ARCHIV DER PHARMACIE.

CLII. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Notizen über Cyanverbindungen;

von

Professor Dr. O. B. Kühn.

Die beiden Eisencyanide vermögen sich bekanntlich in mehreren Verhältnissen zu verbinden, fast in den nämlichen, wie die entsprechenden Oxyde, nämlich 6 oder 4, 3, $1\frac{1}{2}$, $1\text{ FeCy} + \text{Fe}^2\text{Cy}^3$. Ausser diesen Verbindungen hat Williamson noch eine aufgeführt, welche aus der bei Einwirkung von Schwefel- oder Phosphorsäure auf Monocyan-Eisenkalium entstehenden weissen Masse, die man für $\text{KaCy} + 2\text{FeCy}$ erklärt, sich erhalten lassen sollte. Diese Williamson'sche Verbindung war als ein „sammtgrüner“ Körper bei längerem Kochen mit Salpetersäure entstanden. Das aus den Versuchsergebnissen gezogene Mittel zeigt einen Fehler in den Versuchen, indem es 2,24 Proc. Ueberschuss liefert. Es wird nämlich angegeben:

	Gefunden		Mittel	
K	2,23	1,89		2,06
Fe	36,04	36,13		36,085
Cy		50,67	50,48	50,575
HO		13,80	13,24	13,52
				<hr/> 102,24.

Grundet man demungeachtet eine Berechnung auf

die angegebenen Werthe und das gezogene Mittel, so ergibt sich das Verhältniss zwischen Kalium und Eisen schwankend zwischen 1:27 und 1:32, im Mittel also 1:29,5; das Verhältniss aber des Eisens zum Cyan sehr genau wie 1:1½; denn $36,085 : 50,575 = 28 : 39,24$ ($= 1\frac{1}{2} \times 26$). Könnte man also das Kalium vernachlässigen, so wäre den Angaben nach der Körper ohne Widerrede reines Sesquicyanid. Aber dem Kalium muss nothwendiger Weise etwas Cyan zugetheilt, also auch etwas Eisenmonocyanid angenommen werden, und dies liesse sich fast auch, wie es scheint, aus dem Verhalten des Körpers zu Aetzkali schliessen, womit in der Kälte Eisensesquioxyd und eine braunrothe Flüssigkeit entsteht, welche sowohl Eisenoxyd- als auch Sesquioxyd-Auflösung bläut; beim Erhitzen wird noch mehr Eisensesquioxyd abgeschieden und die Flüssigkeit wird heller. Da also Cyankalium und Eisenmonocyanid in dem grünen Körper anzunehmen wären (die Zulänglichkeit der Versuche vorausgesetzt!), so hätte man als nächste Bestandtheile für die höchsten und niedrigsten Werthe $KaCy + FeCy + 26 Fe^2Cy^3$ und $KaCy + 2 FeCy + 30 Fe^2Cy^3$ zu betrachten. Der Körper wäre demnach in der Hauptsache doch Eisensesquicyanid. Man hat darin 5 Aeq. Eisen und 7 Aeq. Cyan angenommen, und dann erhielt man als rationelle Formel $FeCy + 2 Fe^2Cy^3$, oder die Verbindung Pelouze's mit der doppelten Menge Eisensesquicyanids. Diese Annahme war jedoch schon in Rücksicht auf die angegebenen Werthe grundlos, da die Berechnung nach der aufgestellten Formel auf 37,555 Eisen sich 48,82 Cyan ergibt! Das Kalium ist hier in äquivalenter Menge dem Eisen zugelegt. Ist auch zuzugeben, dass der Fehler des Versuchs in der Bestimmung der durch Verbrennung des Cyans producirt Kohlen-säure liegen möchte, so kann doch dieser Fehler nicht willkürlich rectificirt werden.

Aber die ganze Untersuchung ist durch Playfair's Nachweis der Nitrocyanidsalze beträchtlich zu modificiren.

Der Gegenstand der Untersuchung enthält wirklich Nitrocyanid, worauf die dunkle Färbung der alkalischen Flüssigkeit, vielleicht auch die Ausscheidung von Eisensesquioxid beim Kochen desselben, aber vor Allem der Gang der Gewinnung hinführen muss. Von der Gegenwart von Nitrocyanid überzeugt man sich leicht, wenn der Körper mit kohlensaurem Natron in Auflösung aufgeköcht und zur abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelwasserstoff hinzugefügt wird, wo die charakteristische blaue oder violette Färbung augenblicklich und sehr stark eintritt.

Fast das Gleiche gilt von einem schön violetten Producte, was Williamson Ferrid-Cyaneisenkalium genannt hat, L. Gmelin aber nach dem mehr komischen als nützlichen Nomenclaturprincipe Laurent's unter dem abentheuerlichen Namen aufführt: Prussümert-Prussemer-tepat. Es ward erhalten, als man den gewöhnlichen weissen Rückstand von der üblichen Darstellung der Blausäure mit Wasser, dem $\frac{1}{20}$ Salpetersäure zugesetzt war, unter beständigem Umrühren erwärmte; wenn die Einwirkung von Stickstoffbioxydgas zu lebhaft ward, entfernte man das Gefäss vom Feuer. War die Einwirkung der Salpetersäure zu stürmisch geworden, so gab Aetzkali dann mit dem Producte nicht mehr Eisensesquioxid, sondern Oxydoxydul und in der Flüssigkeit fand sich Sesqui-Cyaneisenkalium (oder wohl vielmehr Nitro-Cyaneisenkalium?), anstatt allein salpetersaures Kali. Es muss sehr schwer sein, genau das nämliche Resultat zu erhalten; dem Verf. ist es nie gelungen.

Wie Cyanblau sich mit salpetersaurem Silberoxyd verhält, ist von Wöhler längst schon ermittelt, und Verf. hat, veranlasst durch die Untersuchung der gegenseitigen Einwirkung der Blutlaugensalze und des Silbernitrats den nämlichen Versuch wiederholt und beschrieben. Dass die salpetersauren Salze von Quecksilber sehr ähnlich wirken werden, liess sich voraussetzen. Quecksilbermonochlorid kann aber in Auflösung lange mit Cyanblau gekocht werden, ohne bedeutende Veränderung: es ent-

steht eine kleine Menge von Cyanquecksilber. Eisen aber ist in der Abkochung kaum nachzuweisen. Viel schwächer wirken Kupferoxydsalze; demungeachtet findet sich bald Eisen in der Flüssigkeit und dieselbe erscheint nach dem Kochen mit Cyanblau viel schwächer gefärbt als die ursprüngliche Kupferlösung; auch enthielt der Rückstand viel Kupfer, und zwar als Semicyanid; denn als derselbe mit Aetzkali gekocht ward, entstand eine farblose Flüssigkeit, welche viel Kupfer enthielt. Rasch und kräftig wirkt Semichlorid auf das Cyanblau; dasselbe wird fast augenblicklich in eine schmutzig-weiße, etwas bräunliche Masse verwandelt, auch hier ist bald Eisen in der Flüssigkeit zu entdecken.

Dass Cyanblau durch Quecksilberoxyd verändert werde, und auf welche Weise, ist eine allbekannte Sache, es war jedoch die Untersuchung noch übrig, wie die anderen zur nämlichen Gruppe gehörenden Oxyde wirken möchten.

Mit Silberoxyd verändert sich kalifreies Cyanblau beim Kochen mit Wasser alsbald, die Flüssigkeit bleibt lange milchig, der Bodensatz hat gelblichbraune Farbe angenommen, und es hat sich etwas metallisches Silber als ein äusserst feines Häutchen abgeschieden. Man ersieht hieraus schon eine grosse Aehnlichkeit mit dem Verhalten des Quecksilberoxyds auf Cyanblau, nur dass das Silbercyanid eben nicht in Wasser auflöslich ist. Deutlicher als beim Kochen des Cyanblaus mit Quecksilberoxyd bemerkt man bei Einwirkung des Silberoxyds eine Gasentwicklung, die noch lange fort dauert, nachdem man das Gefäss vom Ofen genommen hat; dabei ist ein eigenthümlicher Geruch wahrnehmbar.

Kalihaltiges Cyanblau verhält sich natürlich in der Hauptsache in gleicher Weise, nur klärt sich die Flüssigkeit über dem Bodensatze ziemlich rasch und enthält Silber. Wie man dieses Verhalten nutzbar machen kann, fällt auch ohne besondere Auseinandersetzung in die Augen. Als die Flüssigkeit über dem Rückstande bei

einer Temperatur noch weit unter 100⁰ zur Trockne gekommen war, sah die Masse wie Eisensesquioxidhydrat aus.

Salpetersaures Silberoxyd in Auflösung auf Kupfersemicyanid gegossen, färbt dasselbe augenblicklich schwarz, die Flüssigkeit zeigt durch die klare Farbe den Uebergang von Kupfer in dieselbe.

Ebenso färbt sich Cyancadmium mit Silberauflösung gekocht dunkel, und Cadmium ist in Auflösung übergegangen.

In gleicher Weise verhält sich Cyanblei.

Die Angabe, dass sich der Niederschlag, der bei Vermengung der Auflösungen von Monocyan-Eisenkalium und überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd entsteht, der niemals nach der Formel $2 \text{ Ag Cy} + \text{Fe Cy}$ zusammengesetzt ist, sich als Ganzes in concentrirter Schwefelsäure auflöse, war sehr unwahrscheinlich. Der Versuch hat gezeigt, dass das Silbersalz noch feucht mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, unter heftiger Entwicklung von Cyanwasserstoff sich blau färbt, bei viel Schwefelsäure braun wird und dann beim Erhitzen wieder weiss; jetzt hat man reines Cyansilber und schwefelsaures Silberoxyd vor sich, in der Flüssigkeit ist Silber und Eisen enthalten. Lufttrocknes Silbersalz, von hellbläulicher Farbe, wurde in kleinen Portionen in concentrirte Schwefelsäure eingetragen; es verschwand ohne bemerkenswerthe Entwicklung von Cyanwasserstoff seiner Masse nach, verursachte aber eine geringe Trübung, die bei weiterem Zusatz immer stärker wurde. Als die letzten Portionen nur sehr langsam verschwanden, war die allerdings noch halbdurchsichtige Flüssigkeit bedeutend schwerer flüssig, und zeigte eine lichtbräunliche Färbung. Nach etwa 16 Stunden hatte sich ein weisser schleimiger Bodensatz gebildet, die geklärte Flüssigkeit darüber zeigte die bräunliche Färbung noch deutlicher und war immer noch sehr consistent. Mit vielem kalten Wasser auf einmal verdünnt (um die Erhöhung der Temperatur so viel als mög-

lich zu vermeiden) lieferte die Flüssigkeit einen weissen flockigen Niederschlag, der Silber, Eisen und Cyan enthielt; die Flüssigkeit gab mit Aetzkali einen dunkeln Niederschlag, welcher Silber und Eisen enthielt, die alkalische Flüssigkeit enthielt aber Silber und kein Eisen. Also war ein Gemenge von Silber- und Eisenoxyd in der verdünnten Schwefelsäure neben einer Portion Cyansilbers enthalten. Bei sehr gelindem Erhitzen der trüben Auflösung des Cyan-Eisen-Silbers in concentrirter Schwefelsäure entwickelte sich heftig schweflige Säure und etwas Cyanwasserstoff; die Flüssigkeit ward dabei trübe, undurchsichtig und graugrün; jetzt mit kaltem Wasser verdünnt gab sie eine ebenfalls farblose Flüssigkeit, über einem weissen flockigen Rückstande, der bei längerem Stehen krystallinisch ward. Die Flüssigkeit enthielt Silber und Eisen, ohne Cyan, das Eisen als Oxydoxydul; denn nach Fällung des Silbers durch Chlorwasserstoff entstand mit ätzenden Alkalien ein schwarzer Niederschlag. Der krystallinische Rückstand löst sich mit heissem Wasser nach und nach ziemlich vollständig auf; die erhaltene Flüssigkeit erzeugte mit Aetzkali einen dunkelbraunen fast schwarzen Niederschlag, (Silberoxyd mit wenig Eisenoxydoxydul) und in der abfiltrirten Flüssigkeit war viel Silber enthalten. Also war auch hier der Rückstand ein Gemenge von Silbercyanid mit Sulphaten von Silber und Eisen.

Desgleichen hat man behauptet, es löse sich der Niederschlag, welchen Chlorkobalt mit gelbem Blutlaugensalz erzeugt, in concentrirter Schwefelsäure auf. Auch dieses habe ich nicht bestätigt gefunden. Der stumpf mittelblaue Niederschlag (die Farbe etwa so, wie die des erdigen Eisenblaus in Torf) löst sich weder frisch gefällt noch getrocknet (wobei er fast alles Wasser verliert) in concentrirter Schwefelsäure auf: es entsteht nur eine schlammige eisenrostfarbige Flüssigkeit, aus welcher mit der Zeit ein dunkelrosenrother Bodensatz sich bildet, ohne dass die Flüssigkeit klar wird; dieselbe hält sich

längere Zeit in Temperaturen bis 100° ohne die geringste Entwicklung von Cyanwasserstoff und ohne weitere Veränderung, sowohl in Farbe als in Trübheit. Ueber 100° entbindet sich alsbald schweflige Säure. Mit Wasser versetzt kam, wie es schien, das ursprüngliche blaue Cyansalz wieder zum Vorschein als Niederschlag; der aus erhitzter saurer Quasi-Lösung war etwas dunkler, als der aus nicht erhitzter; die über dem neuen Niederschlage klar gewordene Flüssigkeit enthielt, wenn sich durch Erhitzen vorher schweflige Säure entbunden hatte, Eisen nebst einer Spur von Kobalt, wenn die saure Flüssigkeit nicht erhitzt worden war, war eine sehr kleine Menge von Eisen ohne deutliche Spur von Kobalt. Hiernach kann man wohl annehmen, dass er eine Verbindung von Schwefelsäure mit Cyaneisen Kobalt geben könne, welche aber sehr locker sein muss; Krystalle, die man erhalten haben will, sind in meinem Laboratorium nie entstanden, weder unter meinen Händen, noch unter denen von Praktikanten, denen ich die Untersuchung übertragen habe.

Ueber die Fällung des gelben Blutlaugensalzes durch Palladiummonochlorid giebt Clauss an, die Mischung nehme eine chromgrüne Farbe an, beim Erhitzen gesehe das Ganze zu einem dunkelgrünen festen Magma. Es verhält sich der Niederschlag verschieden nach dem Verhältnisse des Palladiumchlorids zum Cyan-Eisenkalium. Beim Ueberschuss des Chlorids wird die Flüssigkeit chromgrün, alsbald blau, vielleicht wegen der nicht zu vermeidenden freien Säure, und geseht nach einiger Zeit zu einer blauen Gallerte, bei gelindem Erhitzen sehr rasch. Mit vielem Wasser und überschüssigem Palladiumchlorid vermischt, scheidet sich aus der Gallerte eine Flüssigkeit von bräunlicher Farbe ab, die beim Kochen immer blasser und blasser wird nach Verhältniss des angewandten Palladiumchlorids. Schon nachdem die blaue Gallerte bei anfangendem Kochen sich etwas zertheilt hat, findet sich in der Flüssigkeit neben Palladium Eisen; man kann es so einrichten, dass bei fortgesetztem Kochen das Palladium

fast vollständig aus der Flüssigkeit verschwindet. Der blaue Niederschlag wird nämlich immer heller und heller bei fortgesetztem Kochen, zuletzt fast weiss, dabei immer ärmer und ärmer an Eisen, so dass der Rückstand fast als reines Palladiumcyanid betrachtet werden kann. Somit ist hier nicht einmal so weit wie beim Silber eine Verbindung von Palladiumcyanid mit Eisenmonocyanid als bestehend anzunehmen. Es verhält sich etwa so wie Quecksilbermonochlorid. Denn so wie die grüne oder gar blaue Färbung eintritt, möchte wohl die Ausscheidung von Cyaneisen gegeben sein. Aber dieses wird weiter durch Palladiumchlorid zersetzt zu Chloreisen, indem sich Palladiumcyanid erzeugt. Also ist unter diesen Umständen eine Verbindung von Palladiumcyanid und Eisenmonocyanid unmöglich anzunehmen, wenigstens nicht in dem Verhältnisse, wie es im gelben Blutlaugensalze vorgezeichnet ist.

Hiernach lässt sich allenfalls voraussehen, was bei überschüssigem Monocyan-Eisenkalium vor sich gehen werde: dasselbe würde durch das entstehende Palladiumcyanid so zersetzt, dass sich das Eisencyanid ausschiede, was sich weiter nach seiner Weise an der Luft verändern müsste, das Palladium aber bald nach Umständen ganz aus dem Präcipitate in die Flüssigkeit überginge. Und dies ist wirklich der Hergang beim Versuche!

Palladiumcyanid zersetzt beim Kochen rasch das gelbe Blutlaugensalz, unter Ausscheidung des Eisens als Cyanblau.

Sesquicyan-Eisenkalium (rothes Blutlaugensalz) erzeugt mit Palladiumchlorid alsbald eine grünlich-braune steife Gallerte, welche sich in Wasser nur schwerer gleichmässig vertheilt; bei längerem Stehen wird sie grünlich, beim Kochen blau. Als jetzt neues Palladiumchlorid zugesetzt ward, entstand eine weisse Trübung, der Niederschlag ward blasser und blasser bei längerem Kochen, endlich fast weiss (Palladiumcyanid); in der Flüssigkeit zeigte sich neben Palladium auch Eisen, und

zwar als Sesquichlorid; denn auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz verschwand der weisse Niederschlag fast augenblicklich; die Flüssigkeit bläute sich aber dabei nicht. Sie war trüb und vertrug den Zusatz von noch einer nicht geringen Portion von rothem Blutlaugensalz, ohne dass sie die Eigenschaft erhielt, Eisenmonochlorid blau zu färben. Jetzt ward das Filtriren sehr schwer; auf dem Filter blieb ein grünbrauner Körper zurück, der Palladium und Eisen enthielt. Als ein Theil der nicht filtrirten Flüssigkeit bei sehr gelinder Temperatur zur Trockne gekommen war, zeigte sich nicht bloss am Boden über und mit dem weissen Rückstande ein rother, wie Eisensesquioxid aussehender Körper, sondern auch an den höheren Stellen der Digerirflasche. Beim Ausziehen dieses Rückstandes mit Wasser erhielt man eine gelbe Flüssigkeit, welche gelbes Blutlaugensalz enthielt. Also auch mit rothem Blutlaugensalze scheint kein Körper zu entstehen, oder beim Kochen sich zu erhalten, welcher die im Cyansalze vorgezeichnete Zusammensetzung haben dürfte.

Auch das rothe Blutlaugensalz wird rasch durch Palladiumcyanid zersetzt.

Aehnliche stöife Gallerten erhält man beim Vermischen von Palladiummonochlorid mit Sesquicyan-Kobaltkalium und Sesquicyan-Chromkalium, der erstere ist lichtgelb, der andere dunkel-bräunlich-grün.

Cyancadmium ist etwa zu 1 Proc. in Wasser auflöslich. Cadmiumoxydhydrat, frisch dargestellt, ward mit überschüssiger Blausäure übergossen und die abfiltrirte Flüssigkeit, welche sehr viel Cyancadmium (man glaubte anfänglich durch den Cyanwasserstoff) aufgelöst enthielt, zur Trockne abgedampft. Der Rückstand ward nun mit reinem Wasser längere Zeit ausgekocht. Eine Portion der Flüssigkeit ward getheilt, und die eine Hälfte mit salpetersaurem Silberoxyd, die andere mit Schwefelwasserstoff versetzt; auf die ganze Menge der angewandten Flüssigkeit, 76,984, berechnet ward erhalten 0,739 Schwefel-

cadmium mit einem kleinen Verluste, also mit etwas mehr als 0,574 met. Cadmium; das ebenso berechnete Cyansilber betrug 1,574, worin 0,3052 Cyan enthalten sind. Nimmt man die letzte Bestimmung als die sicherere, so würden sich statt 0,879 Cyancadmium 0,9625 herausstellen = 1,25 Proc. Eine zweite ungewogene Portion ergab 0,446 Cadmiumsulphid und 0,902 Cyansilber, woraus sich wieder Cyancadmium berechnet, nämlich 0,347 Cadmium und 0,175 Cyan oder 53 (statt 56) Cd auf 26 Cy. Die nicht abgedampfte Flüssigkeit, welche noch etwas nach Cyanwasserstoff roch, enthielt ebenfalls Cadmium und Cyan in demselben Verhältnisse, also konnte die Blausäure nicht beitragen zur stärkeren Auflöslichkeit des Cyancadmiums, wie man anfänglich glaubte.

Ueber eine Cyankaliumvergiftung;

von

F. Venghauss,
Apotheker in Rahden.

Da das Cyankalium in letzterer Zeit häufiger in der Technik Anwendung findet, so dürfte nachstehender Unglücksfall als ein abermaliges Beispiel der Erwähnung werth sein, welche schreckliche Folgen eine kleine Unvorsichtigkeit nach sich ziehen kann, und wie unvorsichtig oft mit diesem höchst gefährlichen Körper umgegangen wird, namentlich wenn derselbe von Laien gebraucht wird, denen seine so furchtbar giftigen Wirkungen oft noch nicht einmal hinlänglich bekannt sind.

Ein erst seit einigen Jahren hier ansässiger junger Goldarbeiter pflegte sich für seine Zwecke das Cyankalium in unreinem Zustande auf die Weise darzustellen, dass er Kaliumeisencyanür mit gereinigtem kohlensaurem Kali in einem Tiegel zusammenschmolz, und die Schmelze nachher in destillirtem Wasser auflöste, worauf er die so