten durch Zersetzung von Säurejodiden mit Wasser:

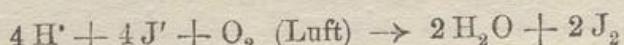


oder besser aus den Elementen am Platinkontakt.

Sucht man den Jodwasserstoff durch Zersetzung von Jodiden mit Schwefelsäure, selbst verdünnter, zu gewinnen, so erhält man noch viel weniger als beim Bromwasserstoff ein reines Produkt, sondern es entstehen neben freiem Jod Reduktionsprodukte der Schwefelsäure.

Erhitzt man z. B. viel Jodkalium mit wenig konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzglas, so scheidet sich graues, festes Jod aus, das sich in der Wärme mit violetter Farbe verflüchtigt. Außerdem entweichen HJ , H_2S und SO_2 .

Eigenschaften. Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft stark nebelbildendes Gas, das sich sehr leicht in Wasser löst, unter Bildung einer stark rauchenden Flüssigkeit von der Dichte 1.99—2.0. Wegen der geringen Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff hält sich die wässrige Lösung des Jodwasserstoffes noch viel schlechter als die des Bromwasserstoffes; sie färbt sich infolge von Jodausscheidung in kürzester Zeit braun:



Jodwasserstoff ist auch in sehr verdünnten Lösungen ein kräftiges Reduktionsmittel (vgl. die Reaktionen).

Die Löslichkeitsverhältnisse der Jodide sind denen der Chloride und Bromide analog. Das Mercurijodid (HgJ_2) und das Palladiumjodür (PdJ_2) sind in Wasser unlöslich, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen löslich sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure (1:10) entwickelt aus Jodiden in der Kälte keinen Jodwasserstoff, dagegen werden die Jodide der Alkalien in der Wärme merklich angegriffen.

2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert schon in der Kälte, wie weiter oben angegeben.

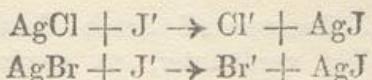
3. Silbernitrat erzeugt eine gelbe, käsig Fällung von Silberjodid, unlöslich in Salpetersäure, nur sehr wenig

löslich in Ammoniak¹⁾, leicht in Cyankalium und Natriumthiosulfat.

Durch Chlor wird das Jodkalium leicht in Chlorsilber verwandelt:

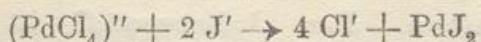


Dagegen gehen Chlor- und Bromsilber durch Digestion mit einer Lösung von Alkalijodid in Silberjodid über:



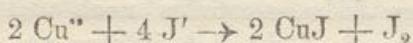
4. Bleisalze fallen gelbes Bleijodid, löslich in viel heißem Wasser zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten goldgelbe Blättchen von PbJ_2 abscheidet.

5. Palladiumchlorür (man verwendet am besten das Natriumpalladiumchlorür $([\text{PdCl}_4]\text{Na}_2)$) fällt aus verdünnten Lösungen eines Jodids schwarzes Palladiumjodür (Unterschied von Brom und Chlor):



sehr leicht löslich im Überschuß von Jodkalium.

6. Cuprisalze werden durch Jodide reduziert, unter Abscheidung eines braunen Gemisches von Cuprojodid und Jod:



Setzt man der Lösung schweflige Säure zu, so erfolgt die Abscheidung des CuJ fast rein weiß, weil das Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird:



7. Salpetrige Säure. Versetzt man eine verdünnte Jodidlösung mit salpetriger Säure, so scheidet sich Jod aus, wodurch sich die Lösung gelb bis braun färbt (Unterschied von Bromiden).



Diese äußerst empfindliche Reaktion führt man am besten wie folgt aus:

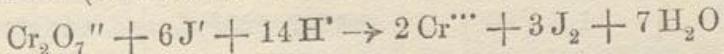
Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Nitrose,²⁾ fügt Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und schüttelt, wobei diese der wässrigen Lösung das Jod

¹⁾ Beim Behandeln des Silberjodids mit Ammoniak färbt es sich viel heller.

²⁾ Siehe S. 334.

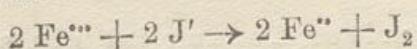
entziehen und sich rotviolett färben. Auch durch Blaufärbung von Stärkekleister lässt sich das ausgeschiedene Jod nachweisen (s. S. 309).

8. Kaliumdichromat scheidet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure aus Jodidlösungen in der Kälte Jod aus, das durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erkannt werden kann (Unterschied von Brom):

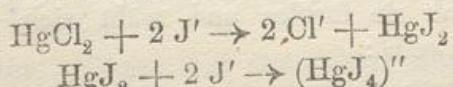


Durch Erhitzen eines Gemenges von festem Jodid und festem Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach obiger Gleichung Jod, das mit den Wasserdämpfen fortgeht und in einer Vorlage kondensiert werden kann. Im Destillat findet sich aber kein Chrom (Unterschied von Chlor).

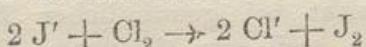
9. Ferrisalze scheiden aus Jodiden Jod aus und werden dabei zu Ferrosalzen reduziert:



10. Merkurichlorid erzeugt scharlachrotes Merkurijodid, löslich im Überschuß von Jodkalium:

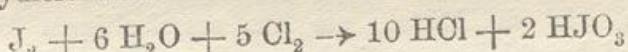


11. Chlorwasser scheidet aus Jodiden Jod aus:



das Schwefelkohlenstoff rotviolett und Stärkekleister blau färbt.

Durch einen Überschuß von Chlorwasser verschwindet die rot-violette Farbe des Schwefelkohlenstoffes, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:



Nachweis von Jod in Nichteletrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

Jod J. At.-Gew. = 126.93.

Ordnungszahl 53; Dichte 4.94; Atomvolumen 25.7; Schmelzpunkt 113.4° (unter Druck); Siedepunkt 184°; Potential $\text{J}_2/\text{nKJ} = 0.566$.

Das freie Jod bildet graue, graphitähnliche Kristallschuppen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen. Der Joddampf ist violett gefärbt.

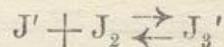
Das Jod ist nur sehr wenig in Wasser löslich (100 Teile Wasser lösen 0.02 Teile Jod), reichlicher in Alkohol und Äther mit brauner

Farbe, noch leichter mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so daß man einer wässrigen Jodlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln fast alles Jod entziehen kann.

In 100 gr Lösung sind enthalten

in	Chloroform	C S ₂	Benzol
gr Jod	1·8 (10°)	12·7 (20°)	14·09 (25°)

Noch reichlicher löst sich das Jod in Jodwasserstoff oder in Alkalijodiden mit brauner Farbe nach:



Die Dissoziationskonstante beträgt

$$K = \frac{(J') \cdot (J_2)}{(J_3')} = 10^{-3}$$

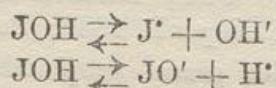
Jod in wässriger Lösung ist ein schwaches Oxydationsmittel.

Leitet man durch eine wässrige Jodlösung Schwefelwasserstoff, so wird sie farblos und trübt sich infolge der Ausscheidung von Schwefel:

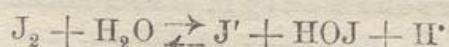


Festes Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefelwasserstoff ein, weil zur Erzeugung des endothermen Jodwasserstoffes Wärmezufuhr erforderlich ist. In der wässrigen Lösung wird die zur Reaktion nötige Wärme durch das Lösen des gebildeten Jodwasserstoffes erzeugt. Dadurch, daß festes Jod Schwefelwasserstoff nicht angreift und zersetzend auf Arsenwasserstoff wirkt (s. S. 236), haben wir ein Mittel, um aus arsenhaltigem Schwefeleisen arsenfreien Schwefelwasserstoff darzustellen. Man leitet das Gasgemisch über festes Jod, wobei der Arsenwasserstoff zurückgehalten wird.

Bei der Reduktion des Jods kommt man zum einwertigen negativen Jodion. Durch Oxydation erhält man Verbindungen des ein-, drei-, fünf- und siebenwertigen Jods. Die einwertige positive Stufe zeigt amphoteren Charakter entsprechend der Dissoziation der unterjodigen Säure nach den Gleichungen:



Andererseits stellt sich die unterjodige Säure mit Jodwasserstoffsäure ins Gleichgewicht nach:



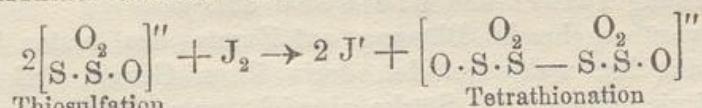
Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(H)(J)(HOJ)}{(J_s)} = 0.10 \cdot 3^{-12}$$

Das dreiwertige Jod hat basischen Charakter und bildet mit Säuren Jodisalze, so z. B. das Jodisulfat und Jodacetat $J(C_2H_3O_2)_3$. Besonders ausgeprägt ist die basische Natur des dreiwertigen Jods in den organischen Jodoniumbasen.

Das fünf- und siebenwertige Jod ist das Zentralatom der Anionen JO_3^- und JO_5^- .

Natriumthiosulfat wird von Jod zu Tetrathionat oxydiert¹⁾:



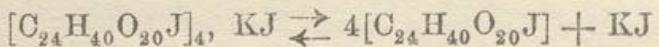
Chlor und Brom reagieren in derselben Weise, solange sie nicht im Überschuß vorhanden sind. Gegen einen Überschuß derselben ist die Schwefelkette nicht beständig. Die Oxydation führt weiter zum Sulfat, während ein Teil des Schwefels zunächst ausgeschieden wird, um schließlich vom überschüssigen Halogen langsam zu Schwefelsäure oxydiert zu werden.

Stärkekleister. Freies Jod färbt Stärkekleister blau, jedoch nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden. Über die Zusammensetzung des blauen Körpers, der „Jodstärke“, gehen die Meinungen auseinander. Einerseits wird sie als chemische Verbindung, anderseits als feste Lösung, als Adsorptionsverbindung aufgefaßt.²⁾ Nach Mylius³⁾ ist Jodstärke die Jodwasserstoffverbindung eines Jodadditionsprodukts der Stärke mit ca. 18% Jod von der Formel: $[C_{24}H_{40}O_{20}J]_4$, HJ. Diese Verbindung trägt vollkommen den Charakter einer Säure. Erzeugt man die Jodstärke in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodiden, so bilden sich die Salze obiger Säure, von welchen Mylius das Bariumsalz isoliert hat. Dieselben können als komplexe Salze, etwa wie der Karnallit ($MgCl_2$, KCl), aufgefaßt werden. Als solche müßten sie in verdünnter Lösung nach dem Schema in ihre Komponenten zerfallen; z. B. das Kaliumsalz:

¹⁾ Wie das Jod wirken andere schwache Oxydationsmittel wie Ferri- und Cuprisalze (siehe Thioschwefelsäure).

²⁾ Küster, Ann. 283 (1894), S. 689. Man vergleiche ferner C. O. Harz, Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 1018. — Andrews und Götsch, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1906), S. 865. — Padoa und Savori, Chem. Zentralbl. 1905, I, S. 1593. — M. Katayama, Z. f. anorgan. Ch. 56 (1907), S. 209.

³⁾ Mylius, B. 20, S. 688, und C. Lönnes, Zeitschr. für anal. Chemie XXXIII, 409. Siehe auch Pringsheim, Die Polysaccharide (1922); Samec u. Mayer, Koll. Beih. 16, 89 (1922) und P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, S. 2.



die Lösung müßte entfärbt werden, vorausgesetzt, daß das $C_{24}H_{40}O_{20}J$ farblos ist; durch Erhöhung der Konzentration des Jodids müßte die Dissoziation zurückgedrängt werden und die Blaufärbung wieder zum Vorschein kommen, was in der Tat zutrifft. Läßt man zu einer verdünnten wässerigen Stärkelösung tropfenweise eine wässerige Jodlösung (erhalten durch Schütteln von Jod mit Wasser) fließen, so beobachtet man an der Einfallsstelle eine schwache Bläuing, die beim Umrühren sofort verschwindet. Fügt man zu der farblosen Lösung Jodkalium (oder irgend ein Jodid), so tritt die Blaufärbung sofort und bleibend auf.¹⁾

Die vorübergehende Bläuing auf Zusatz des ersten Tropfens der Jodlösung hat wahrscheinlich darin ihren Grund, daß das Jod auch substituierend auf die Stärke einwirkt unter Bildung von Jodwasserstoff, wodurch die Bedingungen zur Jodstärkebildung gegeben sind.

Daß eine jodidhaltige Stärkelösung empfindlicher ist als eine rein wässerige, ist schon längst bekannt.

Nachweis von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nebeneinander.

Die zu prüfende Lösung enthalte die Alkalialze obiger Säuren. Man verwendet eine Hälfte derselben zur Prüfung auf Brom und Jod, die andere zur Prüfung auf Chlor.

a) Prüfung auf Brom und Jod.

1. Man säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit ca. 1 ccm farblosem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, fügt einige Tropfen Chlorwasser hinzu und schüttelt. Bei Anwesenheit von Jod, auch wenn Brom zugegen ist, färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett.

Um das Brom nachzuweisen, fährt man mit dem Chlorwasserzusatz fort, wobei die rotviolette Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwindet, sobald das Jod völlig zu Jodsäure oxydiert ist; der Schwefelkohlenstoff nimmt die braune Farbe des Broms an und wird auf weiteren Chlorzusatz weingelb.

2. Anstatt durch Chlorwasser kann man das Jod oft vorteilhaft (besonders wenn nur sehr geringe Mengen vorliegen, wie in Mineralwässern) durch salpetrige Säure abscheiden. Man verfährt wie folgt: Die auf Jod und Brom zu prüfende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, fügt Schwefelkohlenstoff und

¹⁾ Durch Erhitzen der Lösung verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Erkalten zurück.

einige Tropfen Nitrose¹⁾ hinzu und schüttelt. Färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett, so ist Jod zugegen. Nun gießt man die wässrige Lösung von dem Schwefelkohlenstoff ab, und dann, um darin suspendierte violett gefärbte Schwefelkohlenstofftröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter, das den Schwefelkohlenstoff zurückhält, fügt Chlorwasser hinzu und schüttelt wieder mit Schwefelkohlenstoff aus: braune Färbung des letzteren zeigt Brom an.

b) Prüfung auf Chlor.

Die einfachste und auch sicherste Trennung des Chlors von Brom und Jod geschieht durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat. Versetzt man die Lösung, die alle drei Halogene in Form der Haloidsalze enthält, tropfenweise mit verdünnter Silbernitratlösung, so fällt zuerst das Jod als gelbes Jodsilber, dann das Brom ebenfalls als gelbes Silbersalz und schließlich das Chlor als rein weißes Chlorsilber aus. Man verfährt wie folgt: Einige Tropfen der zu prüfenden Lösung verdünnt man mit Wasser auf ca. 5 ccm, säuert mit Salpetersäure an, fügt einen Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung (1 : 100) hinzu, kocht und schüttelt, wobei sich der entstandene Niederschlag zusammenballt. Bei Anwesenheit von Brom oder Jod ist die Fällung gelb. Man filtriert und versetzt das Filtrat wieder mit einem Tropfen Silbernitratlösung etc., bis man schließlich einen rein weißen²⁾ Niederschlag von Chlorsilber oder bei Abwesenheit von Chlor keine Fällung erhält.

Nachweis der Halogene neben Cyan.

Man leitet durch die schwache alkalische Lösung der Alkalisalze bei Siedetemperatur unter gut ziehender Kapelle so lange Kohlendioxyd ein, bis das entweichende Gas, in mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung geleitet, keine Fällung von Cyansilber mehr gibt und prüft dann die Lösung nach Seite 310 auf Halogene.

Bemerkung. Das durch Lösen von Marmor in Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd lässt man, um etwa mitgerissene Salzsäure zu entfernen, vor dem Eintreten in die zu prüfende Lösung durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche streichen.

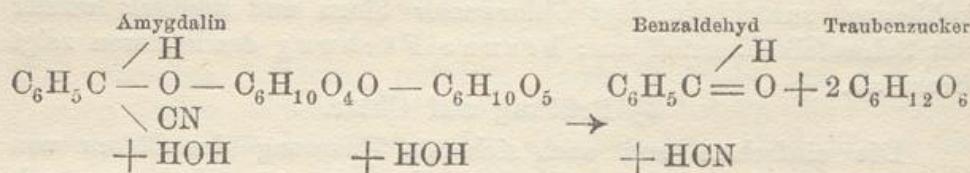
Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).
H — CN; H(NC)

Vorkommen. In gebundener Form kommt die Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreich in blausäurehaltigen (cyanogenen) Glycosiden

¹⁾ Vgl. Seite 334.

²⁾ Ob der Niederschlag rein weiß oder noch hellgelb ist, erkennt man am besten, indem man ihn abfiltriert; auf dem weißen Filter wird selbst die geringste Gelbfärbung sofort erkannt.

vor, so im Amygdalin, das sich im Kirschchlorbeer (*Prunus Laurocerasus*) und in den Fruchtkernen der Steinfrüchte findet. Das Amygdalin wird in saurer Lösung leicht hydrolysiert in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure, schon in neutraler Lösung unter dem Einfluß eines Enzyms Emulsin:



Beim Einweichen von amygdalinhaltigen Pflanzenteilen in Wasser erhält man eine blausäurehaltige Flüssigkeit (Bittermandelwasser, Kirschchlorbeerwasser).

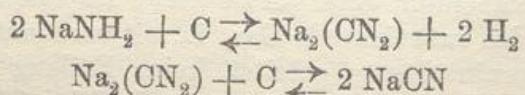
Die Blausäure kommt aber auch in freiem Zustand in der Natur vor. Ein in Java wachsender Baum (*Pangium edule*) enthält reichliche Mengen, besonders in den Samen.

Bildung. Da die Cyangruppe eine endotherme Kombination ist, lassen sich Cyanverbindungen in der anorganischen Chemie nur unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen herstellen.

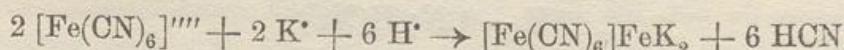
Leitet man Ammoniak über glühende Kohle, so entsteht Ammoncyanid; daher findet sich dieses Salz, sowie andere Cyanverbindungen, in dem bei der trockenen Destillation der Steinkohle erhaltenen Gaswasser.

Die Blausäure entsteht aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen.

Wichtig ist die Cyanidsynthese aus Natriumamid und Kohle; bei 600° entsteht Natriumcyanamid; bei 800° entsteht Natriumcyanid



Durch Zersetzen vieler Cyanverbindungen mit verdünnten Säuren entsteht Blausäure. Übergießt man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert, so erhält man wasserhaltige Blausäure, die durch Stehenlassen über festem Chlorcalcium leicht wasserfrei als farblose, nach bitteren Mandeln riechende, ungemein giftige Flüssigkeit, welche bei $26 \cdot 5^{\circ}$ C siedet, erhalten wird:



Am besten stellt man die wasserfreie Blausäure nach J. Wade und L. Panting¹⁾ dar, indem man eine Mischung gleicher Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf 98%iges Cyankalium

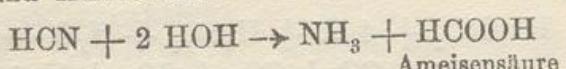
¹⁾ Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 190, S. 49. Ferner Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 826.

in Stücken tropfen läßt. Es entweicht Cyanwasserstoff mit Spuren von Wasser verunreinigt, welch letzteres durch Stehenlassen über Chlorcalcium entfernt wird.

Eigenschaften. Die Cyanwasserstoffsäure ist eine sehr schwache Säure; die Dissoziationskonstante beträgt $7 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$. Wegen der schwachen Dissoziation der Blausäure reagiert die wässrige Lösung der Alkalicyanide stark alkalisch und riecht gleichzeitig nach Blausäure, besonders stark beim Ammoncyanid. Sowohl der flüssige als auch der dampfförmige Cyanwasserstoff brennt mit rötlicher Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt er sich in allen Verhältnissen.

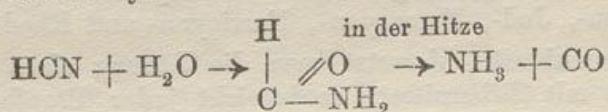
Die Blausäure sowie deren Salze sind äußerst giftig!

Die wässrige Lösung der Blausäure ist wenig haltbar; es entsteht darin ein brauner Absatz unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und Ammoniak:



Durch Zusatz von wenig Mineralsäure hält sich die Blausäure viel länger, aber auch dann findet mit der Zeit obige Spaltung in Ammoniak und Ameisensäure statt.

Durch kalte konzentrierte Salzsäure wird die Blausäure in Formamid verwandelt. In der Hitze aber spaltet sich diese Verbindung fast glatt in Kohlenoxyd und Ammoniak:



Die Bindung $-\text{C}\equiv\text{N}$ muß man als typisch homöopolar annehmen; der Wasserstoff, der an den Kohlenstoff gebunden ist, ist nahezu dem Kraftfeld des unveränderten vierwertigen Kohlenstoffatoms ausgesetzt und hat daher kaum Neigung zur Dissoziation. Diese große Bindungsfestigkeit erscheint auch wieder, wenn sich das Cyanion an mehrwertige Kationen unter Komplexbildung anlagert.

In seinen Fällungsreaktionen zeigt das freie Cyanion große Ähnlichkeit mit dem Chlorion.

Zur Extraktion von metallischem Gold aus goldführendem Sand unter Bildung von komplexen Goldcyaniden wird Kaliumcyanid in großen Mengen verbraucht (vgl. Gold).

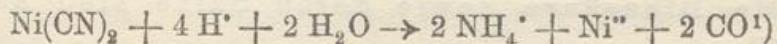
Löslichkeitsverhältnisse der Cyanide. Die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser. Die übrigen Cyanide, ausgenommen das nicht ionisierte Cyanquecksilber, sind in Wasser schwer bis unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

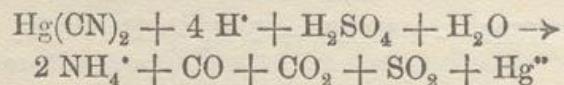
1. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt alle löslichen Cyanide, ausgenommen Cyanquecksilber, in der Kälte unter Freisetzung von Blausäure, erkennbar am Geruch.

Die unlöslichen Cyanide werden durch verdünnte Schwefelsäure nur in der Wärme zersetzt.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme alle Cyanide, sowohl die einfachen wie die komplexen. Hierbei werden die Metalle in Sulfate, der Kohlenstoff des Cyans in Kohlenoxyd und der Stickstoff des Cyans in Ammoniak resp. in Ammonsulfat verwandelt:

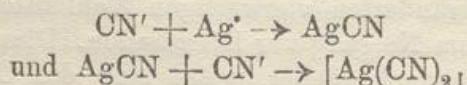


Quecksilbercyanid entwickelt neben Kohlenoxyd Kohlendioxyd und eine entsprechende Menge Schwefelsäure wird zu Schwefeldioxyd reduziert.

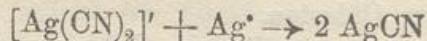


3. Kohlendioxyd. Leitet man durch eine Lösung eines Alkalicyanids, bei Gegenwart von Natriumbikarbonat,²⁾ einen Strom von Kohlendioxyd in der Kälte, so entweicht allmählich alle Blausäure, bei Siedetemperatur, bedeutend rascher. Leitet man das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung, so entsteht eine weiße Fällung von Silbercyanid (Unterschied von Chlor-, Brom-, Jod-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff).

4. Silbernitrat. Versetzt man die Lösung eines Alkalicyanids tropfenweise mit Silbernitrat, so bewirkt jeder Tropfen eine weiße, käsiges Fällung von Silbercyanid, das aber beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, weil es im Überschuß des Alkalicyanids löslich ist:



Das Komplexion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$ wird auf weiteren Zusatz von Silbernitrat vollständig in Silbercyanid verwandelt:



Die Fällung ist daher nur bei Anwesenheit eines Überschusses von Silbernitrat vollständig.

¹⁾ Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt die Alkalicyanide schon in der Kälte glatt in Sulfat, unter Entwicklung von Kohlenoxyd.

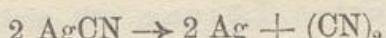
²⁾ Ferro- und Ferricyanalkalien werden durch CO_2 in neutraler Lösung unter reichlicher Entwicklung von HCN zersetzt, nicht aber bei Gegenwart von genügend Natriumbikarbonat.

Empfindlichkeit: 1—0·03 mg im Liter.

Silbercyanid ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, merklich löslich in konzentrierter Salpetersäure und sehr leicht in Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankalium. Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Lösung in Ammoniak und Cyankalium das Cyansilber wieder aus.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt das Silbercyanid in der Wärme unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Chlorsilber (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodsilber).

Durch Glühen von Cyansilber erhält man Dicyangas, metallisches Silber und braunes, schwerflüchtiges, polymeres Cyan (Paracyan), welches sich durch weiteres Erhitzen vollständig verflüchtigt unter Hinterlassung von reinem Silber:

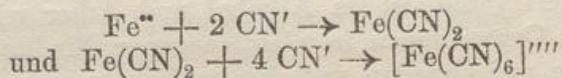


Viel sicherer als mit Silbernitrat läßt sich die Blausäure nachweisen mittels der Berlinerblau- und Rhodaneisenreaktion.

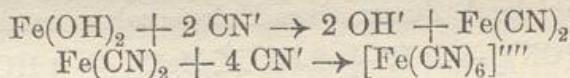
5. Berlinerblaureaktion.

Berlinerblau, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$, entsteht bei der Einwirkung von Ferrisalzen auf Ferrocyanid (vgl. Seite 143).

Um also mit Cyanion etc. diese Reaktion auszuführen, muß man letzteres in Ferrocyanion überführen. Dies geschieht durch Zusatz von Ferrosalz, wodurch zuerst Ferrocyanid entsteht, das sich in einem Überschuß von Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium löst:



Noch leichter geht die Bildung des Ferrocyankaliums vor sich, wenn man das Cyankalium auf Ferrohydroxyd einwirken läßt



Man braucht zur Bildung des Ferrocyankaliums wenig Eisen und viel Cyankalium. Daher versetzt man die alkalische Lösung des Alkalicyanids mit sehr wenig Ferrosulfat und kocht, säuert dann mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid,¹⁾ wobei die Berlinerblaubildung sofort eintritt. Sind nur Spuren von Cyanid vorhanden, so erscheint die salzsäure Lösung grün, scheidet aber nach einigem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau ab.

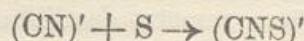
Von der Berlinerblaureaktion macht man Gebrauch zum Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach der Methode von Lassaigne (vgl. Seite 318). Empfindlichkeit: 2 mg im Liter.

¹⁾ Bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Cyanid braucht man kein FeCl_3 zuzusetzen, weil durch Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit, worin $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspendiert ist, letzteres zum Teil in $\text{Fe}(\text{OH})_3$, und beim Ansäuern mit HCl in FeCl_3 übergeht.

6. Die Rhodaneisenreaktion.

Rhodanalkalien erzeugen in Ferrisalzlösungen blutrot gefärbtes, lösliches Eisenrhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Das Cyanid muß daher zunächst in Rhodanid übergeführt werden, was durch Erhitzen mit Schwefel



oder Behandeln mit Alkalipolysulfiden mit Leichtigkeit geschieht.

Den Schwefel führt man dem Cyanion am besten in Form von Ammoniumpolysulfid zu:



Man versetzt zu diesem Zweck einige Tropfen der zu prüfenden, konzentrierten Lösung mit einigen Tropfen gelben Ammonsulfids auf einem Porzellantiegeldeckel, dampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, säuert mit wenig Salzsäure¹⁾ an und versetzt mit einem Tropfen Ferrichlorid, wobei die charakteristische blutrote Färbung auftritt, wenn auch nur Spuren von Cyanid vorhanden waren. Empfindlichkeit: 0.1 mg im Liter.

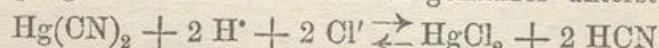
7. Merkuronitrat erzeugt in Lösungen von Alkalicyaniden eine graue Fällung von metallischem Quecksilber:



Verhalten des Merkuricyanids.

Das Merkuricyanid ist in Alkohol und Äther reichlich löslich. Es enthält die Cyangruppen in nichtionogener Bindung, so daß fast alle Reaktionen auf Cyanion mit diesem Salz versagen.

Verdünnte Schwefelsäure setzt dementsprechend aus Merkuricyanid keinen Cyanwasserstoff in Freiheit. Das geschieht erst, wenn man die Verdrängung durch Zusatz eines Halogensalzes unterstützt. Z. B.:



Bei Gegenwart von löslichen Chloriden wird das Quecksilbercyanid leicht durch Schwefelsäure, sogar auch durch Oxalsäure und Weinsäure²⁾ zersetzt. Destilliert man daher eine Lösung von Quecksilbercyanid und Kochsalz nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure, so erhält man ein cyanwasserstoffhaltiges Destillat, das alle Reaktionen der Blausäure gibt.

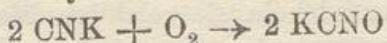
Durch Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide wird das Merkuricyanid glatt zersetzt in unlösliches Merkursulfid und Cyanwasserstoff bzw. Cyanalkali. Filtriert man das Quecksilbersulfid ab, so kann man mit dem Filtrat die Rhodaneisenreaktion leicht vornehmen

¹⁾ Das Ansäubern ist notwendig, um das $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zu zerstören, weil dieses mit dem Ferrichlorid schwarzes Ferrisulfid geben und dadurch die Färbung des Rhodaneisens verdecken würde.

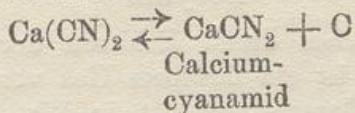
²⁾ P. C. Plugge, Z. f. analyt. Ch. 18 (1879), S. 408.

Verhalten der Cyanide beim Glühen.

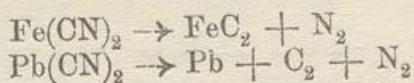
Die Cyanide der Alkalien schmelzen bei Luftabschluß ohne Zersetzung. An der Luft erhitzt, nehmen sie begierig Sauerstoff auf unter Bildung von Cyanat:



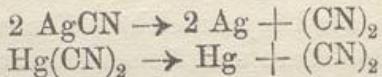
Daher sind die Alkalicyanide starke Reduktionsmittel (vgl. S. 263). Die Cyanide der alkalischen Erden zerfallen beim Erhitzen in Cyanamide und Kohlenstoff:



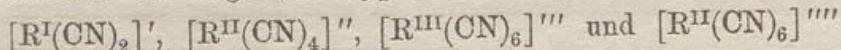
Die Cyanide der zweiseitigen, schweren Metalle zerfallen beim Glühen bei Luftabschluß in Stickstoff und Metallkarbid und letzteres oft weiter in Metall und Kohlenstoff:



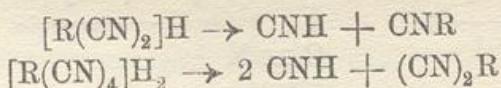
Die Cyanide der dreiwertigen Metalle sind in freiem Zustand nicht bekannt, die der edlen Metalle spalten sich glatt in Dicyan und Metall:



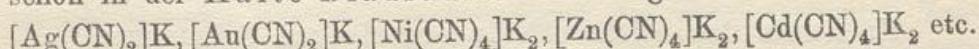
Charakteristisch für die Cyanide der schweren Metalle ist ihre leichte Löslichkeit in Alkalicyaniden unter Bildung komplexer Salze mit Anionen der folgenden Typen:



Die beiden ersten Säuren sind so unbeständig, daß sie bei ihrer Freisetzung sofort in Blausäure und Cyanid zerfallen:



Daher entwickeln alle Cyanide, welche sich von diesen Säuren ableiten, beim Behandeln mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schon in der Kälte Blausäure. Hierher gehören:



Diese Salze sind so komplex, daß die wenigen Schwermetallionen, welche sie in die wässrige Lösung senden, von Alkalihydroxyd, Alkalikarbonat und Ammoniak nicht mehr gefällt werden. Daher lösen sich die Hydroxyde (und Oxyde) und Karbonate dieser Metalle in Alkalicyaniden unter Bildung von obigen komplexen Salzen.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Silber- und Cadmiumsalz leicht, das Zinksalz schwer und das Nickelsalz nicht zersetzt.

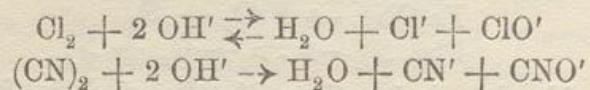
Die Säuren von der allgemeinen Formel: $[R^{III}(CN)_6]H_3$ und $[R^{II}(CN)_6]H_4$ sind im Gegensatz zu den vorigen verhältnismäßig beständig und können meist aus ihren Salzen durch kalte Mineralsäure ohne erhebliche Blausäureentwicklung abgeschieden werden; in der Hitze dagegen entwickeln sie reichlich Blausäure.

Als typische Repräsentanten dieser Säuren haben wir die Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure und die Kobaltcyanwasserstoffsäure¹⁾ (siehe diese).

Dicyan.

Das Dicyan, welches durch Erhitzen der Cyanide der edlen Metalle erhalten wird, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, brennt mit rötlicher Flamme und ist in Wasser löslich (25 Teile Wasser lösen 100 Volumteile Dicyan).

Wie das Chlor auf Alkalihydroxyd unter Bildung von Chlorid und Hypochlorit einwirkt, so das Dicyan unter Bildung von Cyanid und Cyanat:



Die wässrige Lösung hält sich indessen nicht lange, sondern scheidet nach und nach braune Flocken (Azulmsäure) ab. Dabei entsteht durch Hydrolyse des Dicyanmoleküls Cyanwasserstoff und Cyanäure einerseits und Oxalsäure und Ammoniak andererseits unter Beibehaltung der (C-C)-Bindung. Durch Hydrolyse der Cyangruppe entsteht Ammoniak und Ameisensäure. Ammoncyanat lagert sich dabei noch in den isomeren Harnstoff um.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Dicyan, so entsteht zunächst der gelbe Flaveanwasserstoff, der mit mehr Schwefelwasserstoff in roten kristallinischen Rubeanwasserstoff übergeht.



Vgl. Seite 217 und 224.

Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Erhitzt man ein wenig einer stickstoffhaltigen Substanz mit etwas metallischem Natrium oder Kalium in einem engen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhren bis zum Weichwerden des Glases,

¹⁾ Die Kobaltcyanwasserstoffsäure ist äußerst unbeständig, ebenso die Mangano- und Mangancyanwasserstoffsäure. Ihre Salze entwickeln mit verdünnter kalter Mineralsäure Blausäure.

so verbindet sich der Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Natrium unter Bildung von Cyannatrium. Nach zwei Minuten langem Erhitzen taucht man das noch heiße Röhrchen in ein wenig Wasser, wobei das Gläschen zerspringt und der Inhalt sofort vom Wasser benetzt wird. Man filtriert die Lösung, welche das Natriumcyanid enthält, von Kohlenstoff und Glassplittern ab, fügt etwas Ferrosulfat hinzu, kocht und säuert mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht eine Fällung von Berlinerblau.

Bemerkung. Manche stickstoffhaltige Substanzen zersetzen sich, unter Entwicklung von Stickstoff, bevor die Temperatur, welche zur Cyanidbildung erforderlich ist, erreicht wird,¹⁾ so daß die Lassaignesche Reaktion nicht gelingt; bei anderen Substanzen mißlingt die Reaktion wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz.²⁾

Nach E. A. Kehrer³⁾ läßt sich die Lassaignesche Reaktion in allen Fällen anwenden, wenn man das Natrium vorher zum Glühen erhitzt und dann die Dämpfe der organischen Substanz darüber leitet. Man führt den Versuch in einer ausgezogenen Glashöhre, wie sie zur Prüfung auf Arsen verwendet wird, aus (vgl. S. 239, Fig. 22). Die Substanz bringt man in die ausgezogene Spitze der Röhre und in den weiteren Teil, kurz vor die Verjüngung, ein kleines Stück zwischen den Fingern zusammengerolltes Natrium, welches vorher durch Betupfen mit Fließpapier vom Steinöl befreit wird. Nun erhitzt man das Natrium zum Glühen und dann, mittels einer zweiten kleinen Flamme, die Substanz, so daß sie zuerst schmilzt und die Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens können die Dämpfe wieder verdichtet und wieder an das glühende Metall vorgetrieben werden. Im übrigen verfährt man weiter, wie oben angegeben.

Nachweis von Cyanwasserstoff neben Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff.

Da die Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanalkalien bei Gegenwart von Natriumbikarbonat durch Kohlensäure bei Siedehitze nicht zersetzt werden, die Cyanide der Alkalien aber leicht, so läßt sich die Blausäure in Gegenwart der oben genannten Verbindungen wie folgt sicher nachweisen. Man bringt die zu prüfende Lösung in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, fügt 0,5—1 g NaHCO_3 hinzu, verschließt den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Gummipropfen, der mit einer bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsrohre und einer dicht unter dem Propfen mündenden Gasentbin-

¹⁾ Gräbe, B. 17 (1884), S. 1178.

²⁾ Feist, B. 35 (1902), S. 1559.

³⁾ B. 35 (1902), S. 2523.

dungsröhre versehen ist. Nun leitet man Kohlendioxyd, das vorher durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickten Waschflasche¹⁾ geht, durch die Flüssigkeit in dem Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht nach sehr kurzer Zeit in der Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silbercyanid. Zur Bestätigung gießt man die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag (AgCN) einige Male durch Dekantation mit Wasser, fügt etwas gelbes Schwefelammonium hinzu, kocht, filtriert, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Blausäure an.

Ferrocyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \text{H}_4$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist ein weißer, fester Körper, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich an der Luft infolge teilweiser Oxydation und Zersetzung rasch bläut unter Bildung von Berlinerblau.

$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zählt zu den starken Säuren. Alkalikarbonate werden von ihr sturmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt. Die Alkalosalze der Ferrocyanwasserstoffsäure reagieren neutral. Das Kaliumsalz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$, auch gelbes Blutlaugensalz genannt²⁾, ist das wichtigste Ferrocyanid des Handels.

Löslichkeitsverhältnisse der Ferrocyanide.

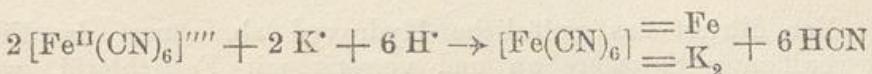
Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, schwer löslich ist dagegen das gemischte Calcium-Kaliumsalz $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Die Ferrocyanide der Schwermetalle, auch diejenigen der seltenen Erdmetalle und von Thorium und Zirkon sind weder in Wasser noch in kalten verdünnten Säuren löslich. Charakteristisch für die Ferrocyanide der Schwermetalle ist die Leichtigkeit, mit der sich ein Teil des Schwermetalls durch Alkali ersetzen lässt, wobei die Schwerlöslichkeit des Niederschlages noch zunehmen kann. Es sind die stark hydratisierten Schwermetallkationen, welche sich durch die wenig hydratisierten Alkalionen Cäsium, Rubidium und Kalium teilweise ersetzen lassen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Die Ferrocyanide der Alkalien werden durch verdünnte kalte Schwefelsäure nur langsam, bei Siedehitze unter starker Entwicklung von Blausäure zersetzt:

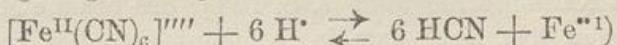
¹⁾ Vgl. Seite 311 sub Bemerkung.

²⁾ Nach seiner Darstellung durch Schmelzen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit Pottasche und metallischem Eisen bei Luftabschluß und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.

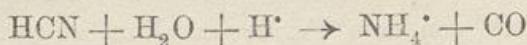


Die Ferrocyanide der Alkalien werden nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure und sogar durch Kohlendioxyd in der Hitze unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Versetzt man aber die Lösung des Alkaliferrocyanids mit genügend Natriumbikarbonat, so wird beim Durchleiten von CO_2 bei Siedehitze keine Blausäure in Freiheit gesetzt (Unterschied von Alkalicyaniden).

2. Konzentrierte Schwefelsäure setzt aus allen Ferrocyaniden Blausäure in geringer Menge frei im Sinne der reversiblen Reaktion:

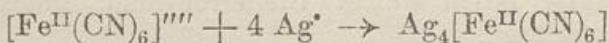


Die entstehende Blausäure wird aber in der Wärme durch die Schwefelsäure hydrolysiert und dadurch aus obigem Gleichgewicht entfernt, wodurch die Reaktion im Sinne von obiger Gleichung von links nach rechts fortschreiten kann:



Das entweichende Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme.

3. Silbernitrat erzeugt eine weiße Fällung von Ferrocyan Silber:



unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium. Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Ferrocyan Silber orange, indem es zu Ferricyan Silber oxydiert wird; es ist alsdann löslich in Ammoniak.

4. Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

5. Ferrisalze erzeugen in neutralen oder sauren Lösungen Berlinerblau (s. S. 143).

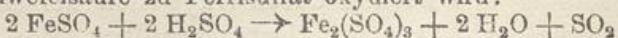
6. Ferrosalze erzeugen hellblaue Fällungen, die an der Luft dunkelblau werden (s. S. 138).

7. Cuprisalze und Uranylsalze erzeugen braune Fällungen.

Um in unlöslichen Ferrocyaniden das Ferrocyan nachzuweisen, kocht man sie mit Kali- oder Natronlauge, wobei meistens unlösliches Metallhydroxyd und Ferrocyanion entsteht. So zerfällt z. B. Berlinerblau unter der Einwirkung von Alkalien wie folgt:



¹⁾ Hierbei wird stets SO_2 entwickelt, indem ein Teil des Ferrosulfats durch die Schwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert wird:

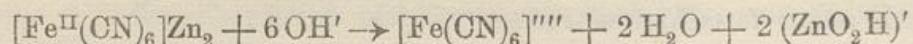


Man filtriert das unlösliche Hydroxyd ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid, wobei von neuem Berlinerblau entsteht.

Berlinerblau wird häufig zum Färben von Tapeten verwendet. Will man es darin nachweisen, so schneidet man 100 cm^2 der Tapete in kleine Stücke, kocht mit Kalilauge, filtriert und verfährt mit dem Filtrat, wie oben geschildert. Nach einigen Stunden wird ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau am Boden des Glases zu erkennen sein.

Nicht alle unlöslichen Ferrocyanide scheiden bei der Behandlung mit Kalilauge das Metall als Hydroxyd ab. So gibt das braune Uranylferrocyanid unlösliches gelbes Kaliumuranaat und lösliches Kaliumferrocyanid (s. S. 151); das braune Molybdänferrocyanid dagegen löst sich glatt in Ammoniak und Alkalihydroxyden auf unter Bildung von Ferrocyan- und Molybdation.

Das unlösliche Ferrocyanzink löst sich in Laugen glatt auf, unter Bildung von Zinkat- und Ferrocyanion:



Um das Zink von dem Ferrocyanalkalium zu trennen, leitet man Kohlensäure in die Lösung ein, kocht und filtriert das entstandene Zinkkarbonat ab. Das Filtrat enthält Ferrocyanalkalium, das, wie oben ausgeführt, nachgewiesen wird.

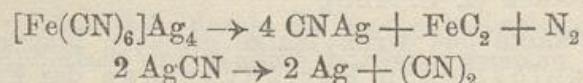
8. Bleisalze fallen weißes Bleiferrocyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

9. Thoriumnitrat erzeugt mit Ferrocyanion in schwach saurer Lösung eine weiße, unlösliche, schwerfiltrierbare Fällung (Unterschied von Ferricyan- und Rhodanion).

Verhalten der Ferrocyanide beim Glühen.

Die Ferrocyanide geben beim Glühen Eisenkarbid, Cyanid und Stickstoff. Alkaliferrocyanid mit feuchtem Alkalikarbonat gegliüht, gibt Ammoniakgeruch.

Das Silbercyanid zerfällt weiter in Metall und Dicyan:

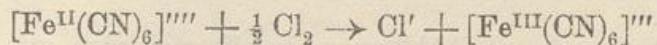


Ferricyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$.

Der Ferricyanwasserstoff bildet braune, in Wasser leicht lösliche Nadeln von stark saurem Charakter. Die freie Säure ist wenig beständig; sie zersetzt sich rasch unter Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, die Ferricyanide, sind sehr beständig und werden durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanide erhalten. Das wichtigste derselben, das Kaliumferricyanid,

cyanid (rotes Blutlaugensalz) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, wird erhalten, indem man die Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Chlor oder Brom oxydiert nach



und die Lösung zur Kristallisation einengt.

Beim Glühen von Ferrocyanikalium mit feuchter Soda tritt Ammoniakgeruch auf.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Ferricyanide der Alkalien, alkalischen Erden, der seltenen Erden (Ce, Th, Y, Zr etc.) und das Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure sind löslich in Wasser, die übrigen sind sogar in verdünnten Säuren unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

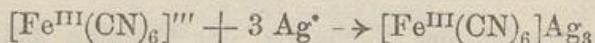
1. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt in der Kälte nur langsam Blausäure (Unterschied von Cyaniden), wohl aber in der Wärme.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Ferricyanide in der Hitze unter Bildung von Sulfaten und Kohlenoxyd.

Die Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Ferricyaniden (vgl. S. 321) mit dem einzigen Unterschied, daß statt Ferroion Ferriion entsteht.

Das Verhalten der Ferricyanide der Alkalien zu Essigsäure und Kohlensäure ist dasselbe wie bei den Ferrocyaniden.

3. Silbernitrat erzeugt orangefarbenes Silberferricyanid:



löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

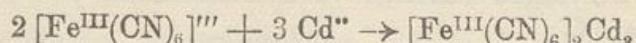
4. Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

5. Ferrosalze erzeugen in neutralen und sauren Lösungen Turnbulls Blau (vgl. S. 139).

6. Ferrisalze erzeugen keine Fällung, sondern eine braune Färbung. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bläut sich die Lösung, indem ein Teil des Ferricyans zu Ferrocyan reduziert wird, so daß sich eine kolloidale Suspension von Berlinerblau bildet (Unterschied von Ferrocyan).

7. Cuprisalze erzeugen grünes Ferricyanid.

8. Cadmiumsalze erzeugen blaßgelbes, in Säuren unlösliches Cadmiumferricyanid (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure):

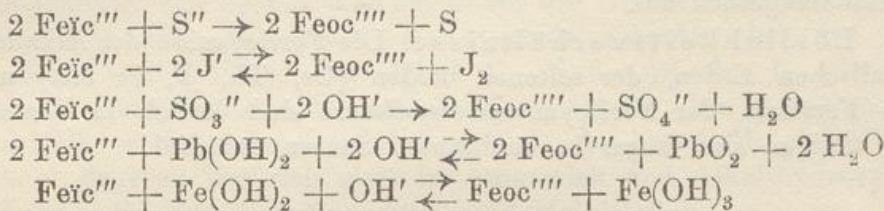


9. Thoriumnitrat erzeugt in schwach saurer Lösung keine Fällung (Unterschied von Ferrocyanion).

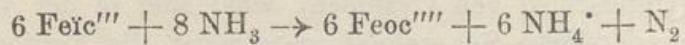
Verhalten der Ferricyanide in alkalischer Lösung. Ferricyanion ist in alkalischer Lösung ein starkes Oxydationsmittel und wird

leicht zu Ferrocyanion reduziert durch: Sulfidion, Jodion, Sulfition, Ferrohydroxyd, Manganhydroxyd, Bleihydroxyd, und viele organische Substanzen wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier) etc.

Bezeichnen wir zur Abkürzung das Ferricyanion mit Feic''' und das Ferrocyanion mit Feoc''' , so lassen sich diese Oxydationen wie folgt darstellen:

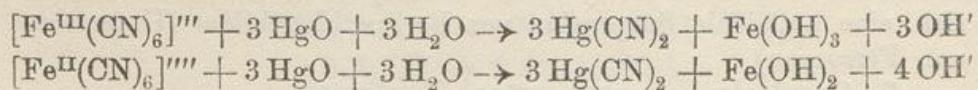


Sogar durch Ammoniak werden die Ferricyanide in der Hitze unter Entwicklung von Stickstoff reduziert:



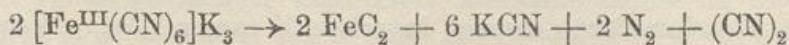
Wegen der leichten Reduzierbarkeit der Ferricyanwasserstoffsäure ist es oft sehr schwer, manchmal unmöglich, ihre Anwesenheit zu erkennen, besonders wenn sie als unlösliches Salz vorkommt. Zersetzt man das unlösliche Turnbulls Blau mit Kalilauge, so erhält man ein Gemisch von Ferro- und Ferrihydroxyd und in Lösung befindet sich Ferrocyanalkalium, weil das entstandene Ferricyanalkalium einen Teil des Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd oxydiert hat (s. S. 140).

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cyanide beim Behandeln mit in Wasser aufgeschämmtem, gelbem Quecksilberoxyd. Fast alle, sowohl die einfachen als die komplexen Verbindungen (ausgenommen das Kobalticyanalkalium), werden dabei vollständig zersetzt. Es bildet sich Merkuricyanid und Oxyde der vorhandenen Metalle, welche, wenn unlöslich, durch Filtration vom löslichen Merkuricyanid getrennt werden können; Ferricyan- und Ferrocyanion werden durch Quecksilberoxyd wie folgt zersetzt:



Verhalten der Ferricyanide beim Erhitzen.

Die Ferricyanide zerfallen in Eisenkarbid, Cyanid, Dicyan und Stickstoff:

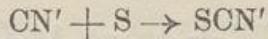


Beim Erhitzen eines Ferricyanids im Glührohr entwickelt sich ein mit rötlicher Flamme brennbares Gas (Dicyan). Mit feuchtem Alkalikarbonat geglüht, tritt Ammoniakgeruch auf.

Rhodanwasserstoffsäure NCSH; HNCS.

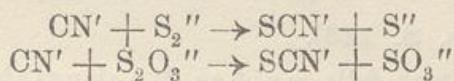
Die Rhodanwasserstoffsäure kommt als Natriumsalz in geringer Menge im Speichel und Harn vor.

Die freie Säure ist eine farblose, stechend riechende, wenig beständige Flüssigkeit. In wässriger Lösung hält sie sich besser als im wasserfreien Zustand. Weit beständiger als die freie Säure sind deren Salze, die Rhodanide, wovon die der Alkalien leicht aus den entsprechenden Cyaniden durch Erhitzen mit Schwefel dargestellt werden:

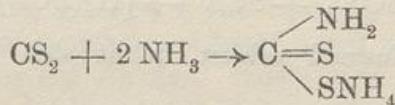


Die Alkalicyanide reagieren als Salze einer starken Säure neutral.

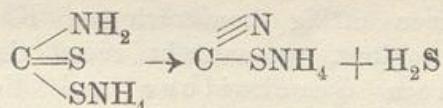
Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur werden sie leicht erhalten durch Behandeln von Blausäure oder Cyanalkalien mit Alkalipolysulfiden oder Alkalithiosulfaten:



Das Ammoniumrhodanid erhält man am leichtesten durch ein- bis zweitägiges Stehen einer Mischung von 30 Teilen konzentriertem Ammoniak, 30 Teilen Alkohol und 7 Teilen Schwefelkohlenstoff und Verdampfen im Wasserbade. Zunächst bildet sich das Ammoniumthiokarbaminat:



welches beim Verdampfen mit Ammoniak Schwefelwasserstoff abspaltet und in Ammoniumrhodanid übergeht:

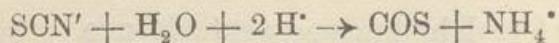


Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Rhodanide sind löslich in Wasser; unlöslich sind Silber-, Quecksilber- und Kupferrhodanid. Das Bleirhodanid ist schwer löslich in Wasser, wird aber durch Kochen mit letzterem zersetzt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure (doppelt normale) reagiert nicht.

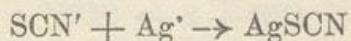
2. Mäßig konzentrierte Schwefelsäure (5 H_2SO_4 : 4 H_2O) zersetzt die Rhodanide unter Entwicklung von mit blauer Flamme brennbarem Kohlenoxysulfid:



3. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt äußerst heftig auf Rhodanide unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen ($\text{COS} = \text{CS}_2 = \text{HCOOH} = \text{CO}_2 = \text{SO}_2$) und Abscheidung von Schwefel.

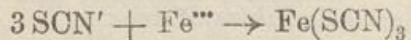
Durch Kohlensäure werden die Alkalirhodanide in Gegenwart von NaHCO_3 weder in der Kälte noch in der Wärme zersetzt (Unterschied von Cyaniden).

4. Silbernitrat fällt weißes, käsiges Silberrhodanid



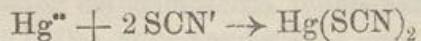
unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

5. Ferrisalze erzeugen blutrotes, lösliches Ferrirhodanid:

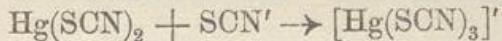


löslich in Äther (s. S. 143).

6. Merkurinitrat fällt weißes Merkurirhodanid:



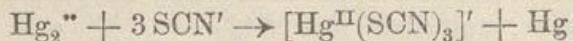
sehr schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Rhodankalium:



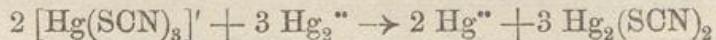
Im trockenen Zustand erhitzt, bläht sich das Salz stark auf (Pharaoschlangen).

7. Merkurichlorid erzeugt erst nach langem Stehen eine Fällung.

8. Merkuronitrat erzeugt eine graue bis schwarze Fällung. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Kaliumrhodanidlösung tropfenweise Merkuronitrat, so entsteht zuerst eine graue Fällung von metallischem Quecksilber und die Lösung enthält Merkurikaliumrhodanid:

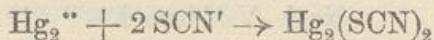


Fährt man fort mit dem Zusatz von Merkuronitrat, bis keine Quecksilberausscheidung mehr stattfindet, und filtriert, so enthält das Filtrat Merkurikaliumrhodanid. Versetzt man dieses mit noch mehr Merkuronitrat, so entsteht rein weißes Merkuronrhodanid:

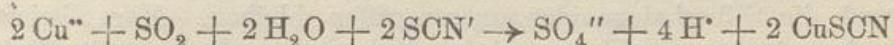


Fügt man umgekehrt zu einer sehr verdünnten Merkuronitratlösung sehr verdünnte Kaliumrhodanid-

lösung, so gelingt es, die weiße Fällung des Merkurorhodanids direkt zu erhalten:



9. Cuprisalze. Versetzt man eine Lösung von Alkalirhodanid mit wenigen Tropfen Cuprisulfat, so färbt sich die Lösung smaragdgrün und auf weiteren Zusatz schwarz (Cuprirhodanid). Fügt man schweflige Säure oder Hydroxylaminsulfat hinzu, so fällt weißes Cuprorhodanid:



unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure.

10. Kobaltsalze. Versetzt man eine Alkalirhodanid enthaltende Lösung mit ein wenig Kobaltsalz und schüttelt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Amylalkohol und Äther¹⁾ aus, so färbt sich der obenauf schwimmende Amylalkoholäther azurblau (vgl. Seite 179). Diese Reaktion ist analog der der Cyansäure (vgl. Seite 349).

Nachweis von Rhodaniden neben Halogenen und Cyaniden.

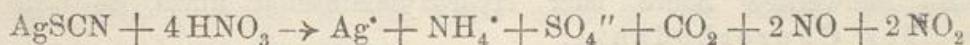
Zunächst befreit man die Lösung von Cyan, indem man sie mit etwas Natriumbikarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und CO_2 so lange hindurch leitet, bis das entweichende Gas, in schwach salpetersaure Silbernitratlösung geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt. In der nun cyanfreien Lösung prüft man, bei Abwesenheit von Jodiden auf Rhodan, indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und hierauf mit einigen Tropfen Ferrichlorid versetzt. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Rhodan an. Bei Anwesenheit von Jodiden lässt sich die soeben geschilderte Prüfung auf Rhodan nicht vornehmen, weil Jodide auf Zusatz von Ferrichlorid Jod ausscheiden. In diesem Falle säuert man die cyanfreie Lösung mit verdünnter Salpetersäure an, fügt überschüssiges Silbernitrat hinzu, wodurch die Halogene und das Rhodan als Silbersalze gefällt werden. Man gießt die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag 2—3 mal durch Dekantation mit Wasser, fügt hierauf Ammoniak hinzu, schüttelt kräftig und filtriert. Hierbei gehen AgCl , AgBr und AgCNS in Lösung, während AgJ ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat versetzt man mit farblosem Schwefelammonium, schüttelt kräftig und filtriert das Silbersulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Sodalösung, verdampft auf ein kleines Volum, säuert mit Salzsäure an und prüft wie oben mit Ferrichlorid auf Rhodan.

¹⁾ Oder mit Amylalkohol allein.

Nachweis von Halogenen neben Rhodaniden.

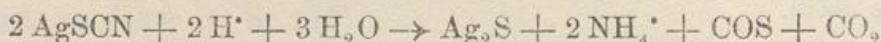
Nach Volhard.

Man füllt mit überschüssiger Silberlösung, filtriert und behandelt den gut abgesogenen Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Wasserbade, wodurch das Silberrhodanid vollständig zerstört wird:



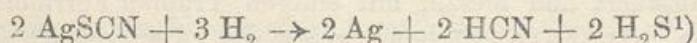
während die Silberhalogeniden unangegriffen bleiben. Man filtriert diese ab, wäscht mit Wasser einige Male aus, reduziert mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und prüft das Filtrat nach Seite 310.

Schneller kommt man zum Ziele, wenn man die gewaschenen Silbersalze statt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure (1:1) zum Kochen erheizt, bis der Niederschlag sich schwärzt und zusammenballt; dabei wird das Silberrhodanid allein zersetzt:



Man verdünnt hierauf die Lösung mit Wasser, filtriert die Silberhalogenide und das Silbersulfid ab, wäscht mit Wasser aus, reduziert mit Zink und Schwefelsäure, filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist und prüft dann nach Seite 310 auf Halogene.

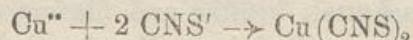
Bemerkung. Die Zerstörung des Silberrhodanids muß stets vorgenommen werden vor der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, weil sonst Cyanwasserstoffsäure entstehen würde:



Prüfung der käuflichen Alkalirhodanide auf Chlor.

Nach C. Mann.²⁾

Handelt es sich, wie hier, um geringe Mengen von Chlorion, so geht man von einer größeren Menge Substanz aus und verfährt wie folgt: Man füllt die neutrale Lösung des Alkalirhodanids (5 gr gelöst in 20 ccm Wasser) mit einer solchen von Kupfersulfat (20 gr krist. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser). Es entsteht das schwarze Cupri-rhodanid:

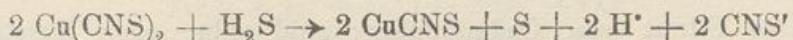


¹⁾ Nach A. W. Hofmann (B. B. 1, S. 79) liefert die freie Rhodanwasserstoffsäure, bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff, Thioformaldehyd, Methylamin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

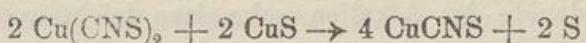
²⁾ Z. f. analyt. Chemie 28 (1889), S. 668.

Diesen Körper reduziert man nach einer der drei folgenden Arten.

a) Mit Schwefelwasserstoff.

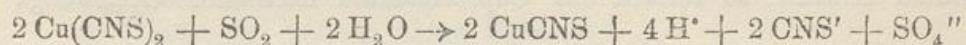


Man leitet H_2S in die Lösung ein. Der Niederschlag wird immer heller und schließlich fast weiß. Sobald die überstehende blaue Lösung anfängt braun gefärbt zu werden, so beendet man das Einleiten und lässt einige Stunden stehen, wobei die freigewordene Rhodanwasserstoffsäure auch noch als Cuprorhodanid fällt nach:



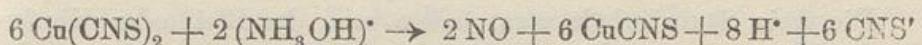
Man filtriert und weist im Filtrat mit Silbernitrat das Chlorion nach:

b) Mit schwefeliger Säure



Man versetzt das Gemisch von Kupfersulfat und Rhodanid so lange mit schwefeliger Säure, bis der Niederschlag rein weiß erscheint und lässt einige Stunden stehen. Nach dem Filtrieren zerstört man die überschüssige schwefelige Säure mit Salpetersäure und prüft auf Chlorion.

c) Mit Hydroxylaminsulfat



Alle drei Methoden liefern sehr gute Resultate.

Nachweis von Ferro- und Ferricyaniden neben Rhodaniden.

Nach P. E. Browning und H. E. Palmer.¹⁾

Man säuert die verdünnte Lösung der Alkalialalte dieser Säuren schwach mit Essigsäure oder Salzsäure an, fügt eine Lösung von Thoriumnitrat hinzu, wobei fein zerteiltes Thoriumferrocyanid ausfällt. Da dieses Salz schlecht zu filtrieren ist, schüttelt man die Lösung mit feinzerteiltem Asbest, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser aus. Übergießt man dann den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, so gibt das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat, nach Zusatz von Ferrichlorid bei Anwesenheit von Ferrocyanwasserstoffsäure einen Niederschlag von Berlinerblau.

Das Filtrat von Thoriumferrocyanid versetzt man mit Cadmiumsulfat, schüttelt die Lösung mit feinzerteiltem Asbest und filtriert das Cadmiumferricyanid ab, wäscht mit Wasser, übergießt mit

¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 54 (1907), S. 315.

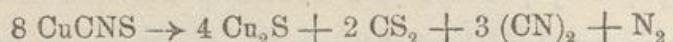
Natronlauge, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrosulfat. Eine Fällung von Turnbullsblau zeigt Ferricyanwasserstoffsäure an.

Das Filtrat von Cadmiumferricyanid gibt, nach Zusatz von Ferrichlorid, bei Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure eine blutrote Färbung von Eisenrhodanid.

Verhalten der Rhodanide beim Erhitzen.

Die Rhodanide der Alkalien schmelzen leicht und färben sich dabei zuerst gelb, braun, dann grün und zuletzt blau und werden beim Erkalten wieder weiß.

Die Rhodanide der schweren Metalle werden unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff, Dicyan und Stickstoff und Bildung von Sulfid zersetzt; so zerfällt das Cuprorhodanid nach der Gleichung:

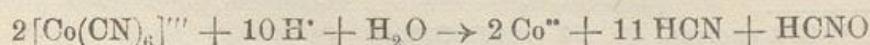


Die Quecksilberrhodanide blähen sich beim Erhitzen stark auf (Pharaoschlangen).

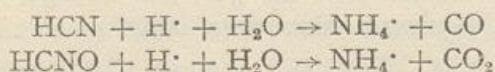
Kobaltcyanwasserstoffsäure $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$.

Die freie Säure erhält man, indem man das Blei- oder Kupfersalz in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff einleitet, das Blei- bzw. das Kupfersulfid abfiltriert und das Filtrat im Wasserbade zur Trockene verdampft. Die freie Säure kann aber auch erhalten werden durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbade zur Trockene und Extraktion der Säure mit Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleiben nadelförmige, zerfließliche Kristalle von der Formel $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ zurück. Die Kobaltcyanwasserstoffsäure ist außerordentlich beständig: sie wird weder durch Kochen mit konz. Salz- oder Salpetersäure noch durch Chlor oder durch Kochen mit HgO zersetzt; nur durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie, unter Entwicklung von CO und CO_2 , zerstört.

Wir können den Verlauf der Reaktion folgendermaßen zerlegt vorstellen: Zunächst wird der Komplex durch die Schwefelsäure zersetzt in Cobaltion und Blausäure. Da das Cobaltion ein sehr starkes Oxydationsmittel ist, oxydiert es sofort einen Teil der Blausäure zu Cyansäure und geht dabei in Cobaltoion über:



Die Cyanwasserstoffsäure und die Cyansäure weiter in der Schwefelsäure hydrolysiert nach:



Löslichkeitsverhältnisse. Die Alkali-, Erdalkali-, Ferri- und dreiwertigen Metallsalze sind löslich in Wasser. Die meisten zweiwertigen Schwermetallsalze sind unlöslich in Wasser und Säuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Keine Reaktion.
2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure unter Entwicklung von CO und CO₂ und Bildung von blauem, wasserfreiem Kobaltosulfat.
3. Silbernitrat erzeugt eine weiße, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
4. Bleiacetat erzeugt keine Fällung.
5. Kobaltnitrat erzeugt eine rosenrote, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
6. Nickelsulfat erzeugt eine blaue, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
7. Kupfersulfat erzeugt eine hellblaue, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Fällung.
8. Thoriumnitrat erzeugt keine Fällung.
9. Cadmium- und Zinksulfat erzeugen weiße, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällungen.
10. Ferrosulfat erzeugt eine weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.
11. Ferrichlorid. Keine Fällung.
12. Mercurichlorid. Keine Fällung.
13. Mercurinitrat erzeugt eine voluminöse, weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen werden alle Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Cyanid und Kobaltkarbid zersetzt. Die Alkali- und Erdalkalisalze färben die Boraxperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme blau.

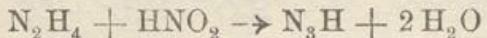
Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) = N₃H¹).

Die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht aus Hydrazin und Chlorstickstoff nach:

¹) Entdeckt von Curtius 1890 (B. 23, S. 3023).

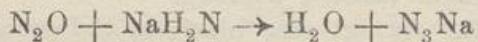


Außerdem bildet sie sich in geringer Menge, wenn man salpetrige Säure auf Hydrazin einwirken läßt:



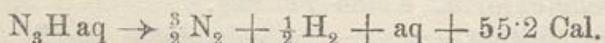
Man bringt festes Hydrazinsulfat in ein kleines Erlenmeyerkölbchen und versetzt nach und nach mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit (die berechnete Menge) unter Eiskühlung, versieht das Kölbchen sofort mit einem Liebigschen Kühler und destilliert. Sobald sich ca. 1 ccm des Destillats in dem als Vorlage vorgelegten Reagenzglas angesammelt hat, befestigt man dieses in einem Stativ, stellt eine Flamme dicht vor die Mündung des Glases und erhitzt die Flüssigkeit mit einem zweiten Brenner, wobei der flüchtige Stickstoffwasserstoff entweicht und heftig explodiert.

Nach W. Wislicenus¹⁾ läßt sich das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, Natriumazid, leicht herstellen durch Einwirkenlassen von trockenem Stickoxydul (N_2O) auf Natriumamid (NaH_2N) bei 150—250°:



Durch Zersetzen des Natriumazids mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure erhalten.²⁾

Eigenschaften. Die Stickstoffwasserstoffsäure ist eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei +37°C siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sie gehört zu den schwachen Säuren (Dissotionskonstante = 10^{-5}); ihre Alkalisalze reagieren eben noch phenolph talein alkalisch. Die stark negative Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure erklärt ihren explosionsartigen Zerfall in die Elemente:



Auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die **Azide**, sind sehr explosiv. Beim Erwärmen und auf Schlag detonieren sie mit großer Brisanz. Besonders gefährlich sind die trockenen Schwermetallazide. Das Bleiazid wird als Initialzünder verwendet. Bringt man eine kleine Menge eines noch feuchten Silberazidniederschlags auf ein Eisenblech und erhitzt durch eine darunter gestellte Flamme, so explodiert er mit solcher Heftigkeit, daß dünne Bleche durchlocht werden.

Anfänger sollten diese Versuche nur unter Leitung eines Assistenten ausführen!

¹⁾ B. 25 (1892), S. 2084.

²⁾ Für andere Darstellungsmethoden vergleiche: B. 24 (1891), S. 2546, ferner B. 25 (1892), Ref. S. 736.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Azide sind denjenigen der Chloride sehr ähnlich.

Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat fällt weißes, dem AgCl sehr ähnliches AgN_3 .
2. Ferrichlorid gibt wie mit der Rhodanwasserstoffsäure eine intensive Rotfärbung.
3. Mercuronitrat fällt weißes unlösliches $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$.
4. Bleiacetat fällt weißes $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.
5. Cuprisalze geben einen braunen schwer löslichen Niederschlag von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.
6. Thallosulfat gibt gelbes schwer lösliches $\text{Ti}(\text{N}_3)_2$.

Gruppe II.

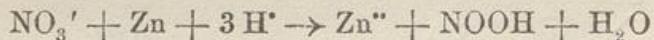
Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure lösliche Fällung.

Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

Salpetrige Säure NOOH und HNO_2 .

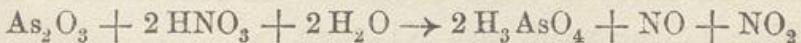
Vorkommen. Die freie salpetrige Säure bildet sich in Spuren bei Gewitterentladungen aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft. Ihre Salze, die Nitrite, entstehen in der Natur aus dem Ammoniak verwesender organischer Stoffe unter der Mitwirkung von Mikroorganismen.

Bildung. Die salpetrige Säure entsteht durch mäßige Reduktion der Salpetersäure in wässriger Lösung, z. B. durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure:



Diese Reduktion geht indessen leicht weiter zu NO , N_2O , N_2 und schließlich bis zu NH_2OH und NH_3 . In alkalischer Lösung werden Nitrite von Zink und Aluminium beim Erhitzen glatt zu NH_3 reduziert.

Beim Erwärmen von konz. Salpetersäure (Dichte 1,3) mit Arsentrioxyd findet eine lebhafte Entwicklung von NO und NO_2 statt.



Unterhalb von 600° vereinigt sich das farblose Stickoxyd NO mit dem Sauerstoff der Luft zu tiefbraun gefärbtem NO_2 , das sich bei weiterem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur zu heller gefärbtem N_2O_4 polymerisiert.

Andererseits reagiert das NO_2 mit unverändertem NO unter Bildung von Sesquioxid N_2O_3 , dem Anhydrid der salpetrigen Säure:

