

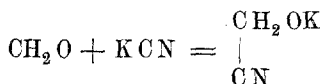
Nachweis und quantitative Bestimmung von Halogenwasserstoff neben Cyanwasserstoff mittels Formaldehyds.¹⁾

Von

Karl Polstorff † und **Hermann Meyer**.

(Aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Institutes der
Universität Göttingen.)

Den grossen gegenseitigen Einfluss von Formaldehyd und Cyankalium erwähnt zuerst Romijn²⁾. Er benutzt eine eingestellte Cyankaliumlösung zur quantitativen Bestimmung von Formaldehydlösungen und kommt zu dem Schluss, dass diese Methode allein, im Gegensatz zu den gleichzeitig angeführten Jod- und Ammoniakmethoden, befriedigende Resultate liefert, wenn in der Lösung noch andere Aldehyde oder Ketone vorhanden sind.



also: 1 Molekül CNK ist äquivalent 1 Molekül CH_2O .

L. Kohn³⁾ beschäftigt sich einige Jahre später mit der Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd. Er teilt nicht die Ansicht Romijn's, dass gleiche Moleküle der genannten Körper aufeinander einwirken, sondern ist der Meinung, dass 4 Moleküle Kaliumcyanid 10 Moleküle Formaldehyd erfordern.



Bei unseren Untersuchungen hat sich nun gezeigt, dass Romijn's Ansicht zu Recht besteht, soweit es sich um stark verdünnte Lösungen

¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Hermann Meyer:
„Über die Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd.“ Göttingen 1911.

²⁾ Diese Zeitschrift **36**, 18 (1897).

³⁾ Monatshefte f. Chemie 1899, S. 903.

handelt, oder wenn man Formaldehydlösung unter Kühlung zu einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung gibt.

Die grosse Reaktionsfähigkeit zwischen Alkalicyanid und Formaldehyd eignet sich zu einer sehr bequemen qualitativen und quantitativen Trennung von Cyaniden und Halogenwasserstoffverbindungen.

Der bislang gebräuchliche qualitative Nachweis ist verhältnismäßig umständlich und wird daher den Praktikanten nur ungern gegeben. — Man fällt die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung durch Silbernitrat vollständig aus, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und trocknet. Zur Zersetzung des Silbercyanids wird er alsdann im Porzellantiegel geglüht. Auf die kalte geschmolzene Masse bringt man stark verdünnte Schwefelsäure und legt ein Stückchen Zink hinein. Unter Abscheidung von Silber bilden sich jetzt lösliche Zinkverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren. Diese führt man in die Natriumverbindungen über und untersucht sie in der üblichen Weise.

Von quantitativen Trennungsmethoden gibt es eine ganze Reihe:

1. Nach Neubauer und Kerner¹⁾. Diese ist eine etwas modifizierte Form der erwähnten qualitativen.

2. Nach R. Fresenius, quantitative Analyse VI. Aufl., Bd. I, S. 665. Fällung mit Silbernitratlösung. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einem aliquoten Teile des trocknen Niederschlages bestimmt man den Cyangehalt nach der Methode der Elementaranalyse organischer Körper.

3. Nach Kraut²⁾. Einen aliquoten Teil des trocknen, durch Silbernitratlösung erhaltenen Niederschlages erhitzt man im Bombenrohr mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2. Cyansilber wird hierdurch vollkommen zersetzt, während Halogensilber unverändert bleibt.

4. Nach W. Borchers³⁾ ähnlich wie 3. Die Silbersalze werden nicht mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 im Bombenrohr erhitzt, sondern mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,37—1,4 einige Zeit gekocht.

¹⁾ Annalen der Chemie **101**, 344 (1857).

²⁾ Diese Zeitschrift **2**, 243.

³⁾ Repert. d. analyt. Chemie **1**, 130; diese Zeitschrift **22**, 92.

5. Nach Errera¹⁾. Diese Methode beruht darauf, dass man Cyansilber beim Kochen mit Halogenwasserstoffsäure in Halogensilber überführen kann.

6. Nach Gatehouse²⁾. Man titriert mit $\frac{1}{10}$ -n-Silberlösung bis zur ersten bleibenden Trübung, fügt dann noch einmal die gleiche Menge Silberlösung hinzu und titriert nunmehr nach Zusatz von Kaliumchromat zu Ende. Der letzte Chlorverbrauch gibt die Menge des vorhandenen Halogens an.

7. Nach Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie IV. Aufl. 1907, Bd. II, S. 538. Man bestimmt wie nach 6 den Cyangehalt nach Liebig. Nach dem Hinzufügen von so viel Silberlösung, dass alles Cyan und Halogen ausgefällt wird, säuert man mit Salpetersäure an und titriert das überschüssige Silber, nach dem Abfiltrieren des Niederschlages, in einem aliquoten Teile mit Rhodanlösung nach Volhard zurück.

8. Nach Richards und Singer³⁾. Das Verfahren beruht darauf, dass beim Verdampfen einer verdünnten Lösung von Cyanwasserstoffsäure und Halogenwasserstoffsäure sich nur die erstere verflüchtigt.

9. Nach E. Rupp⁴⁾. Bei der Behandlung von Cyaniden mit Jodlösung werden diese in alkalischer Flüssigkeit in Cyanate übergeführt.

Qualitativer Nachweis von Halogenwasserstoffsäure in Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure.

Hat man bei der Prüfung auf Cyanide die Berlinerblau-Reaktion erhalten, so verfährt man in folgender Weise weiter:

Ein Teil der vorliegenden, nicht zu konzentrierten Lösung der Säuren oder Salze wird mit halogenfreier Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht und unter Umschwenken so lange mit käuflicher Formaldehyd-lösung versetzt, bis deutlicher Geruch nach diesem vorhanden ist. Durch Hinzufügen von Salpetersäure wird jetzt die Lösung angesäuert. Tritt auf Zusatz von Silbernitratlösung ein weisser, käsiger Niederschlag in, der in Ammoniumhydroxyd löslich ist, so ist Chlorwasserstoffsäure ugegen.

1) Gaz. chim. ital. 18, 244; diese Zeitschrift 29, 345.

2) Chem. Zentralblatt 1901, II, S. 1215.

3) Chem. Zentralblatt 1902, I, S. 949.

4) Archiv d. Pharmazie 243, 458.

Es ist unbedingt erforderlich, die Lösung nach dem Zusatze von Formaldehyd anzusäuern, da alkalische Formaldehydlösung das zugefügte Silbernitrat sofort reduzieren würde.

Quantitative Bestimmung von Halogen neben Cyan.

Den Cyangehalt bestimmt man nach der Liebig'schen Methode¹⁾.

Zur Ermittlung des Halogens wägt man sich in ein Becherglas etwa 0,6 g der Substanz genau ab und löst diese in 100 *ccm* Wasser. Nach dem Zusatze von halogenfreier Kali- oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion fügt man etwa 20—30 Tropfen der käuflichen, zirka 35-prozentigen Formaldehydlösung hinzu. Man lässt die Flüssigkeit einige Minuten stehen, säuert vorsichtig mit Salpetersäure an — erforderlich sind etwa 5 *ccm* der 30-prozentigen Säure — und bestimmt den Halogenehalt nach Volhard²⁾.

Vor dem Zurücktitreren mit Alkalirhodanatlösung ist es nicht erforderlich, den Niederschlag abzufiltrieren, da nur Silbercyanid, nicht Silberchlorid, sich leicht mit dem Rhodansalz umsetzt.

Analytische Belege.

Da das in den Handel gebrachte reine Kaliumcyanid sehr häufig geringe Mengen Chlorid enthält, wie eine der folgenden Analysen zeigt, so wurde eine reine Blausäurelösung in folgender Weise hergestellt:

100 g Ferrocyankalium unterwirft man mit einer Mischung von 70 g konzentrierter Schwefelsäure und 140 g Wasser einer schnellen Destillation im Glyzerinbade und fängt das Destillat in einer Vorlage mit 100 g Wasser auf. (Der Vorstoss des Kühlers taucht etwas in das vorgelegte Wasser ein.) Sobald keine grösseren Mengen von Blausäure mehr übergehen, wenn also die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit nur noch in geringem Maße in das Kühlrohr gesogen wird, unterbricht man die Destillation.

Die so erhaltene Cyanwasserstofflösung ist etwa 13-prozentig.

¹⁾ Annalen der Chemie **77**, 102.

²⁾ Annalen der Chemie **190**, 23.

I.

Es lag vor eine Mischung von 50 *ccm* Cyanwasserstoffsäurelösung mit **0,1663 g** HCN und 10 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ n-Kochsalzlösung = **0,0585 g** NaCl.

Formaldehyd- Methode	Cyan nach Liebig 30,75 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung, entspr. 0,8241 Ag CN = 0,1663 HCN	Chlor: verbraucht 15 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag. Lösung 5 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Rhod. Lösung <hr/> 10 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag. Lösung = 0,0585 g NaCl
Bisherige titrimetr. Methode, vergl. Treadwell, S. 338. IV. Aufl.	Cyan nach Liebig 30,75 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung, entspr. 0,8241 Ag CN = 0,1663 HCN	Chlor: hinzugefügt 75 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ Ag. Lösung und auf 250 <i>ccm</i> auf- gefüllt. Auf 100 <i>ccm</i> Filtrat wurden verbraucht 1,45 <i>ccm</i> Rhod. Lösung; das sind auf 250 <i>ccm</i> 2,5 · 1,45 = 3,62 75 — 61,5 — 3,6 = 9,9 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ Ag. Lös. = 0,0579 NaCl
Gravimetr. Meth. nach Neubauer und Kerner Annalen der Chem. 101, 344 (1857)	Ag CN + Ag Cl = 0,9662 hiervon wurden zur Cl Bestimmung 0,9600 g benutzt 0,9662 — 0,1428 = 0,8234 Ag CN = 0,1652 HCN	—> lieferten 0,1418 g Ag Cl auf 0,9662 demnach 0,1428 Ag Cl = 0,0573 NaCl

II.

Es lag vor eine Mischung von 50 *ccm* Cyanwasserstoffsäurelösung mit **0,1663 g HCN** und 1 *ccm* einer $\frac{1}{10}$ n-Kochsalzlösung = **0,00585 g NaCl**.

Formaldehyd- Methode	Cyan nach Liebig 30,75 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n Ag Lösung, entspr. 0,8241 g Ag CN = 0,1663 g HCN	Chlor: verbraucht 6,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös. 5,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Rhod. Lös. 1,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös. = 0,00585 g NaCl
Bisherige titrim. Methode	Cyan nach Liebig 30,75 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung, entspr. 0,8241 g Ag CN = 0,1663 HCN	Chlor: hinzugefügt 70 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung und auf 250 <i>ccm</i> auf- gefüllt. Auf 100 <i>ccm</i> Filtrat wurden verbraucht 3,0 <i>ccm</i> Rhodan-Lösung, das sind auf 250 <i>ccm</i> 2,5 . 3 = 7,5 <i>ccm</i> 70 — 61,5 — 7,5 = 1 <i>ccm</i> = 0,00585 g NaCl
Gravimetr. Meth. nach Neubauer und Kerner	Ag CN + Ag Cl = 0,8368 g hiervon wurden zur Cl- Bestimmung 0,8146 g benutzt 0,8368 — 0,0138 = 0,8230 g Ag CN = 0,1661 g HCN	—→ lieferten 0,0136 g Ag Cl auf 0,8368 g demnach 0,0138 g Ag Cl = 0,0060 g NaCl

III.

Es lag vor eine Mischung von 50 *ccm* Cyanwasserstoffsäurelösung
= **0,1298 g** HCN und 10 *ccm* einer Kaliumbromidlösung = **0,0595 g** KBr.

Formaldehyd- Methode	Cyan nach Liebig 24,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung, entspr. 0,6432 g AgCN = 0,1298 g HCN	Brom: verbraucht 10 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös 5 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Rhod. Lös. <hr/> 5 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös. = 5 · 0,0119 g KBr = 0,0595 g KBr
Bisherige titrim. Methode	Cyan nach Liebig 24,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung, entspr. 0,6432 g AgCN = 0,1298 g HCN	Brom: hinzugefügt 70 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung und auf 250 <i>ccm</i> aufgefüllt. Auf 100 <i>ccm</i> Filtrat wurden verbraucht 6,8 <i>ccm</i> Rhod. Lösung, das sind auf 250 <i>ccm</i> 2,5 · 6,8 = 17 70 — 48 — 17 = 5 <i>ccm</i> Ag Lös. = 5 · 0,0119 KBr = 0,0595 g KBr
Gravimetr. Meth. nach Neubauer und Kerner	AgCN + AgBr = 0,7354 hiervon wurden zur Br- Bestimmung 0,7264 g benutzt 0,7354 — 0,0929 = 0,6425 g AgCN = 0,1292 g HCN	—> liefert 0,0918 g AgBr. auf 0,7354 g berechnet also 0,0929 g AgBr = 0,0581 g KBr

IV.

Es lag vor eine Mischung von 50 *ccm* Cyanwasserstoffsäurelösung
 = **0,1298 g HCN** und 10 *ccm* einer Kaliumjodidlösung = **0,0614 g KJ**.

Formaldehyd- Methode	Cyan nach Liebig: 24,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös., entspr. 0,6432 Ag CN = 0,1298 HCN	Jod: verbraucht 10 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung <u>6,3 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Rhod. Lös.</u> 3,7 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös. 3,7 · 0,0166 = 0,06142 = 0,0614 g KJ
Bisherige titrim. Methode	Cyan nach Liebig: 24,0 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös., entspr. 0,6432 g Ag CN = 0,1298 g HCN	Jod: hinzugefügt 70 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös. unter Umschütteln in eine Stöpselflasche und aufgefüllt auf 250 <i>ccm</i> . Auf 100 <i>ccm</i> Filtrat wurden verbraucht 7,35 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n. Rhod. Lösung das sind auf 250 <i>ccm</i> = 2,5 · 7,35 = 18,4 <i>ccm</i> 70 — 48 — 18,4 = 3,6 <i>ccm</i> 3,6 · 0,0166 = 0,0598 g KJ
Gravimetr. Meth. nach Neubauer und Kerner	Ag CN + Ag J = 0,7616 g hiervon wurden zur Jod- bestimmung 0,7132 g benutzt 0,7616 — 0,1202 = 0,6414 g Ag CN = 0,1291 g HCN	—→ lieferten 0,0128 g Ag Cl = 0,0213 g Ag J + 0,0914 g Ag J <u>0,1127 g Ag J</u> auf 0,7616 g also 0,1202 g Ag J = 0,0593 g KJ

Analyse
des reinen Kaliumcyanids »Kahlbaum«.¹⁾

Form- aldehyd- Methode	<p>0,4266 g Substanz ergaben für Cyan nach Liebig</p> <p>32,1 ccm $\frac{1}{10}$ n AgNO₃-Lösung</p> <p>$0,4266 : 32,1 \cdot 0,005202 = 100 : x$</p> <p style="text-align: right;">$x = 39,26 \%$ CN</p> <p>0,8058 g Substanz wurden nach dem Hinzufügen von Form- aldehyd und Salpetersäure mit</p> <p>4,55 ccm $\frac{1}{10}$ n. Ag Lös. versetzt und mit 3,55 ccm $\frac{1}{10}$ n. Rhod. Lös. zurücktitriert verbraucht also 1,00 ccm $\frac{1}{10}$ n. Ag Lösung</p> <p>$0,8058 : 0,003545 = 100 : y$ $y = 0,440 \%$ Cl</p>
Bisherige titi- metrische Methode	<p>0,5004 g Substanz ergaben für Cyan nach Liebig</p> <p>37,65 ccm Ag Lösung</p> <p>$0,5004 : 37,65 \cdot 0,005202 = 100 : x$</p> <p style="text-align: right;">$x = 39,15 \%$ CN</p> <p>Im ganzen wurden 81 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO₃-Lösung hinzu- gefügt und nach dem Ansäuern mit HNO₃ auf 250 ccm auf- gefüllt. Auf 150 ccm Filtrat wurden verbraucht 3,05 ccm Rhodan- lösung, für 250 ccm demnach $\frac{5}{3} \cdot 3,05 = 5,08$ ccm</p> <p>$81 - 75,3 - 5,08 = 0,62$ ccm</p> <p>$0,5004 : 0,62 \cdot 0,003545 = 100 : y$ $y = 0,439 \%$ Cl</p>

Das Salz enthält also demnach 98,1 % Kaliumcyanid und 0,92 % Kaliumchlorid.

¹⁾ Das Präparat stammt aus dem Jahre 1910 und wurde ohne den so-
genannten Garantieschein geliefert.