ARCHIV DER PHARMACIE.

CLI. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Notizen über Cyanide;

von

Professor Dr. O. B. Kühn.

Dem nicht unbedeutenden Mangel an genaueren Kenntnissen vom chemischen Verhalten der Cyanide helfen nach und nach auch geringfügige Beobachtungen ab, wenn sie nur vorurtheilsfrei angestellt und so oft wiederholt sind, dass an ihrer Sicherheit nicht zu zweifeln ist. Das letzte geringe Verdienst beanspruchen die folgenden Mittheilungen.

Kalifreies Cyanblau (Berlinerblau) mit Cyankalium (auf die gewöhnliche Weise aus gelbem Blutlaugensalz dargestellt) in Auflösung einige Zeit lang stark geschüttelt und nicht über 30⁰ digerirt, gab beim Filtriren eine ziemlich intensiv gelb oder wenig grünlich gefärbte Flüssigkeit, welche mit Eisen-Mono- und -Sesquichlorid fast gleich stark blau sich färbte; das Ungelöste hatte eine so dunkle Farbe, dass es nicht möglich war zu bestimmen, ob sie blau oder braun sei. Etwas stärker erhitzt, trat der Geruch nach Cyanwasserstoff schwach auf, der Rückstand ward kaffeebraun, und der Niederschlag mit Eisen-Monochlorid viel heller, als der mit Sesquichlorid. Nach viertelstündigem Kochen war das Unlösliche roth-

braun, und der Niederschlag mit Eisen-Monochlorid im ersten Momente weiss; also findet sich in der Flüssigkeit nur Mono-Cyaneisenkalium vor, ohne jede Spur von Sesqui-Cyaneisenkalium. Ist der braune Rückstand hinreichend ausgesüsst, was nicht leicht ist, so erhält man mit Salzsäure in der Regel eine gelbe, nur manchmal eine durch suspendirtes Cyanblau etwas grünlich scheinende Flüssigkeit, in welcher beide Eisenoxyde sich nachweisen lassen.

Nach der nächsten Ursache suchend, warum das beim directen Entgegenführen von Sesqui-Cyaneisen und Kaliumcyanid erzeugte rothe Blutlaugensalz beim Kochen wieder verschwinde, kam Verf. auf den Gedanken, zu versuchen, wie reines Sesqui-Cyaneisenkalium in Auflösung gegen Cyankalium sich verhalte. In der Kälte bleibt die Flüssigkeit einige Zeit lang unverändert, beim Erhitzen jedoch und noch ehe dieselbe ins Kochen kam, färbte sie sich rasch hellgelb, unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, und es war das ganze Salz in Mono-Cyaneisenkalium zurückgeführt.

Da das angewandte Cyankalium unrein war, so konnte die Reaction vielleicht von den fremden Körpern herrühren, obgleich die Entwicklung von Cyanwasserstoff sehr bestimmt auf das Cyankalium hinzuweisen schien. Dem ungeachtet ward untersucht, wie kohlen-saures Kali, was doch leicht im gewöhnlichen Cyankalium vorkommen kann, besonders in der Wärme reagirt: es bleibt lange Zeit wirkungslos; über zwei Stunden ward jedoch der Versuch nicht fortgesetzt.

Ferner konnte das aus dem cyansauren Kali im gewöhnlichen Cyankalium bei längerem Erhitzen entstehende kohlen-saure Ammoniak die Reduction des rothen Blutlaugensalzes bewirken, was um so eher zu vermuthen war, als reines Ammoniak ziemlich rasch die Reduction herbeiführt. Dies findet jedoch wenigstens in derselben Zeit, in welcher reines Ammoniak wirkt, ja in welcher auch kohlen-saures Kali unthätig bleibt, nicht statt.

Um endlich auch das cyansaure Kali wo möglich auszuschliessen, ward nun Blausäure und Kali angewandt. Blausäure, auch starke (bis 40 $\frac{0}{10}$), blieb für sich ohne Wirkung auf rothes Blutlaugensalz; so wie aber eine kleine, zur Uebersättigung der Blausäure lange nicht hinreichende Menge von Aetzkali zugefügt wurde, fing alsbald in Siedhitze die Reduction zu gelbem Blutlaugensalz an und war bald auch vollendet.

Da das rothe Blutlaugensalz vom gelben, wie die rohen Formeln es zeigen ($3\text{ K} + 2\text{ Fe} + 6\text{ Cy}$ und $4\text{ K} + 2\text{ Fe} + 6\text{ Cy}$), durch ein Minus von Kalium unterschieden ist, so sollte man meinen, es könne auch durch andere Kaliumverbindungen dieses Minus ersetzt werden. Dies ist anscheinend auch der Fall, wie durch Jodkalium, Schwefelkalium und selbst durch Aetzkali. Letzteres wirkt jedoch viel langsamer als Cyankalium; es dauert viel länger als bei Anwendung von Cyankalium, ehe die letzte Reaction des rothen Blutlaugensalzes verschwindet. Die Ausscheidung von Eisenoxyd, welche hierbei statt findet, wie schon Boudault angegeben hat, beweist, dass die Reduction des rothen Blutlaugensalzes hier zum Theil wenigstens anders zu erklären sei, als durch blosses Eintreten von Kalium.

Bei Einwirkung von Jodkalium auf Sesqui-Cyaneisenkalium scheiden sich weissliche Flocken aus, deren Natur bis jetzt nicht untersucht worden ist. Schwefelkalium scheint der Folge mehrerer Erscheinungen nach mehrere verschiedene Perioden der Einwirkung durchzugehen; auch diese Vorgänge sind noch genauer zu studiren.

Ueber diese Thatsachen ist es gerathen, für jetzt eine theoretische Erörterung zu unterlassen, da, wie leicht zu übersehen ist, ein Punct noch im Dunkeln liegt, dessen Aufhellung wo möglich die Zeit erst bringen wird. Lieber mögen einige Beobachtungen, das rothe Blutlaugensalz betreffend, hier folgen, welche sich ungezwungen an die vorigen anschliessen. Sie betreffen die Darstellung,

aber noch viel mehr die Zersetzung des genannten Salzes.

Es ist neuerdings empfohlen worden, zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes das gelbe in wässriger Auflösung mit Bleioxyd und Aetzkali zu behandeln; es soll so jenes Salz ohne alle Nebenproducte leicht und sicher entstehen. Gegen diese Darstellung schienen sich mehrere Bedenken zu erheben. Schon das besprochene Verhalten von Aetzkali gegen rothes Blutlaugensalz musste bedenklich machen. Dann aber hat schon Boudault angegeben, dass eine Auflösung von Bleimonoxyd in Aetzkali mit einer Sesqui-Cyaneisenkalium-Lösung erhitzt, alsbald Mono-Cyaneisenkalium bilde, und Bleibioxyd, welches letztere krystallinisch niederfalle. Dies hat seine völlige Richtigkeit: der Versuch ist ganz ergötzlich durch die Ausscheidung glänzender Flimmern. In gleicher Weise wirkt Manganmonoxydhydrat, was schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, mit Auflösung von rothem Blutlaugensalz stark geschüttelt, dieses zu Sesqui- oder Bioxyd oxydirt, unter Bildung von gelbem Blutlaugensalz. Natürlich war vorauszusehen, dass Eisenmonoxydhydrat gleich sich verhalten werde. Auch vom Kobaltmonoxydhydrate liess sich mit einiger Bestimmtheit das Nämliche erwarten: der blaue Niederschlag aus Chlorkobalt-Auflösung durch Aetzkali wird mit einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz augenblicklich schwarz und nach kurzer Digestion ist bei gehöriger Proportion der beiden reagirenden Körper alles rothe Blutlaugensalz verschwunden. Nickelmonoxydhydrat ist anscheinend ohne Wirkung. Zinnmonoxydhydrat wirkt auch hier reducierend. Wie das Kupfersemioxyd (was für Sauerstoffverbindungen auch als Reductionsmittel betrachtet werden kann) mit rothem Blutlaugensalze sich verhalte, hat Verf. schon vor längerer Zeit in einem Programm besprochen, jedoch nur in der Hinsicht, ob Kupfer in Auflösung übergehe und dadurch im Allgemeinen das Cyansalz zersetze. Damals hat Verf. nur das wasserfreie Kupfersemioxyd in

Anwendung gebracht und gefunden, dass dasselbe sehr langsam wirke. Viel energischer wirkt frisch niedergeschlagenes, also das, was man gewöhnlich Hydrat nennt; dasselbe, kann man sagen, wirkt kaum eigentlich reducirend, sondern vielmehr dadurch, dass es sehr leicht Semicyanid bildet, und dies sogar auf Kosten des Eisencyanids, was sich in Oxyd umwandelt; ausserdem scheidet das Kupfersemicyanid durch seine stärkere Anziehung zum Cyankalium das Eisencyanid von diesem ab und verbindet sich wahrscheinlich mit letzterem, wenigstens zum Theil. Hier ist also der Erfolg des Versuchs sehr complicirt und daher nur schwierig deutlich zu erkennen. Aehnliches Verhalten zeigt Quecksilbersemioxyd.

Aber gehen wir auf die Wirkung des Bleimonoxyds auf Sesqui-Cyaneisenkalium zurück! Dass das genannte Salz, wie angegeben, Bleibioxyd aus Monoxyd entstehen lässt, ist noch kein Beweis, dass nicht Bleibioxyd aus gelbem Blutlaugensalz rothes erzeugen könne; es giebt ja dergleichen Paradoxien anderwärts, wie z. B. die Zersetzung des Wassers durch Eisen und der Eisenoxyde durch Wasserstoff u. a. m. Es ward daher der angegebene Versuch ohne Weiteres wiederholt. Eine gesättigte Auflösung von gelbem Blutlaugensalz ward mit Bleibioxyd etwa 30 Stunden lang gekocht; es hatte sich viel von einem weissen Körper an das Gefäss angesetzt, offenbar Bleimonoxydhydrat oder kohlensaures Salz, die Flüssigkeit hatte eine schwache alkalische Reaction angenommen; mit Eisenmonochlorid entstand eine sehr lichtblaue Färbung, also war eine geringe Menge Sesqui-Cyaneisenkalium gebildet. Nun ward eine gleiche Auflösung von gelbem Blutlaugensalz mit Bleibioxyd einer Temperatur von höchstens 60° unter öfterem Umschütteln ausgesetzt. Nach 24 Stunden war die Bildung von rothem Blutlaugensalz nicht viel weiter vorgerückt, als wie beim Sieden. Beim Abkühlen schossen eine Menge Krystalle des gewöhnlichen Blutlaugensalzes an. Eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz mit Bleihyperoxyd, unter Zusatz von

Aetzkali gekocht, verhielt sich fast nicht anders als ohne Aetzkali, nur enthielt die Flüssigkeit sehr viel Bleimonoxyd. In Temperaturen bis höchstens 60° 48 Stunden lang erhalten, war allerdings etwas mehr rothes Blutlaugensalz entstanden, aber noch lange nicht alles Monocyaneisenkalium in jenes umgewandelt. Die dem Kochen unterworfen gewesenen beiderlei Flüssigkeiten so weit mit Wasser vermischt, dass ein Ausrystallisiren nicht stattfinden konnte, waren bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang stehen geblieben und während dieser Zeit öfters stark umgeschüttelt worden; weder die Färbungen noch die Reactionen mit Eisen-Auflösungen waren gegen vorher stärker geworden. Es kann also die Methode, das gelbe Blutlaugensalz durch Behandlung mit Bleibioxyd in rothes umzuwandeln, nicht empfohlen werden; sie gelingt nur unter bestimmten, noch zu ermittelnden Umständen vollständig.

Das Gleiche gilt von der Methode der Darstellung des Sesqui-Cyaneisenkaliums mittelst Manganbioxyds.

Wie sich gewöhnliches Cyankalium in Auflösung mit Oxyden, Chloriden, Bromiden und Jodiden verhält, ist fürs Erste hinreichend untersucht; nicht, wie sich Sulphide gegen dasselbe verhalten. Hier folgen einige Versuche darüber.

Gewöhnliches Cyankalium wird durch Silbersulphid sehr leicht und rasch zersetzt. Kocht man letzteres mit einer Auflösung von Cyankalium, so zeigt sich sehr bald Silber in Auflösung, also hat sich Cyansilberkalium gebildet, und zwar neben Schwefelcyankalium: $3 \text{ K Cy} + 2 \text{ AgS} \rightarrow \text{KS CyS} + 2 (\text{K Cy}, \text{AgCy})$. Schwefelkalium ist durch eine kalische Auflösung von Bleioxyd nur in einer ganz geringen Spur nachzuweisen. Die leichte Bildung von Schwefelcyankalium ist deshalb auffällig, weil das nämliche Schwefelsalz durchaus nicht zu entdecken ist bei der allerdings nur schwachen Einwir-

kung des Schwefelsilbers auf Mono Cyaneisenkalium, ob man es gleich sehr bestimmt erwarten konnte; denn wenn hier Silbercyanid zuerst unter Bildung von Eisensulphid entsteht, so bleibt die eine Hälfte von Kaliumcyanid aus dem Blutlaugensalz frei, welche nun wie oben auf noch unverändertes Schwefelsilber wirken müsste.

Frisch gefälltes Quecksilbersulphid lässt sich lange Zeit mit einer Auflösung von Cyankalium kochen, ohne dass eine bedeutende Einwirkung von beiderlei Körpern auf einander vor sich ginge; es zeigen sich nur sehr unbeträchtliche Mengen von Quecksilber in der Abkochung.

In ganz gleicher Weise wie das Schwefelquecksilber verhält sich Schwefelblei.

Kupfersemisulphid giebt mit Cyankalium-Auflösung sehr schnell eine gelbe, später farblose Flüssigkeit, welche mit Salzsäure versetzt, unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, eine stark braune Fällung erzeugt; mit Eisensesquichlorid entsteht darin sogleich ein schwarzer Niederschlag, zu keiner Zeit aber eine rothe oder röthliche Färbung. Die Abwesenheit von Schwefelcyankalium liess sich auf folgende Weise noch bestimmter nachweisen, dass die Flüssigkeit mit einer kalischen Auflösung von Bleioxyd vom Schwefelkalium befreit und nach vorsichtiger Neutralisation durch Chlorwasserstoff mit Eisensesquichlorid geprüft ward; auch hier entstand nicht die geringste rothe oder röthliche Färbung. Also hat sich durch Austausch der Bestandtheile Kupfersemicyanid und Schwefelkalium gebildet, das erste ist aber durch unverändert gebliebenes Cyankalium in Auflösung versetzt worden; durch Salzsäure wird das Schwefelkalium zwar zersetzt, aber der sonst frei werdende Schwefelwasserstoff durch das zu gleicher Zeit zur Ausscheidung kommende Kupfersemicyanid wieder zersetzt; daher ist hauptsächlich nur Entwicklung von Cyanwasserstoff zu bemerken.

Kupfermonosulphid verhält sich gerade so wie das Semisulphid; es scheint jedoch, als wenn sich eine Spur Schwefelcyankalium bildete.

Schwefelzink liefert mit Cyankalium eine zinkhaltende Flüssigkeit und Schwefelkalium. Letzteres ward durch eine kalische Auflösung von Bleioxyd nachgewiesen. Nachträglich sei hier noch bemerkt, dass auf eine solche Auflösung weder Cyankalium von der gewöhnlichen Beschaffenheit, noch auch gutes Schwefelcyankalium sichtbar einwirkt. Schwefelcyankalium hatte sich bei Einwirkung von Schwefelzink nicht gebildet.

Schwefelcadmium liefert mit Cyankaliumlösung gekocht, eine Flüssigkeit, welche sich mit kalischer Auflösung von Bleioxyd ein klein wenig bräunlich färbt, aber mit Chlorwasserstoff angesäuert durch Schwefelwasserstoff auch bei langem Stehen sich nicht verändert.

Abweichend von dem Verhalten dieser Sulphide, welche mit Cyankalium entweder sich nicht verändern, oder nur Kaliumsulphid neben Metallecyanid, oder Schwefelcyankalium und Cyanid liefern, bildet Palladiumsulphid beides, Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Die Auflösung von Cyankalium färbt sich mit reinem, frisch gefälltem Palladiumsulphid schon in der Kälte braun, wobei sich ein äusserst übler Geruch entwickelt, etwa wie wenn man Schwefelarsen (AsS^3 oder AsS^5) mit Aetzkali kocht. Der nämliche Geruch war auch bei der Behandlung der andern Sulphide zu bemerken. Die Flüssigkeit hat nach dem Aufkochen und Filtriren eine gelbbraune Farbe, so dass man sie für eine Platin-Auflösung hätte halten können. In dieser Flüssigkeit erzeugte Salzsäure einen (nicht dunkel-) braunen Niederschlag, kalische Auflösung von Bleioxyd einen starken schwarzen Niederschlag, nach dessen Entfernung Eisensesquichlorid blutrothe Färbung hervorbrachte.

Aehnlich verhielt sich Platinbisulphid. Frisch dargestellt, getrocknet und durch besondere Analyse als rein befunden, noch ohne Gehalt von Schwefelsäure, löst sich dasselbe mit Leichtigkeit in warmer Auflösung von Cyankalium zu einer anscheinend klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die sich beim Erkalten etwas trübte. Auf Zusatz von star-

kem Weingeist entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach hinreichendem Auswaschen mit Weingeist sich in Wasser nicht vollständig löste; der Rückstand gab beim Glühen hauptsächlich Platin; der wässrige Auszug von brauner Farbe enthält auch Platin und giebt mit Eisensesquichlorid nur braune Fällung, ohne jede rothe oder röthliche Färbung; kalische Bleisolution liefert einen ähnlichen braunen Niederschlag wie die Eisen-Auflösung. Die spirituöse Flüssigkeit, fast farblos, liefert mit Eisensesquichlorid und kalischer Bleisolution dunkelbraune Niederschläge; erstere wird beim Stehen gelbbraun. Schwefelcyanid wird nicht angezeigt.

Die ursprüngliche dunkelbraune Flüssigkeit ward nun gekocht: es entwickelte sich Schwefelwasserstoff-Ammoniak, das Ammoniak war schon durch den Geruch deutlich wahrnehmbar, dessen Verbindung mit Schwefelwasserstoff aber durch Schwärzung eines mit Eisensesquichlorid angefeuchteten Papiers. Die Flüssigkeit ist nach längerem Kochen fast entfärbt, und am Boden hat sich ein schwarzgraues Pulver, metallisches Platin, angesammelt. Die filtrirte, sehr blassgelb gefärbte Flüssigkeit giebt mit Salzsäure wenig Schwefelwasserstoff, mehr Cyanwasserstoff aus, und einen braunen Niederschlag; mit Eisensesquichlorid färbt sie sich licht blutroth; mit kalischer Bleilösung entsteht eine starke schwarze Fällung, mit Weingeist von 90 Proc. eine starke Trübung und nach einiger Zeit Absatz einer öligen Flüssigkeit, fast die Hälfte der angewandten Probe betragend, worin fast kein Platin nachweisbar und hauptsächlich kohlenaures Natron enthalten ist. Die spirituöse Flüssigkeit reagirte alkalisch und färbte sich, mit Salzsäure so genau als möglich neutralisirt, mit Eisensesquichlorid blutroth.