ARCHIV
DER PHARMACIE
des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Zweiten Bandes drittes Heft.

E r s t e A b t h e i l u n g.
Physik und Chemie.

Ueber die Trennung des Chlors vom Cyan;

von
Dr. Aug. du Ménil.

Es schien mir eine Methode wünschenswerth, nach welcher man bei gerichtlichen Untersuchungen auf Hydrocyansäure die in der geklärten Flüssigkeit der Magenkontenta, durch Silberoxydnitrat gewonnenen und gewöhnlich aus Silberchlorid, Silberoxydphosphat und Carbonat bestehenden Niederschläge, direkter auf Cyan untersuchen könne als bisher. Obgleich die deshalb von mir angestellten hier aufgeführten Versuche das gefundene Cyan nicht mit letzter Schärfe zu bestimmen erlauben, so dürften sie doch in anderer Hinsicht nicht uninteressant seyn.

Bekanntlich soll man den mittelst gedachten Nitrats erzeugten Niederschlag durch Digestion *) mit verdünnter Sal-

---

*) Diese kann mit einer Salpetersäure von 1,16 eig. Gewicht, selbst bei 60° Wärme geschehn. Eine Säure von 1,23 eig. Gew. wirkt, selbst mit Silbercyanid gekocht, nicht merklich zersetzend auf dieses, aber schon mit der von 1,48 eig. Gew. erwärmt, wird es schnell entmischt.

petersäure vom Silberoxydphosphat und Carbonat befreien *), um mit obiger Säure im concentrirten Zustande das Silbercyanid des Rückstandes zu zersetzen, das gelöste Silber mit Hydrochlorsäure zu fällen und aus dem entstandenen Chlorid das Cyanid zu berechnen.

Indirekte Verfahrensarten, wie diese, sind nun zwar gut, wenn die Gegenwart der zu bestimmenden Substanz schon durch andere Versuche erwiesen ist; aber es können Fälle vorkommen, wo dieses nicht angeht. Ueberdem befriedigt eine direkte Methode stets mehr; der Forscher will den Körper, welchen er sucht, wenigstens in irgend einer Verbindung sehen und diese wiederum darauf prüfen u. s. w.

Nicht wissend, in wie fern mir die Kenntniss des Auflöslichkeitsgrades obiger Haloide in Ammoniak bei meiner Arbeit nützen würde, suchte ich jenen vor allen Dingen erst zu bestimmen, nämlich dadurch, dass ich das wohlgetrocknete und zerriebene Cyanid **), wie auch das Chlorid, mit Ammoniakliquor von 0,96 eig. Gew. bei 16° Cent. 8 Stunden lang unter öfterem Umschütteln digerirte; aber es ging mir hier, wie andern bei der Bestimmung der Auflöslichkeit

---

*) Kaum brauche ich zu bemerken, dass, wie es bei der Trennung unlöslicher Salze durch saure oder kalische Menstrua höchst erforderlich ist, die Flüssigkeit von den Rückbleibseln abgegossen, diese dann nochmals sorgfältig zerrieben wurden, und solches wiederholt sey. Ohne diese Vorsicht fallen die Auflösungen, vorzüglich bei Digestionen unter 30°, sehr ungleich aus.

**) In den Lehrbüchern der Chemie, die mir zu Gebote stehen, ist von Leichtauflöslichkeit des Silbercyanids in Ammoniakliquor die Rede, obige Versuche zeigen aber das Gegentheil, wahrscheinlich hat man sich durch das baldige Verschwinden geringer frischer Niederschläge in reichlicher Menge des gedachten Auflösungsmittels täuschen lassen.

der arsenigen Säure in Wasser, die Resultate fielen, selbst bei vermeintlicher genauer Beobachtung gleicher Umstände, doch ungleich aus; denn einmal war ein nicht zu vermeinder um Weniges erhöhter Temperaturgrad, ein anderes Mal die grössere Masse der aufzulösenden Substanz u. s. w. Schuld daran. Mein Resultat hatte jedoch den Nutzen, mich zu belehren, wieviel von den Salzen anzuwenden nöthig war, dass, wenn ich die Flüssigkeit erwärmte und dadurch die Einwirkung vergrösserte, nach der sorgfältigen Erkältung derselben bis zu einem gewissen Grade — welcher eine Zeitlang gleich gehalten wurde — noch etwas Ungelöstes übrig blieb.

In einem starken Glasstöpselglase erwärmte ich 6 Gran zerriebenes Silbercyanid mit 600 Gran des gedachten Ammoniakliquors bis zu 60° Cent., liess die Auflösung langsam bis zu 14° erkalten und sie in dieser Temperatur noch einige Stunden stehn. Es hatten sich dadurch silberglänzende blättriche Krystalle abgesetzt *). Von der so erkalteten klaren Solution goss ich 300 Gran in ein tarirtes Glasschälchen ab **), verdampfte sie bei mässiger Hitze und wog den leicht von den Wänden des Gefässes abzusondernden Rückstand. Er betrug genau 1,5 Gran. Folglich lösen 1000 Theile eines Ammoniakliquors von 0,96 eigenth. Gewicht bei 14° Cent.

---

*) Bis zu oben gedachter Temperatur erwärmter Ammoniakliquor nimmt eine reichliche Menge Silbercyanid auf, welches sich nach Maassgabe des Volums der Flüssigkeit in mehr oder weniger grossen und dicken Tafeln, mit schrägen Seitenflächen, absetzt. Man erhält sie leicht von mehreren Linien breit, so dass ihre Form von einem Krystallographen bequem erforscht werden kann.

**) Eine Filtration würde kein richtiges Resultat gegeben haben.

$(300 - 1,5 = 298,5 : 1,5 = 1000 : x) = 5,02$ Th. Silbercyanids auf *).

Behandelte ich Silberchlorid auf die oben beschriebene Weise **), so schieden sich beim Erkalten der Flüssigkeit bis zu dem erwähnten Grade körnige Krystalle ab, welche durch das Vergrößerungsglas als eckige (octaedrische?) Gestalten sehr gut erkannt werden konnten, und bei einer grossen Masse der Auflösung gewiss sehr deutlich ausfallen müssen. Von diesen goss ich, wie oben, 300 Gran der bis zu 14° erkalteten Solution ab und fand, dass sie abgeraucht 18,12 Gran Silberchlorid hinterliess $(300 - 18,12 = 281,80 : 18,12 = 1000 : x) = 63,89$.

Die Auflöslichkeit des Silbercyanids in Ammoniakliquor zu der des Chlorids verhält sich also wie 1 zu 12,72 ***).

In dieser grossen Verschiedenheit des Auflöslichkeitsgra-

*) Liess ich die Solution bis zu 10° erkalten, so gab sie nach einigen Stunden nur 3,3 Gran an gelöstem Cyanid; bei 0° dürfte diese Menge also noch weit geringer seyn.

**) Beim Abrauchen der Auflösung bildeten sich fortwährend Rinden, die untergetaucht werden mussten; thut man dieses nicht, so überzieht sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten mit einer festen, dem Eise ähnlichen Krystallplatte, die mit einer Zange abgenommen werden kann. Diese möchte einst zu technischen Zwecken benutzt werden können. Weil Proust bei ganz ähnlichen Versuchen Knallsilber bekommen und selbst ein Unglück darüber erlebt hatte, so war hier alle mögliche Vorsicht anzuwenden.

***) Es fehlt an Tabellen über die relative Auflöslichkeit des Heers der Substanzen in Wasser, Weingeist und in andern Flüssigkeiten, bei verschiedenen Graden der Temperatur, wie auch über das eig. Gew. der entstandenen Solutionen. Ein Werk, welches dieses Alles enthielte, müsste ausserordentlich nützlich seyn; — aber welche Arbeit würde es erfordern!

des hoffte ich vorzüglich bei starker Temperaturniedrigung der Solutionen einen Weg zur annähernden Scheidung beider Haloide zu finden, doch erfuhr ich bald; dass wenn man sie in dem obigen Verhältniss mit der für das Chlorid allein gehörigen Menge Ammoniakliquors digerirte und die Auflösung bis zu 14° erkältete, auch $\frac{1}{25}$ des angewandten Chlorids an Cyanid, also fast die Hälfte von dem, was für sich in gleicher Quantität des Liquors gelöst werden kann, mit in die Solution überging, und dass der Rückstand auch nicht ganz frei von Chlorid war. Diese Erfahrung lehrte also, dass eine Scheidung auf solchem Wege, selbst wenn gedachte Rückhalte auch berücksichtigt werden *), sehr unsicher ist. Aufjedem Fall bleibt aber die Kenntniss des Auflöslichkeitsgrades dieser Silbersalze für die Wissenschaft nicht unwichtig.

---

*) Bei manchen Analysen sind geringe Rückhalte der ausgeschiedenen Substanzen kaum zu vermeiden; der kundige Chemiker lässt sie aber nicht aus den Augen; er bearbeitet übrigens nicht selten seinen Gegenstand nach einer ihm geläufigen Weise oder weniger kostspielig, um in Verfolg der Untersuchung, selbst starke Rückhalte wieder scharf auszuscheiden. Mit Unrecht tadelt man dergleichen. Beiläufig bemerke ich, dass ein Kritiker es sonderbar findet, wenn ich mich zur Analyse eines Silicats, des (mit Weingeist gereinigten) Kaliumoxyds, bediene, wo das Karbonat desselben ausreicht, kommt also nicht darauf, dass ich es seiner kraftvollen Einwirkung wegen vorziehe, und damit gut und sicher umzugehn gelernt haben konnte. Doch solcher Tadel ist noch leidlich, sieht man aber heutiges Tages Männer von Verdienst und Würde, einiger Kleinigkeiten wegen, die nicht zur Hauptsache ihrer schätzbaren Arbeiten gehören, lieblos angegriffen und fast aller Ehre beraubt, und zwar, wie es ganz sichtbarlich ist, weil sie bescheiden an den Produkten des ehrgeizigen tadelnden Coryphaen der Wissenschaft etwas verbesserten, so muss man unwillig ausrufen: o tempora o mores!

Hat man ein Gemeng von Silberchlorid und Cyanid gänzlich in Ammoniak gelöst, so lässt sich die Menge des letztern auf folgende Art ziemlich genau direkt schätzen. Man versetzt die Auflösung in einem fast davon angefüllten Glasstöpselglase mit kleinen Portionen Hydrochlorsäure — starke würden die Flüssigkeit warm machen — bis sich ein schwacher, bald wieder verschwindender Niederschlag zeigt, und lässt den Inhalt noch unter 10° erkalten, tröpfelt dann so viel von der gedachten Säure hinzu, bis jener das Lackmuspapier schwach röthet und lässt das Ganze unter einigem Umschütteln auf einander wirken. Es setzt sich Silberchlorid ab und die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine solche Klarheit an, dass sie bis auf einen kleinen Rest abgegossen werden kann. Letzteres geschieht in einem andern Glasstöpselglase von gleicher Grösse. Erwähnten Rest schüttet man auf ein Filter, wäscht ihn schnell ab und fügt das Filtrat der ersten Flüssigkeit hinzu, dann versetzt man das Ganze mit wenigen Tropfen Kupferoxydacetatauflösung, hierauf mit Ammoniakliquor bis zur Bläuung, endlich mit Essigsäure im Uebermaass *). Hierdurch entsteht ein gelblicher Niederschlag von Kupfercyanid, als nahes Aequivalent des Cyans vom angewandten Silbercyanid. Wohl zu beachten ist, dass das Glas nach jedesmaligem Hinzugießen der gedachten Flüssigkeiten, sogleich wieder verschlossen werden muss.

Ich bediente mich der Essigsäure, um die stärkere Rückwirkung der Hydrochlorsäure auf das Kupfercyanid zu ver-

---

*) Dass diese Folge erforderlich sey, davon kann man sich leicht durch blosse Hydrocyansäure überzeugen, sie bleibt mit Kupferauflösung klar, trübt sich nach dem Zusatz von Ammoniak zwar etwas, hellt sich aber wieder auf, und erst nach dem Zusatz von Essigsäure fällt das gelbe Kupfercyanid zu Boden.

meiden. Es ist bekannt, dass das Ammoniumchlorid etwas Silberchlorid zurückhält, doch konnte es wegen der überschüssigen Säure nur höchst unbedeutend seyn und, weil es in Auflösung bleibt, nicht hindern.

Weil die Kupfersalze nicht sehr empfindlich auf Cyan einwirken, auch etwas Kupfercyanid von dem Ammoniumsalze zurückgehalten wird, so giebt der Niederschlag freilich kein völliges Aequivalent der Hydrocyansäure, doch ein annäherendes, bei dem sich der Verlust durch fernere Versuche bestimmen lässt, zumal da die Flüssigkeit hier von verhältnissmässig gleichem Umfang bleiben muss.

Füllt man übrigens ein langes oben angeschliffenes Probierglas bis zu $\frac{1}{4}$ seines inneren Raums mit einer silbercyanidhaltigen Ammoniakauflösung und tröpfelt Hydrochlorsäure in schwachem Ueberschuss hinzu, deckt dann eine genau anschliessende, mit etwas Silberauflösung benetzte Glasplatte darüber, so belegt sich diese, so weit jene reicht, bald mit weissem Silbercyanid, wodurch also das Cyan in einer ammoniakalischen Flüssigkeit ebenfalls nachgewiesen werden kann, doch ist die Probe, wegen der sich leicht einmischenden Hydrochlorsäuredämpfe trügerisch, es entsteht nach einer Weile ein kreisförmig gefleckter Niederschlag von Cyanid und Chlorid auf dem Glase, und zuletzt wird alles zu Chlorid.

Um das Cyan in einem Gemenge von Silberchlorid und Cyanid (ohne concentrirte Salpetersäure) zu schätzen, wog ich jenes, löste es in Ammoniakliquor vollständig auf, was durch mehrmaliges Abgiessen der digerirten klaren Solution gut von Statten ging, und liess gasförmige Hydrothionsäure hineinströmen. Diese füllte sehr bald das Silber ohne den geringsten Rückhalt. In die filtrirte Flüssigkeit tröpfelte ich concentrirte Essigsäure bis zum starken Ueberschuss, erwärmte erstere anhaltend, wodurch aller Schwefel niederfiel und jede Spur von Hydrocyansäure entfernt wurde, und

mischte dem Filtrate Silberoxydacetat hinzu, wog das wohlgetrocknete Silberchlorid und fand nach geschehener Subtraction, bis auf einen sehr geringen Unterschied, die Quantität des zum Gemenge verwandten Silbercyanids wieder.

Gelegentlich erwähne ich hier noch eines Versuchs, den ich anstellte, um zu erfahren, ob die *Verbindung von Arsenik mit Cyan* auf pyrochemischem Wege möglich sey, denn obgleich beide sich in ihrer Electronegativität nahe stehen, so musste sich der eine gegen den andern doch positiver verhalten u. s. w. Hierzu mengte ich 10 Gran durch Hydrothionsäure aus der arsenigen Säure gefällten Arsensulfurids, mit 44,17 Gran Silbercyanid, also in einem solchen Verhältniss, dass bei gegenseitiger Zersetzung Silbersulfurid entstehen musste, schüttete das Gemeng in eine mit dem Gasapparat verbundene retortenförmig gebogenen Glasröhre und erhitzte den Inhalt dieser mit allmählig verstärktem Weingeistfeuer. Es entstand keine Verbindung, wie ich sie erwartete, sondern rasch Cyangas, etwas Hydrocyansäure, die sich an einen Tropfen Wasser in der Vorlage sammelte, ferner ein Sublimat von metallischem Arsenik, mit weniger arseniger Säure, die sich zuerst an den untern Theil der geb. Röhre angesetzt hatte. Erwählter Tropfen Wasser bräunte sich. In dem Sublimat liess sich kein Cyan finden. Das Silbersulfurid wog 43 Gran, etwas mehr als es seyn musste, wenn die Zersetzung vollkommen gewesen wäre.

Obgleich ich mir von diesem Wege, die prekaire Existenz eines Arsenikcyanids zu entdecken, wenig versprach, so wusste ich, weil mir Arsenikprotochlorid fehlte, doch keinen andern einzuschlagen; ich glaube nämlich, dass durch kunstmässige Behandlung des Merkurcyanids mit erwähntem Protochlorid die in Rede stehende Verbindung sich darstellen lassen dürfte.