

V.

Analytische Versuche über die Cyanäure;

v o n

F. WÖHLER, M. Dr.

In einer früheren Arbeit über die Cyanäure *) habe ich zwar schon die quantitative Zusammensetzung derselben angegeben, aber sie war größtentheils berechnet, und nur durch wenige approximative Versuche unterstützt. Obgleich wegen der Richtigkeit dieser Angabe kein Zweifel mehr obwalten konnte, da besonders die Zeretzungs-Erscheinungen der Salze vollkommen damit übereinstimmten, so glaubte ich doch noch einige genauere Versuche anstellen zu müssen, damit sich eine bessere Uebereinstimmung in dem Resultate dieser mit dem der Berechnung nachweise.

Analyse des cyanäuren Kali's.

Ich fand später, daß man sich dieses Salz am leichtesten und in der größten Menge dadurch verschaffen kann, wenn man ein sehr fein gepulvertes Gemenge von etwa gleichen Theilen von Wasser befreiten Cyaneisenkalium's und Mangansuperoxyd schwach glüht. Braucht man starke Rothglühhitze, so erhält man weniger Salz, weil sich dann das entstandene Manganoxyd auf Kosten des gebildeten Salzes in Oxydul zu verwandeln scheint. Man kocht die Masse mit Wein-

*) Gilb. Ann. LXXIII. 199.

geist von etwa 86° aus, woraus dann das Salz beim Erkalten in kleinen Blättchen anschießt, ähnlich dem chlorfauren Kali. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unauflöslich.

Kalium löst sich in schmelzendem cyanfauren Kali ganz ruhig auf. Die erstarrte Masse besteht aus Cyankalium und reinem Kali. Ihre Auflösung schmeckt und riecht nach Blaufäure, und giebt mit Eisen Berlinerblau.

Zur quantitativen Bestimmung seiner Zusammensetzung brachte ich cyanfaures Kali in eine Kugel, die in der Mitte eines Stückes Barometer-Röhre ausgeblasen war, und schmelzte es darin. Es wog hierauf 0,429 Grm. Es wurde nun hydrochlorfaures Gas darüber geleitet, das zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre gestrichen war. Als die Kugel mit der Spirituslampe erhitzt wurde, sublimirte eine so große Menge Salmiaks, daß sie fast die Mündung der Röhre verstopfte. Das cyanfaure Kali wurde zuerst in dem Gase schwach geglüht, der Apparat dann auseinandergenommen, und der noch in diesem Theile befindliche Salmiak durch Erhitzen ausgetrieben. Das entstandene Chlorkalium, in dem Apparate gewogen, betrug 0,400 Grm. *) Diese enthalten 0,255 Kali. Es ist aber $429 : 255 = 100 : 58,97$.

*) Eigentlich wog es 0,405. Als es aber im Wasser aufgelöst wurde, blieb eine hellgelbliche Materie zurück, die nach dem Auswaschen und Trocknen 0,005 Grm. wog. In einer Röhre erhitzt setzte sie ein weißes Sublimat ab, mit Hinterlassung von kohlgiger Materie. Mit Kalium geschmolzen, und in Wasser aufgelöst, erhielt ich deutlich Berlinerblau, als Eisen-Auflösung und dann Hydrochlorfäure zugesetzt wurde. Bei

Nach dieser Analyse enthielte also das cyanfaure Kali 58,97 pr. C. Kali.

0,764 Grm. des in Wasser aufgelösten Salzes wurden durch verdünnte Hydrochlorfäure in einem Platintiegel zerlegt, mit aller Vorsicht, dafs nichts durch Sprützen wegen der sich entwickelnden Kohlenfäure verloren gehe, die Auflösung alsdann langsam verdampft, und zur Verjagung des entstandenen Salmiaks gelinde geglüht. Es blieben 0,700 Chlorkalium zurück. Diese entsprechen 57,96 pr. C. Kali im cyanfauren Salze.

Da man das cyanfaure Kali durch Kochen mit Wasser vollkommen in kohlenfaures Kali verwandeln kann, so benutzte ich endlich auch diese Eigenschaft zu einer sehr einfachen Analyse. 0,58 Grm. Salz wurden im Platintiegel mit Wasser angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht, und das Ganze noch einmal wiederholt. Es entwickelte sich dabei natürlich sehr viel Ammoniak. Das geglühte kohlenfaure Kali wog 0,525 Grm. Diese entsprechen also 57,95 Kali im cyanfauren Salze.

Wenn man annimmt, wie aus der früheren Analyse des cyanfauren Bleies hervorzugehen scheint, dafs in den cyanfauren Salzen der Sauerstoff-Gehalt der Basen gleich dem der Säure sey, so enthält das cyanfaure Kali in 100 Th. 57,95 Kali.

Wiederholung dieser Zersetzung des cyanfauren Kali's blieb beim Auflösen des Chlorkalium's dieselbe Materie zurück; aber nur in zu geringer Menge, als dafs sie genauer zu untersuchen gewesen wäre.

Kali	57,95
Cyanfäure	42,05
	<hr/>
	100,00

Analyse des cyanfauren Silberoxyds.

In kaltem Wasser ist dieses Salz unauflöslich, in kochendem löst es sich aber etwas auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder pulverförmig ab.

Mit metallischem Eisen und Wasser zusammen- gestellt, wird alles Silber reducirt, und man erhält eine Eisen-Anflöfung, die sich aber so leicht zerfetzt, daß ich keine Versuche damit machen konnte. 0,68 Grm. Cyanfaures Silber wurden in einem offenen Porzellantiigel über einer Argand'schen Spirituslampe bis zur völligen Reduction zu metallischem Silber geglüht. Es wurde dabei keine Spur von Ammoniak bemerkt, zum Beweise, daß die Verbindung trocken angewandt wurde. Das zurückbleibende Silber wog 0,49 Grm. Diese nahmen, um sich in Oxyd zu verwandeln, 0,0562 Sauerstoff auf, entsprechen also 0,526 Oxyd. In 100 Theilen enthält also das Salz 77,555 Silberoxyd.

Nach der Berechnung enthält dies Salz 77,25 p. C. Oxyd, denn es verhält sich das Gewicht des cyanfauren Silberoxyds = 5759,05, zu dem des Silberoxyds, = 2905,21 = 100 : 77,25, und 0,68 Grm. cyanfaures Silberoxyd, welche 0,525 Base enthalten, müssen also durch Verbrennen 0,488 metallisches Silber liefern. Der Versuch gab 0,490.

Silberoxyd	77.23
Cyanfäure	22.77
	<hr/>
	100.00

Analyse der Cyanfäure.

Ich hatte mir noch mehrere Versuche ausgedacht, diese Säure ohne Zersetzung abzuscheiden, aber keiner entsprach meiner Erwartung. Eben so wenig gelang ein synthetischer, der freilich im Voraus nicht viel versprach. Ich hielt es nämlich nicht für unmöglich, daß schwammiges Platin, in einem Gemenge von Cyan- und Sauerstoffgas, in dem Verhältnisse, wonach die Cyanfäure zusammengesetzt ist, die Bildung dieser Säure veranlassen könne. In der Kälte wirkte das Platin gar nicht ein, und beim Erhitzen wurde es zwar glühend, aber es schien sich nichts als Kohlenfäure zu bilden. Auch wenn man aus einer feinen Röhre Cyangas auf schwammiges Platin streichen läßt, wird es bei der gewöhnlichen Temperatur nicht glühend, erlützt man es aber, so glüht es lebhaft, und so lange als es mit Gas in Berührung ist; aber man bemerkt dabei keinen andern Geruch als den des Cyans.

Durch frühere Versuche glaube ich bewiesen zu haben, daß in den cyanfauren Salzen Kohlenstoff und Stickstoff wirklich in dem Verhältnisse vorhanden sind, in dem sie Cyan bilden. Um daher die Quantität des letztern in der Cyanfäure zu bestimmen, brauchte ich nur die des Kohlenstoffs aufzusuchen. Um aber die Menge des Sauerstoffs directe zu bestimmen, dafür konnte ich mir keinen, irgend ein genaues Resultat

versprechenden Versuch ausdenken. Als ich trocknes Wasserstoffgas über schmelzendes cyanfaures Kali leitete, so wurde es nur langsam und nur zum Theil zu Cyankalium reducirt, denn das sich bildende Wasser verwandelt einen Theil der unzeretzten Säure in kohlenfaures Ammoniak, wodurch die Entstehung von kohlenfaurem Kali und fortwährendes Entweichen von Ammoniakgas veranlaßt wird.

Die Eigenschaft der cyanfauren Salze, durch wässerige Säuren allen Kohlenstoff als Kohlenäure entweichen zu lassen, bietet ein leichtes Mittel zur Bestimmung des ersteren dar.

Ich formte mir eine Kugel von cyanfaurem Silber, die, wohlausgetrocknet, 0,56 Grm. wog, und liefs sie in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder steigen, und dazu dann verdünnte Hydrochlorsäure. Es wurden rasch 0,55 Cubik-Meter kohlenfaures Gas entwickelt, bei 0° und 0^m,76 Barometerstand bestimmt. 0,01 C. M. kohlenfaures Gas wiegt = 0,001974088 Grm. Die Menge des erhaltenen Gases wog also 0,104626. Diese Quantität Kohlenäure entspricht = 0,028625 Kohlenstoff. In 0,56 cyanfaurem Silber sind 0,08197 Säure enthalten, und diese enthalten also die gefundene Menge Kohlenstoff. Nach 100 Th. berechnet hält also die Cyanäure nach diesem Versuche 54,922 Kohlenstoff und 40,830 Stickstoff, welches letztere nämlich die Menge ist, die der des Kohlenstoffs zur Bildung von Cyan entspricht. — Das kohlenfaure Gas hatte übrigens einen schwachen Geruch nach Blausäure, der zeigte, daß das angewandte Salz etwas Cyan Silber enthalten haben müsse.

Ich stellte daher einen zweiten Versuch auf dieselbe Art an, aber mit cyanfaurem Silber, das aus Ammoniak kry stallisirt war, und durch gelindes Erwärmen wieder alles Ammoniak verloren hatte. Die wohlgetrocknete Kugel wog 0,48 Grm. Sie lieferte mit Hydrochlorsäure, bei 0° und 0^m,76 Barometer, 0,71 C.M. kohlenfaures Gas = 0,141060249 Grm. Diese entsprechen 0,058594 Kohlenstoff. In 0,48 des Salzes sind 0,10922 Säure, welche also nach diesem Versuche 0,058594 Kohlenstoff enthält.

In 100 Th. enthielt die Cyanäure also 55,315 Kohlenstoff und 41,289 Stickstoff.

Nach der Annahme, die ich aus der approximativen Analyse des cyanfauren Bleies herleitete, daß die Cyanäure aus 2 Atomen Cyan und 1 At. Sauerstoff bestehe, enthält sie in 100 Th. 55,294 Kohlenstoff und 41,177 Stickstoff; dies stimmt also ganz gut mit dem gefundenen Resultate überein.

Den Sauerstoff-Gehalt kann man nur aus dem Verluste berechnen, der entsteht, wenn man die Producte von der Zersetzung des cyanfauren Silbers zusammenrechnet. Es gab:

Silber	0,345234	}	Silberoxyd
Sauerstoff	0,025546		
Kohlenstoff	0,038594	}	Cyan
Stickstoff	0,045129		
Fehlendes	0,025502		
0,480000			

Der Verlust muß also der Sauerstoff der Cyanäure seyn. Berechnet man seine Menge nach der obigen Voraussetzung, so hält die in 0,48 cyanfaurem Silber

enthaltene Menge Säure = 0,024698 Sauerstoff, welches also mit der Zahl des Fehlenden im Versuche ganz gut stimmt.

Die Cyanfäure ist daher zusammengesetzt aus:

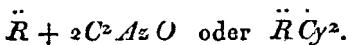
	gefunden		berechnet		Atome
Kohlenstoff	35,334	—	35,294	—	2
Stickstoff	41,317	—	41,177	—	2
Sauerstoff	23,349	—	23,529	—	1
	<u>100,000</u>		<u>100,000</u>		

Oder aus;

			Atome
Cyan	76,471	—	2
Sauerstoff	23,529	—	1
	<u>100,000</u>		

Ihre Formel ist = C^2AzO . *)

Aus den obigen Analysen der Salze folgt, daß in den cyanfauren Salzen die Menge des Sauerstoffs in der Säure gleich derjenigen der Base ist. Die Formel für ein cyanfaures Salz, ist (wenn R Radical bedeutet):



*) Az ist gleich $\dot{N} = 177,26$.