

Dieses spaltet beim Kochen mit Natronlauge Bromwasserstoff ab; das erhaltene Product ist jedoch nicht einheitlich, und es gelang bis jetzt noch nicht, das erwartete Dihydrobenzoparathiazin daraus zu isoliren.

Die Versuche werden von Hrn. cand. chem. Graff fortgesetzt, und ich hoffe, bald weitere Resultate mittheilen zu können.

110. Wilhelm Kerp: Ueber eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

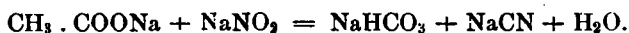
(Eingegangen am 12. März.)

Die sogleich zu beschreibende Umwandlung von Kaliumnitrit in Cyankalium ist bei Gelegenheit einer Trennung von Cobalt und Nickel (vermittelt Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung) zufällig beobachtet worden. Das mit Natronlauge übersättigte Filtrat vom Cobaltkaliumnitrit sollte, um die ausgeschiedenen Flocken des Nickelhydroxyds besser abfiltriren zu können, über freier Flamme aufgekocht werden, wurde aber vergessen. Man erinnerte sich der Schale sammt ihres Inhaltes erst wieder, als derselbe gerade zur Trockne gekommen war. In demselben Augenblick, als die Schale vom Feuer genommen wurde, erfolgte ein lebhaftes Aufglimmen der trocknen, weissen Salzmasse, und diese verwandelte sich in eine poröse, durch ausgeschiedene Kohle grau gefärbte Substanz, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure unter Aufbrausen, neben Kohlendioxyd, Ströme von Blausäure entliess. Als darauf eine kleine Menge eines molekularen Gemisches von geschmolzenem Natriumacetat und geschmolzenem Natriumnitrit im Probirrohr erhitzt wurde, schmolz das Gemenge zunächst, explodirte dann aber mit grosser Heftigkeit, so dass das Probirrohr regelmässig zertrümmert wurde, und wandelte sich in eine weisse Schmelze um, welche aus Natriumcarbonat und Cyannatrium bestand, während Wasser und Blausäure entwichen. Somit war die Entstehung der Blausäure bei dem ursprünglichen, zufälligen Versuch vollständig klar, und man erhielt auch die Erscheinungen desselben, als man das gepulverte Reaktionsgemisch, um die Einwirkung besser verfolgen zu können, mit geschmolzener und fein gepulverter Soda innig vermengte. Ein Gemenge von 3 g des Gemisches mit 2 g Soda verpufft noch ziemlich lebhaft. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil des Gemisches mit 1 Theil Soda im Metallbad, so beginnt das Salzgemenge bei 300° zu erweichen und sich aufzublähen, entlässt bei 375° Wasser und freie Blausäure unter Aufzischen und erstarrt zu einer porösen Masse von kohlensaurem Salz und Cyannatrium. Ebenso ruhig vollzieht sich die Reaction, wenn man selbst grössere

Mengen des Gemisches, z. B. 22 g — also 12 g Natriumacetat und 10 g Natriumnitrit — mit 22 g Soda im Porzellantiegel über freier Flamme erhitzt. Das Salzgemenge erweicht und erglüht, sobald die Reactionstemperatur erreicht ist, unter lebhaftem Aufglimmen, jedoch ohne Explosion oder Spritzen, während Wasser und merkliche Mengen von Blausäure entweichen. Die poröse, bröckliche Masse des Reactionproductes ist durch ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbt. Durch Kochen mit 70-procentigem Alkohol lässt sich demselben das entstandene Cyannatrium entziehen und nach nochmaligem Umkrystallisiren beim Erkalten der wässrig-alkoholischen Lösung in den von Joannis¹⁾ beschriebenen Tafeln gewinnen.

Beim Verschmelzen von Natriumacetat mit Kaliumnitrit entsteht unter den gleichen Erscheinungen Cyankalium.

Die beschriebene Reaction lässt sich durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:



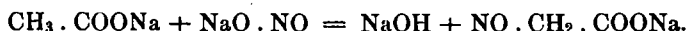
Einige Ausbeutebestimmungen, welche gemacht wurden, indem das Cyannatrium als Cyansilber gefällt und gewogen wurde, zeigten jedoch, dass die Ausbeute an Cyannatrium von der Art des Erhitzens abhängig ist und in keinem Falle mehr als 25 pCt. der nach dieser Gleichung berechneten Menge beträgt. In der That entweichen bei der Reaction ganz beträchtliche Mengen freier Blausäure.

Ein molekulares Gemisch von Natriumformiat und Natriumnitrit explodirt erst nach längerem Erhitzen der Schmelze. Das feste Reactionproduct besteht lediglich aus Natriumcarbonat. Propionsaures Natrium verpufft mit Natriumnitrit heftig. Auch hier kann man durch Zusatz von Soda die Reaction mässigen und in der Schmelze geringe Menge von Cyannatrium nachweisen. Ein molekulares Gemisch von neutralem weinsauren Natrium und Natriumnitrit brennt beim Erhitzen lebhaft ab, dabei zu einer porösen Kohle aufquellend. Es entweichen Wasser, Blausäure und Ammoniak, und im Rückstand ist Cyannatrium in beträchtlichen Mengen vorhanden.

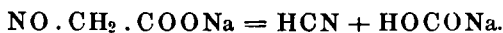
Dass Natriumacetat, mit Salpeter verschmolzen, äusserst heftig explodirt, ist bekannt. Bei einigen Versuchen zeigte es sich, dass, selbst wenn man mit der gleichen Menge Soda vermischt, die Reaction noch so heftig ist, dass die Masse aus dem Tiegel geschleudert wird. Erst wenn man die Menge der Soda verdoppelt, glimmt das Gemisch beim Erhitzen lebhaft, aber ohne zu spritzen, ab. Das Reactionproduct besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Salz. Daneben lassen sich jedoch geringe Mengen Cyannatrium und grössere Mengen von Natriumcyanat nachweisen. Auch beim Verschmelzen von Weinstein mit Salpeter

¹⁾ Ann. chim. [5] 26, 484.

entsteht leicht etwas Cyankalium. So wurde bekanntlich früher die reine Pottasche dargestellt, und auf ein solches Präparat bezieht sich offenbar die noch in die neueste Ausgabe des Deutschen Arzneibuches übernommene Prüfungsvorschrift, dass nämlich reines Kaliumcarbonat bei der Behandlung mit Ferro- und Ferri-Salz die Berlinerblau-Reaction nicht zeigen dürfe. Ueberhaupt ist es ja eine häufige Erscheinung, dass bei der Oxydation organischer Substanzen mit Salpetersäure Blausäure auftritt, so unter anderem bei der Oxydation von Chinon, bei der Reinigung des Fenchons u. s. f. Nach den geschilderten Versuchen dürfte es aber einem Zweifel kaum noch unterliegen, dass in allen diesen Fällen die Blausäure ihre Entstehung nicht unmittelbar der Salpetersäure, sondern der bei der Reaction gebildeten salpetrigen Säure verdankt. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man die Mengen von Cyannatrium vergleicht, welche beim Verschmelzen von Natriumacetat und Dinatriumtartrat mit Natriumnitrit bez. Nitrat erhalten werden. Aber abgesehen hiervon scheint der vorgetragene Fall der Bildung von Cyannatrium aus Natriumacetat und Natriumnitrit noch aus dem Grunde einiges Interesse zu verdienen, als er einen möglichst einfachen Fall darstellt, welcher sich durch einige einfache Gleichungen interpretiren lässt. Man wird nämlich mit der Annahme nicht fehl gehen, dass in der ersten Phase der Reaction neben Aetznatron nitrosoessigsäures Natrium entsteht:



Dieses Salz zerfällt dann glatt in freie Blausäure und in Natriumbicarbonat:



Die Blausäure vereinigt sich nun nur zum Theil mit dem Natriumhydroxyd zu Cyannatrium; der grössere Theil derselben entweicht vielmehr mit dem gebildeten Wasser in die Luft, während der Rest des Aetznatrons mit dem Bicarbonat Soda bildet. Das schliessliche feste Reactionsproduct besteht sonach aus Natriumcarbonat und Cyannatrium.

Göttingen, im Februar 1897.