



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

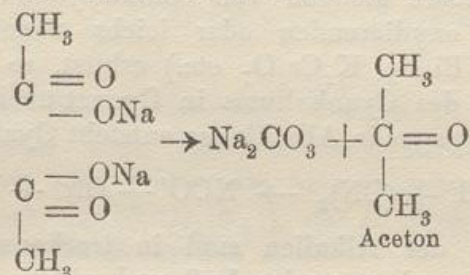
Cyansäure

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

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Acetate werden beim Glühen zersetzt, unter Hinterlassung von Karbonat, Oxyd oder Metall und Kohlenstoff und Entwicklung von brennbaren Dämpfen und Gasen.

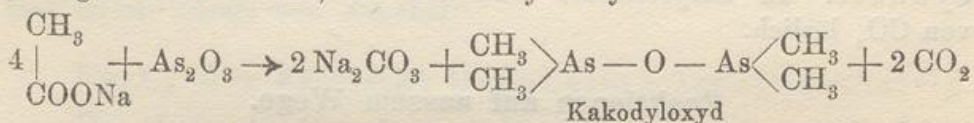
Alkaliacetate zerfallen in Karbonat und Aceton:



Über den Nachweis des Acetons siehe L. Rosenthaler. Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1923, S. 161.

Die Acetate der Erden und alkalischen Erden hinterlassen stets Oxyd, die Acetate der edlen Metalle Metall.

Kakodylreaktion. Erhitzt man ein trockenes Acetat (am besten ein Alkaliacetat) mit Arsentrioxyd, so entsteht ein höchst widrig riechendes Gas, das Kakodyloxyd:



Trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sie doch nicht zuverlässig, weil andere organische Säuren, wie Butter- und Valeriansäure, ähnliche Reaktionen geben.

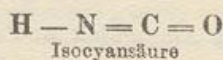
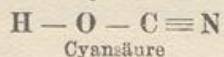
Cyansäure HOCN, HNCO.¹⁾

Diese höchst unbeständige Säure erhält man durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure (HCNO)₃ als farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, die in wässriger Lösung sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:



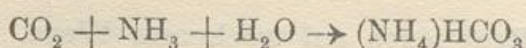
und diese vereinigen sich unter Bildung von Monoammoniumkarbonat:

¹⁾ Für die Cyansäure kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



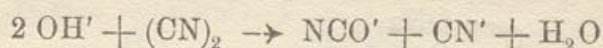
Jede der beiden Formeln vermag einen Teil der Umsetzungen der Cyansäure zu erklären. Wahrscheinlich besteht die flüssige Cyansäure aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

²⁾ Zunächst addiert die Cyansäure Wasser und geht über in die sehr unbeständige Carbaminsäure:



Die Salze der Cyansäure, die Cyanate, sind viel beständiger und werden durch Oxydation der Cyanide erhalten.

Durch bloßes Schmelzen von Cyankalium an der Luft entstehen schon meßbare Mengen von Kaliumcyanat. Wird aber das Cyankalium mit oxydierenden oder leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen (PbO , Bi_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc.) erhitzt, so gelingt es leicht, die Gesamtmenge des Cyankaliums in Cyanat überzuführen. Durch Einleiten von Dicyngas in Alkalilauge entsteht Cyanat neben Cyanid:



Die Cyanate der Alkalien sind in trockenem Zustand recht beständig, zerfließen aber an der Luft und gehen, unter Mitwirkung des Wassers, allmählich in Monoalkalikarbonat und Ammoniak über:

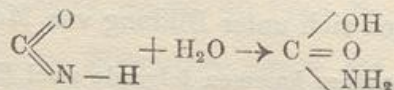


Löslichkeitsverhältnisse der Cyanate. Die Cyanate der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser. Unlöslich in Wasser sind Silber-, Merkuro-, Blei- und Kupfercyanate. In Salpetersäure sind alle Cyanate unter Entwicklung von CO_2 löslich.

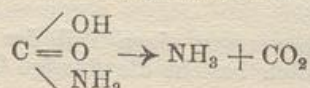
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine frisch bereitete kalte Lösung von Kaliumcyanat.

1. Verdünnte Schwefelsäure setzt die Cyansäure sofort in Freiheit; diese zerfällt aber, wie oben angegeben, sofort in Kohlensäure und Ammoniak. Es findet daher eine starke Kohlendioxydentwicklung statt. Das entweichende Kohlendioxyd reißt stets kleine Mengen unersetzter Cyansäure mit sich, erkennbar an dem äußerst stechenden Geruch. Nach der Zersetzung enthält die Lösung Ammonsulfat, erkennbar daran, daß sich beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.



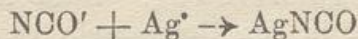
die sofort in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:



Ganz anders verhält sich die isomere Knalisäure ($\text{C} = \text{N} - \text{OH}$), die in Hydroxylamin und in Ameisensäure zerfällt: $\text{C} = \text{NOH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{OH}$.

2. Konzentrierte Schwefelsäure verhält sich ähnlich.

3. Silbernitrat erzeugt eine weiße käsige Fällung von Silbercyanat:

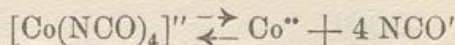


löslich in Ammoniak und Salpetersäure (Unterschied von Cyansilber).

4. Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

5. Kobaltacetat wird durch Kaliumcyanatlösungen lasurblau gefärbt. Es bildet sich hierbei das von Blomstrand entdeckte Kobaltokaliumcyanat $[\text{Co}(\text{NCO})_4]\text{K}_2$ ¹⁾, das in dunkelazurblauen tetragonalen Kristallen erhalten werden kann.

Die blaue Verbindung löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe. Bei Anwendung von viel Wasser verschwindet die blaue Farbe, weil das Komplexion in seine Bestandteile zerfällt.



Fügt man zu der farblos gewordenen Lösung noch mehr Kaliumcyanat, so tritt die blaue Farbe wieder auf. Dasselbe erreicht man durch Zusatz von Alkohol.

Fast jedes käufliche Cyankalium ist cyanathaltig.

Um darin die Cyansäure nachzuweisen, muß zuerst die Blausäure verjagt werden, weil die Kobaltreaktion bei ihrer Gegenwart ganz aufgehoben werden kann.

Man verfährt hiebei nach E. A. Schneider²⁾ wie folgt:

Man löst ca. 3—5 g des zu prüfenden Cyankaliums in 30 bzw. 50 ccm kalten Wassers und leitet 1—1½ Stunden Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit; die Blausäure wird vertrieben.

Das Kaliumcyanat wird nicht merklich angegriffen.

Man versetzt nur 1 ccm der Flüssigkeit mit 25 ccm absolutem Alkohol (um das Kaliumkarbonat auszufällen) und filtriert. Das alkoholische Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Essigsäure und hierauf mit einigen Tropfen alkoholischer Kobaltacetatlösung.

Enthält das angewandte Cyankalium 0.5% Kaliumcyanat, so ist die Blaufärbung deutlich zu erkennen.³⁾

¹⁾ Journal für praktische Chemie [2], 3, 206.

²⁾ B. B. 1895, S. 1540.

³⁾ Versuche, die in diesem Laboratorium von P. Rieder ausgeführt wurden, bestätigten Schneiders Angaben. Zu bemerken ist, daß die Rhodanate der Alkalien dieselbe Reaktion geben (vgl. Seite 179 und 327).