



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Cyanwasserstoffsäure

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

einige Tropfen Nitrose<sup>1)</sup> hinzu und schüttelt. Färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett, so ist Jod zugegen. Nun gießt man die wässrige Lösung von dem Schwefelkohlenstoff ab, und dann, um darin suspendierte violett gefärbte Schwefelkohlenstofftröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter, das den Schwefelkohlenstoff zurückhält, fügt Chlorwasser hinzu und schüttelt wieder mit Schwefelkohlenstoff aus: braune Färbung des letzteren zeigt Brom an.

#### b) Prüfung auf Chlor.

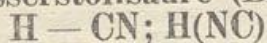
Die einfachste und auch sicherste Trennung des Chlors von Brom und Jod geschieht durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat. Versetzt man die Lösung, die alle drei Halogene in Form der Haloidsalze enthält, tropfenweise mit verdünnter Silbernitratlösung, so fällt zuerst das Jod als gelbes Jodsilber, dann das Brom ebenfalls als gelbes Silbersalz und schließlich das Chlor als rein weißes Chlorsilber aus. Man verfährt wie folgt: Einige Tropfen der zu prüfenden Lösung verdünnt man mit Wasser auf ca. 5 ccm, säuert mit Salpetersäure an, fügt einen Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung (1 : 100) hinzu, kocht und schüttelt, wobei sich der entstandene Niederschlag zusammenballt. Bei Anwesenheit von Brom oder Jod ist die Fällung gelb. Man filtriert und versetzt das Filtrat wieder mit einem Tropfen Silbernitratlösung etc., bis man schließlich einen rein weißen<sup>2)</sup> Niederschlag von Chlorsilber oder bei Abwesenheit von Chlor keine Fällung erhält.

#### Nachweis der Halogene neben Cyan.

Man leitet durch die schwache alkalische Lösung der Alkalisalze bei Siedetemperatur unter gut ziehender Kapelle so lange Kohlendioxyd ein, bis das entweichende Gas, in mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung geleitet, keine Fällung von Cyansilber mehr gibt und prüft dann die Lösung nach Seite 310 auf Halogene.

Bemerkung. Das durch Lösen von Marmor in Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd läßt man, um etwa mitgerissene Salzsäure zu entfernen, vor dem Eintreten in die zu prüfende Lösung durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche streichen.

#### Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).



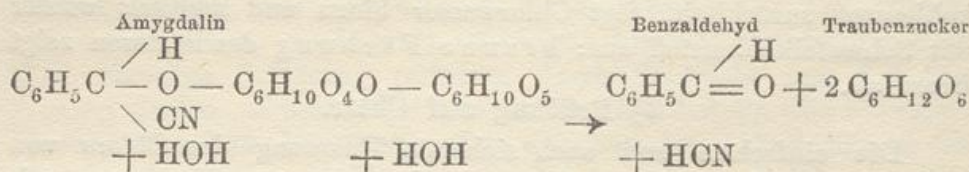
Vorkommen. In gebundener Form kommt die Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreich in blausäurehaltigen (cyanogenen) Glycosiden

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 334.

<sup>2)</sup> Ob der Niederschlag rein weiß oder noch hellgelb ist, erkennt man am besten, indem man ihn abfiltriert; auf dem weißen Filter wird selbst die geringste Gelbfärbung sofort erkannt.



vor, so im Amygdalin, das sich im Kirschlorbeer (*Prunus Laurocerasus*) und in den Fruchtkernen der Steinfrüchte findet. Das Amygdalin wird in saurer Lösung leicht hydrolysiert in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure, schon in neutraler Lösung unter dem Einfluß eines Enzyms Emulsin:



Beim Einweichen von amygdalinhaltigen Pflanzenteilen in Wasser erhält man eine blausäurehaltige Flüssigkeit (Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser).

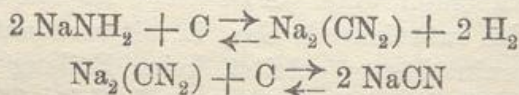
Die Blausäure kommt aber auch in freiem Zustand in der Natur vor. Ein in Java wachsender Baum (*Pangium edule*) enthält reichliche Mengen, besonders in den Samen.

**Bildung.** Da die Cyangruppe eine endotherme Kombination ist, lassen sich Cyanverbindungen in der anorganischen Chemie nur unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen herstellen.

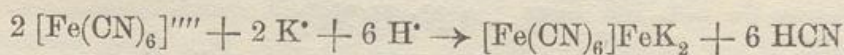
Leitet man Ammoniak über glühende Kohle, so entsteht Ammoncyanid; daher findet sich dieses Salz, sowie andere Cyanverbindungen, in dem bei der trockenen Destillation der Steinkohle erhaltenen Gaswasser.

Die Blausäure entsteht aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen.

Wichtig ist die Cyanidsynthese aus Natriumamid und Kohle; bei 600° entsteht Natriumcyanamid; bei 800° entsteht Natriumcyanid



Durch Zersetzen vieler Cyanverbindungen mit verdünnten Säuren entsteht Blausäure. Übergießt man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert, so erhält man wasserhaltige Blausäure, die durch Stehenlassen über festem Chlorcalcium leicht wasserfrei als farblose, nach bitteren Mandeln riechende, ungemein giftige Flüssigkeit, welche bei 26.5° C siedet, erhalten wird:



Am besten stellt man die wasserfreie Blausäure nach J. Wade und L. Panting<sup>1)</sup> dar, indem man eine Mischung gleicher Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf 98%iges Cyankalium

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 190, S. 49. Ferner Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 826.

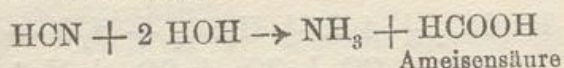


in Stücken tropfen läßt. Es entweicht Cyanwasserstoff mit Spuren von Wasser verunreinigt, welch letzteres durch Stehenlassen über Chlorcalcium entfernt wird.

**Eigenschaften.** Die Cyanwasserstoffsäure ist eine sehr schwache Säure; die Dissoziationskonstante beträgt  $7 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$ . Wegen der schwachen Dissoziation der Blausäure reagiert die wässrige Lösung der Alkalicyanide stark alkalisch und riecht gleichzeitig nach Blausäure, besonders stark beim Ammoncyanid. Sowohl der flüssige als auch der dampfförmige Cyanwasserstoff brennt mit rötlicher Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt er sich in allen Verhältnissen.

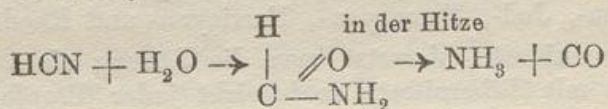
Die Blausäure sowie deren Salze sind äußerst giftig!

Die wässrige Lösung der Blausäure ist wenig haltbar; es entsteht darin ein brauner Absatz unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und Ammoniak:



Durch Zusatz von wenig Mineralsäure hält sich die Blausäure viel länger, aber auch dann findet mit der Zeit obige Spaltung in Ammoniak und Ameisensäure statt.

Durch kalte konzentrierte Salzsäure wird die Blausäure in Formamid verwandelt. In der Hitze aber spaltet sich diese Verbindung fast glatt in Kohlenoxyd und Ammoniak:



Die Bindung  $-\text{C}\equiv\text{N}$  muß man als typisch homöopolar annehmen; der Wasserstoff, der an den Kohlenstoff gebunden ist, ist nahezu dem Kraftfeld des unveränderten vierwertigen Kohlenstoffatoms ausgesetzt und hat daher kaum Neigung zur Dissoziation. Diese große Bindungsfestigkeit erscheint auch wieder, wenn sich das Cyanion an mehrwertige Kationen unter Komplexbildung anlagert.

In seinen Fällungsreaktionen zeigt das freie Cyanion große Ähnlichkeit mit dem Chlorion.

Zur Extraktion von metallischem Gold aus goldführendem Sand unter Bildung von komplexen Goldecyaniden wird Kaliumcyanid in großen Mengen verbraucht (vgl. Gold).

**Löslichkeitsverhältnisse der Cyanide.** Die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser. Die übrigen Cyanide, ausgenommen das nicht ionisierte Cyanquecksilber, sind in Wasser schwer bis unlöslich.

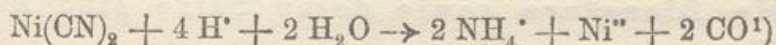


### Reaktionen auf nassem Wege.

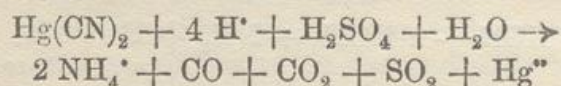
1. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt alle löslichen Cyanide, ausgenommen Cyanquecksilber, in der Kälte unter Freisetzung von Blausäure, erkennbar am Geruch.

Die unlöslichen Cyanide werden durch verdünnte Schwefelsäure nur in der Wärme zersetzt.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme alle Cyanide, sowohl die einfachen wie die komplexen. Hierbei werden die Metalle in Sulfate, der Kohlenstoff des Cyans in Kohlenoxyd und der Stickstoff des Cyans in Ammoniak resp. in Ammonsulfat verwandelt:

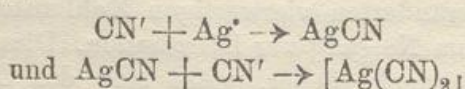


Quecksilbercyanid entwickelt neben Kohlenoxyd Kohlendioxyd und eine entsprechende Menge Schwefelsäure wird zu Schwefeldioxyd reduziert.

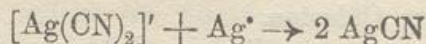


3. Kohlendioxyd. Leitet man durch eine Lösung eines Alkalicyanids, bei Gegenwart von Natriumbikarbonat,<sup>2)</sup> einen Strom von Kohlendioxyd in der Kälte, so entweicht allmählich alle Blausäure, bei Siedetemperatur, bedeutend rascher. Leitet man das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung, so entsteht eine weiße Fällung von Silbercyanid (Unterschied von Chlor-, Brom-, Jod-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff).

4. Silbernitrat. Versetzt man die Lösung eines Alkalicyanids tropfenweise mit Silbernitrat, so bewirkt jeder Tropfen eine weiße, käsige Fällung von Silbercyanid, das aber beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, weil es im Überschuß des Alkalicyanids löslich ist:



Das Komplexion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$  wird auf weiteren Zusatz von Silbernitrat vollständig in Silbercyanid verwandelt:



Die Fällung ist daher nur bei Anwesenheit eines Überschusses von Silbernitrat vollständig.

<sup>1)</sup> Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt die Alkalicyanide schon in der Kälte glatt in Sulfat, unter Entwicklung von Kohlenoxyd.

<sup>2)</sup> Ferro- und Ferricyanalkalien werden durch  $\text{CO}_2$  in neutraler Lösung unter reichlicher Entwicklung von  $\text{HCN}$  zersetzt, nicht aber bei Gegenwart von genügend Natriumbikarbonat.

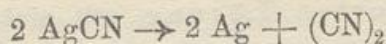


Empfindlichkeit: 1—0.03 mg im Liter.

Silbercyanid ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, merklich löslich in konzentrierter Salpetersäure und sehr leicht in Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankalium. Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Lösung in Ammoniak und Cyankalium das Cyansilber wieder aus.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt das Silbercyanid in der Wärme unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Chlorsilber (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodsilber).

Durch Glühen von Cyansilber erhält man Dicyangas, metallisches Silber und braunes, schwerflüchtiges, polymeres Cyan (Paracyan), welches sich durch weiteres Erhitzen vollständig verflüchtigt unter Hinterlassung von reinem Silber:

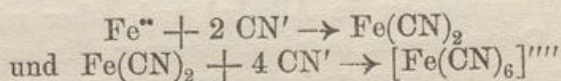


Viel sicherer als mit Silbernitrat läßt sich die Blausäure nachweisen mittels der Berlinerblau- und Rhodaneisenreaktion.

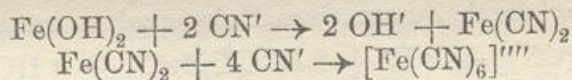
#### 5. Berlinerblaureaktion.

Berlinerblau,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$ , entsteht bei der Einwirkung von Ferrisalzen auf Ferrocyanalkalium (vgl. Seite 143).

Um also mit Cyanion etc. diese Reaktion auszuführen, muß man letzteres in Ferrocyanion überführen. Dies geschieht durch Zusatz von Ferrosalz, wodurch zuerst Ferrocyanid entsteht, das sich in einem Überschuß von Cyankalium unter Bildung von Ferrocyanalkalium löst:



Noch leichter geht die Bildung des Ferrocyanalkaliums vor sich, wenn man das Cyankalium auf Ferrohydroxyd einwirken läßt



Man braucht zur Bildung des Ferrocyanalkaliums wenig Eisen und viel Cyankalium. Daher versetzt man die alkalische Lösung des Alkalicyanids mit sehr wenig Ferrosulfat und kocht, säuert dann mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid,<sup>1)</sup> wobei die Berlinerblaubildung sofort eintritt. Sind nur Spuren von Cyanid vorhanden, so erscheint die salzsaure Lösung grün, scheidet aber nach einigem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau ab.

Von der Berlinerblaureaktion macht man Gebrauch zum Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach der Methode von Lassaigne (vgl. Seite 318). Empfindlichkeit: 2 mg im Liter.

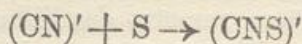
<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Cyanid braucht man kein  $\text{FeCl}_3$  zuzusetzen, weil durch Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit, worin  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  suspendiert ist, letzteres zum Teil in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und beim Ansäuern mit  $\text{HCl}$  in  $\text{FeCl}_3$  übergeht.



## 6. Die Rhodaneisenreaktion.

Rhodanalkalien erzeugen in Ferrisalzlösungen blutrot gefärbtes, lösliches Eisenrhodanid  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

Das Cyanid muß daher zunächst in Rhodanid übergeführt werden, was durch Erhitzen mit Schwefel



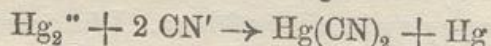
oder Behandeln mit Alkalipolysulfiden mit Leichtigkeit geschieht.

Den Schwefel führt man dem Cyanion am besten in Form von Ammoniumpolysulfid zu:



Man versetzt zu diesem Zweck einige Tropfen der zu prüfenden, konzentrierten Lösung mit einigen Tropfen gelben Ammonsulfids auf einem Porzellantiegeldeckel, dampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, säuert mit wenig Salzsäure<sup>1)</sup> an und versetzt mit einem Tropfen Ferrichlorid, wobei die charakteristische blutrote Färbung auftritt, wenn auch nur Spuren von Cyanid vorhanden waren. Empfindlichkeit: 0.1 mg im Liter.

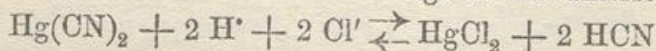
7. Merkuronitrat erzeugt in Lösungen von Alkalicyaniden eine graue Fällung von metallischem Quecksilber:



## Verhalten des Merkuricyanids.

Das Merkuricyanid ist in Alkohol und Äther reichlich löslich. Es enthält die Cyangruppen in nichtionogener Bindung, so daß fast alle Reaktionen auf Cyanion mit diesem Salz versagen.

Verdünnte Schwefelsäure setzt dementsprechend aus Merkuricyanid keinen Cyanwasserstoff in Freiheit. Das geschieht erst, wenn man die Verdrängung durch Zusatz eines Halogensalzes unterstützt. Z. B.:



Bei Gegenwart von löslichen Chloriden wird das Quecksilbercyanid leicht durch Schwefelsäure, sogar auch durch Oxalsäure und Weinsäure<sup>2)</sup> zersetzt. Destilliert man daher eine Lösung von Quecksilbercyanid und Kochsalz nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure, so erhält man ein cyanwasserstoffhaltiges Destillat, das alle Reaktionen der Blausäure gibt.

Durch Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide wird das Merkuricyanid glatt zersetzt in unlösliches Merkurisulfid und Cyanwasserstoff bzw. Cyanalkali. Filtriert man das Quecksilbersulfid ab, so kann man mit dem Filtrat die Rhodaneisenreaktion leicht vornehmen

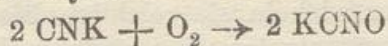
<sup>1)</sup> Das Ansäuern ist notwendig, um das  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zu zerstören, weil dieses mit dem Ferrichlorid schwarzes Ferrisulfid geben und dadurch die Färbung des Rhodaneisens verdecken würde.

<sup>2)</sup> P. C. Plugge, Z. f. analyt. Ch. 18 (1879), S. 408.

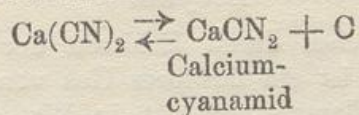


### Verhalten der Cyanide beim Glühen.

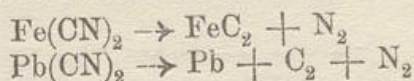
Die Cyanide der Alkalien schmelzen bei Luftabschluß ohne Zersetzung. An der Luft erhitzt, nehmen sie begierig Sauerstoff auf unter Bildung von Cyanat:



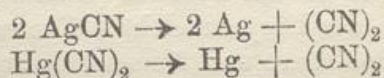
Daher sind die Alkalicyanide starke Reduktionsmittel (vgl. S. 263). Die Cyanide der alkalischen Erden zerfallen beim Erhitzen in Cyanamide und Kohlenstoff:



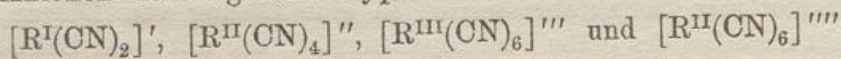
Die Cyanide der zweiwertigen, schweren Metalle zerfallen beim Glühen bei Luftabschluß in Stickstoff und Metallkarbid und letzteres oft weiter in Metall und Kohlenstoff:



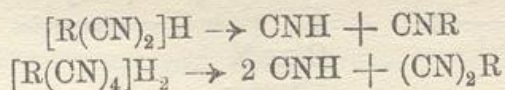
Die Cyanide der dreiwertigen Metalle sind in freiem Zustand nicht bekannt, die der edlen Metalle spalten sich glatt in Dicyan und Metall:



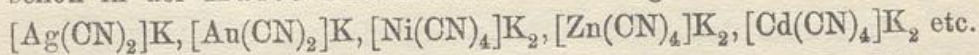
Charakteristisch für die Cyanide der schweren Metalle ist ihre leichte Löslichkeit in Alkalicyaniden unter Bildung komplexer Salze mit Anionen der folgenden Typen:



Die beiden ersten Säuren sind so unbeständig, daß sie bei ihrer Freisetzung sofort in Blausäure und Cyanid zerfallen:



Daher entwickeln alle Cyanide, welche sich von diesen Säuren ableiten, beim Behandeln mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schon in der Kälte Blausäure. Hieher gehören:



Diese Salze sind so komplex, daß die wenigen Schwermetallionen, welche sie in die wässrige Lösung senden, von Alkalihydroxyd, Alkalikarbonat und Ammoniak nicht mehr gefällt werden. Daher lösen sich die Hydroxyde (und Oxyde) und Karbonate dieser Metalle in Alkalicyaniden unter Bildung von obigen komplexen Salzen.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Silber- und Cadmiumsalz leicht, das Zinksalz schwer und das Nickelsalz nicht zersetzt.



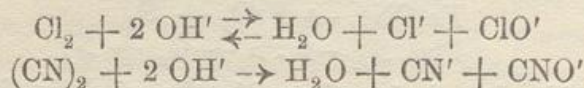
Die Säuren von der allgemeinen Formel:  $[R^{III}(CN)_6]H_3$  und  $[R^{II}(CN)_6]H_4$  sind im Gegensatz zu den vorigen verhältnismäßig beständig und können meist aus ihren Salzen durch kalte Mineralsäure ohne erhebliche Blausäureentwicklung abgeschieden werden; in der Hitze dagegen entwickeln sie reichlich Blausäure.

Als typische Repräsentanten dieser Säuren haben wir die Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure und die Kobalticyanwasserstoffsäure<sup>1)</sup> (siehe diese).

### Dicyan.

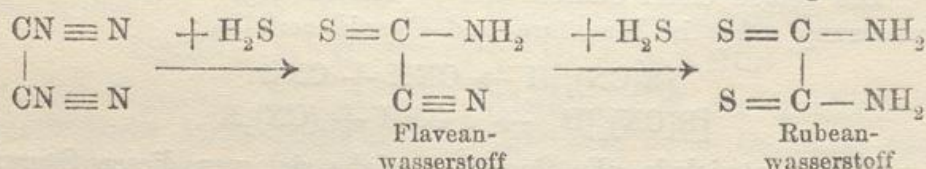
Das Dicyan, welches durch Erhitzen der Cyanide der edlen Metalle erhalten wird, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, brennt mit rötlicher Flamme und ist in Wasser löslich (25 Teile Wasser lösen 100 Volumteile Dicyan).

Wie das Chlor auf Alkalihydroxyd unter Bildung von Chlorid und Hypochlorit einwirkt, so das Dicyan unter Bildung von Cyanid und Cyanat:



Die wässrige Lösung hält sich indessen nicht lange, sondern scheidet nach und nach braune Flocken (Azulmsäure) ab. Dabei entsteht durch Hydrolyse des Dicyanmoleküls Cyanwasserstoff und Cyansäure einerseits und Oxalsäure und Ammoniak andererseits unter Beibehaltung der (C-C)-Bindung. Durch Hydrolyse der Cyangruppe entsteht Ammoniak und Ameisensäure. Ammoncyanat lagert sich dabei noch in den isomeren Harnstoff um.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Dicyan, so entsteht zunächst der gelbe Flaveanwasserstoff, der mit mehr Schwefelwasserstoff in roten kristallinischen Rubeanwasserstoff übergeht.



Vgl. Seite 217 und 224.

### Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Erhitzt man ein wenig einer stickstoffhaltigen Substanz mit etwas metallischem Natrium oder Kalium in einem engen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen bis zum Weichwerden des Glases,

<sup>1)</sup> Die Kobaltocyanwasserstoffsäure ist äußerst unbeständig, ebenso die Mangano- und Manganicyanwasserstoffsäure. Ihre Salze entwickeln mit verdünnter kalter Mineralsäure Blausäure.