



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

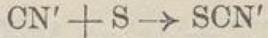
Rhodanwasserstoffsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Rhodanwasserstoffsäure NCSH; HNCS.

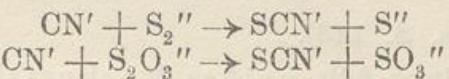
Die Rhodanwasserstoffsäure kommt als Natriumsalz in geringer Menge im Speichel und Harn vor.

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:

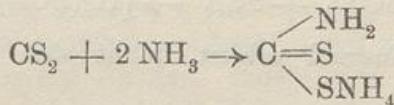


Die Alkalicyanide reagieren als Salze einer starken Säure neutral.

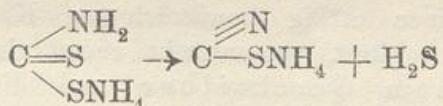
Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur werden sie leicht erhalten durch Behandeln von Blausäure oder Cyanalkalien mit Alkalipolysulfiden oder Alkalithiosulfaten:



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 Ammonium-thiocarbaminat:



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

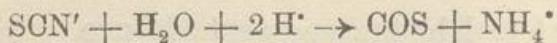


Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Rhodanide sind löslich in Wasser; unlöslich sind Silber-, Quecksilber- und Kupferrhodanid. Das Bleirhodanid ist schwer löslich in Wasser, wird aber durch Kochen mit letzterem zersetzt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure (doppelt normale) reagiert nicht.

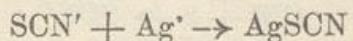
2. Mäßig konzentrierte Schwefelsäure ($5 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 4 \text{ H}_2\text{O}$) zersetzt die Rhodanide unter Entwicklung von mit blauer Flamme brennbarem Kohlenoxysulfid:



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.

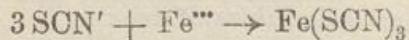
Durch Kohlensäure werden die Alkalirhodanide in Gegenwart von NaHCO_3 weder in der Kälte noch in der Wärme zersetzt (Unterschied von Cyaniden).

4. Silbernitrat fällt weißes, käsiges Silberrhodanid



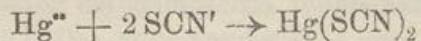
unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

5. Ferrisalze erzeugen blutrotes, lösliches Ferrirhodanid:

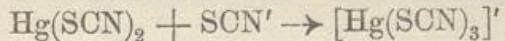


löslich in Äther (s. S. 143).

6. Merkurinitrat fällt weißes Merkurirhodanid:



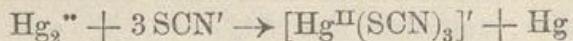
sehr schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Rhodankalium:



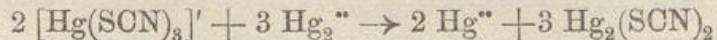
Im trockenen Zustand erhitzt, blättert sich das Salz stark auf (Pharaoschlangen).

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:

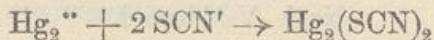


Fährt man fort mit dem Zusatz von Merkuronitrat, bis keine Quecksilberausscheidung mehr stattfindet, und filtriert, so enthält das Filtrat Merkurikaliumrhodanid. Versetzt man dieses mit noch mehr Merkuronitrat, so entsteht rein weißes Merkuronrhodanid:

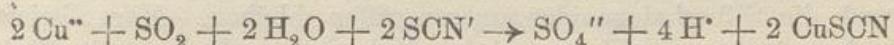


Fügt man umgekehrt zu einer sehr verdünnten Merkuronitratlösung sehr verdünnte Kaliumrhodanid-

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 Anwesenheit 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—3mal 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.

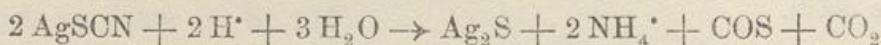
Nachweis von Halogenen neben Rhodaniden.

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:

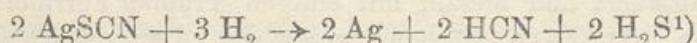
$\text{AgSCN} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{''} + \text{CO}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{NO}_2$
während die Silberhalogeniden unangegriffen bleiben. Man filtriert diese ab, wäscht mit Wasser einige Male aus, reduziert mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert 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.

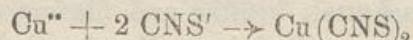
Bemerkung. Die Zerstörung des Silberrhodanids muß stets vorgenommen werden vor der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, weil sonst Cyanwasserstoffsäure entstehen würde:



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 Cuprirhodanid:

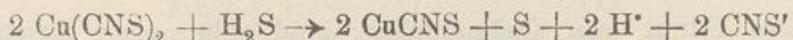


¹⁾ Nach A. W. Hofmann (B. B. I, S. 79) liefert die freie Rhodanwasserstoffsäure, bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff, Thioformaldehyd, Methylamin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

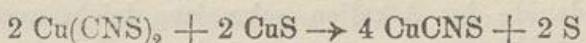
²⁾ Z. f. analyt. Chemie 28 (1889), S. 668.

Diesen Körper reduziert man nach einer der drei folgenden Arten.

a) Mit Schwefelwasserstoff.

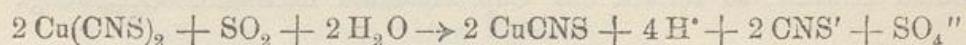


Man leitet H_2S in die Lösung ein. Der Niederschlag wird immer heller und schließlich fast weiß. Sobald die überstehende blaue Lösung anfängt braun gefärbt zu werden, so beendet man das Einleiten und lässt einige Stunden stehen, wobei die freigewordene Rhodanwasserstoffsäure auch noch als Cuprorhodanid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



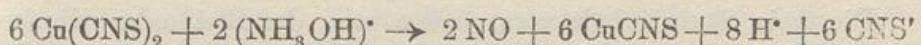
Man filtriert und weist im Filtrat mit Silbernitrat das Chlorion nach:

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.

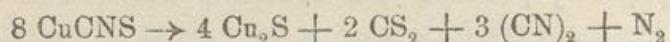
Natronlauge, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrosulfat. Eine Fällung von Turnbullsblau zeigt Ferricyanwasserstoffsäure an.

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:

