

319. E. A. Schneider: Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanats im Cyankali.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Bis jetzt ist keine Methode bekannt gewesen, um kleine Mengen Kaliumcyanat im Cyankali rasch und mit Sicherheit zu erkennen. Gelegentlich einiger Versuche über das Verhalten von Cyankalilösungen gegenüber Sauerstoff stellte sich die Notwendigkeit ein, eine derartige Reaction aufzufinden.

In einer Abhandlung »Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs« beschreibt Blomstrand¹⁾ das Kobaltsalz der Cyansäure, $\text{Co}(\text{CNO})_2 + 2 \text{KCNO}$, folgendermaassen:

»Vermischt man Lösungen von cyansaurem Kali mit essigsauerm Kobaltoxydul, so wird die Flüssigkeit intensiv blau und scheidet allmählich grosse, dunkel lasurblaue quadratische Krystalle des gesuchten Salzes ab, gewöhnlich tafelförmige, seltener spitze Pyramiden.

Es lag auf der Hand, diese, in der That intensiv lasurblaue Färbung zur Erkennung der Cyansäure zu benutzen, und vor Allem eine Trennungsmethode für Cyansäure und Cyanwasserstoff auf der verschiedenen Löslichkeit des Kobaltcyanürs und Kobaltcyanats zu gründen. Man fand jedoch, dass sich einerseits Kobaltcyanür in schwer filtrirbarer Form abscheidet, andererseits dass die Cyansäure-reaction im Filtrate häufig undeutlich wird. Ferner wurde beobachtet, dass die lasurblaue Färbung der Lösung bei Verdünnung mit Wasser gänzlich verschwindet, beim Zusatz von Alkohol dagegen in markanter Weise hervortritt. Ausserdem konnte bemerkt werden, dass die Reaction empfindlicher ausfällt, wenn Kobaltacetat statt Kobaltnitrat angewandt wird.

Mit Kobaltnitrat lässt sich nicht weniger als 1 g Kaliumcyanat in 100 ccm wässriger Lösung nachweisen, mit Kobaltacetat dagegen ist die blaue Färbung noch in 0.5 procentiger Lösung, namentlich in grösserer Flüssigkeitsschicht sichtbar.

Bei Anwendung von 90—95 procentigem Alkohol als Lösungsmittel kann man noch 0.0033 g Kaliumcyanat in 100 ccm mit Kobaltacetat nachweisen.

Die Kobaltreaction auf Cyansäure wird durch die Gegenwart nur kleiner Mengen Kaliumcyanids beeinträchtigt. Aus diesem Grunde ist es nicht thunlich, sich nur mit einer vorläufigen annähernden Trennung des Cyanats von Cyanid mittelst Alkohol zu begnügen. Das Kaliumcyanid, welches in der alkoholischen Lösung verbleibt, ist genügend, um die Kobaltreaction unkenntlich zu machen.

Man verfährt deshalb am besten folgendermaassen: Durch die zu prüfende Flüssigkeit, welche so concentrirt als nur thunlich ange-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 206.

wandt werden soll, wird ein rascher Kohlensäurestrom bis zur völligen Zersetzung des Cyanids und Austreibung aller Blausäure geleitet. Zehnkugelhöhen leisten hierbei gute Dienste.

Die Zersetzung von 3 g Kaliumcyanid in 10procentiger Lösung geschieht beispielsweise innerhalb 45 Minuten.

Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Alkohol versetzt, um das Kaliumcarbonat anzufällen. Das alkoholische Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure mit Kobaltacetat geprüft.

Kommt es darauf an, grössere Mengen, etwa 20 g Kaliumcyanid in Arbeit zu nehmen, so wird dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst. Man fällt zuerst den grössten Theil des Cyanids mit Alkohol aus, leitet durch das alkoholische Filtrat Kohlensäure, um das noch darin enthaltene Cyankali zu zersetzen, filtrirt vom Kaliumcarbonat ab und verjagt aus dem alkoholischen Filtrat die Cyanwasserstoffsäure durch Einleiten eines raschen Stromes Kohlensäure, wobei auf dem Wasserbade erwärmt werden kann, um den Vorgang zu beschleunigen. Auf Zusatz von mehr absolutem Alkohol fällt eine neue Menge Kaliumcarbonat aus und nun kann das Filtrat mit Kobaltacetat geprüft werden.

Bei Anwendung dieser Methoden gelang es von 1 bis 0.35 Theile Kaliumcyanat in 100 Th. Kaliumcyanid nachzuweisen.

Es ist leicht einzusehen, dass die Empfindlichkeit der Reaction von dem Volumen der wässrigen Lösung, welche im Anfang zur Prüfung vorliegt, abhängt. Je concentrirter die wässrige Lösung war, desto concentrirter fällt die alkoholische Lösung des Cyanats aus und desto schärfer tritt die Kobaltreaction auf.

Am sichersten gelingt die Prüfung auf Cyansäure, wenn jedes Erhitzen, namentlich der wässrigen Lösungen vermieden wird. Alkoholische Lösungen des Kaliumcyanats sind beim Erwärmen stabiler als wässrige. Hier mag bemerkt werden, dass die gewöhnliche Vorstellung von der Unbeständigkeit der Kaliumcyanatlösungen einigermaassen übertrieben ist, wie folgender Versuch lehrt: 50 ccm einer einprocentigen Kaliumcyanatlösung wurden eine Stunde lang am Rückflusskühler zum lebhaften Kochen erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit roch die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak, zeigte aber noch immer in ganz ausgesprochener Weise die Kobaltreaction.

Es ist möglich, dass mit Hülfe dieser Reaction entschieden werden kann, ob durch Behandlung von oxysulfocarbaminsaurem Ammonium mit Quecksilberoxyd das Ammoniumsalz der Cyansäure oder der Isocyansäure erhalten wird. Fleischer¹⁾, der Versuche in dieser Richtung anstellte, berücksichtigte nur die Blei- und Silbersalze.

Zürich, Chem.-Techn. Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 9, 436.