

Beitrag zur Analyse der Handels-Cyanide. Eine exacte Methode zur Bestimmung der Cyansäure. Ein eigenthümliches Cyan- Doppelsalz. Cyanantidot.

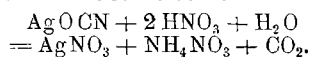
Von Otto Herting.

Mit dem steigenden Verbrauch des Cyankaliums bezw. des Kaliumnatriumcyanids zur Goldextraktion ist die Aufmerksamkeit der Fabrikanten auf die möglichst billige Herstellung dieser Salze sowohl als auch auf jene Prozesse, bei welchen Cyan als Nebenproduct auftritt — ich erinnere nur an die Leuchtgasfabrikation — gelenkt. Auch der Analytiker muss sich in Folge dessen mit der Untersuchung der Cyanide eingehender befassen und die schnellen, dabei exacten, Arbeitsweisen auswählen. In Anbetracht der höchst giftigen Eigenschaft des Cyans ist es wohl der Mühe werth, des jetzt verwendeten Antidots zu gedenken.

In unserer Zeitschrift (Heft 11, S. 275) wurde die Arbeit Mellor's „Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten nebeneinander“ auszugsweise (Zeitschr. anal. Chem. 40, 17) reproducirt. Bemerkenswerth ist zunächst, dass der Verfasser behufs Ausfällung etwa vorhandener Carbonate — die übrigens wohl stets zugegen sind — Calciumnitrat anwendet. Baryumnitrat, welches Moldenhauer in Lunge's chem. techn. Untersuchungsmethoden I, S. 488 vorschreibt, ist zu verwerfen, da das Baryumcyanat in Wasser unlöslich ist.

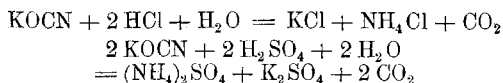
Was nun die Bestimmung des Cyans (das Cy des Cyanids) anbetrifft, so ist die von Mellor empfohlene Arbeitsweise von Denigès wohl die zuverlässigste und somit die beste. Die Methode nach Fordos und Gelis (Lunge, Bd. I, S. 489) liefert stets zu hohe Resultate. Was aber die Methode Mellor-Allen behufs Bestimmung der Cyansäure, nämlich die Rücktitrirung der überschüssigen $n\text{-HNO}_3$ mit $n\text{-NaOH}$ anbetrifft, so kann ich dieselbe nicht für vollständig zuverlässig anerkennen, da die damit erzielten Resultate mit denen anderer Methoden zu abweichend ausfielen. Die Temperatur beim Digeriren des Gemisches von Cyansilber und Silbercyanat (50° , wie lange?) scheint nicht hoch genug zu sein; es muss richtiger sein, die abgemessene $n\text{-HNO}_3$ wenigstens eine Stunde auf dem Wasserbade auf das

Silbercyanat einwirken zu lassen, wie es Lunge-Moldenhauer vorschreiben. Es ist dann auch zu berücksichtigen, dass sich in dem mit NaOH zu titirenden Filtrate ein Ammonsalz befindet n. d. F.



Indessen sollen die von mir in dieser Hinsicht ausgeführten Analysen noch nicht genügen, den Stab über den Werth obiger maassanalytischer Methode zu brechen.

Ich will nun meine Methode angeben, welche unter der sicheren Voraussetzung, dass eine Stickstoffbestimmung aufs Genaueste ausgeführt werden kann, darauf beruht, dass Kaliumcyanid durch Salzsäure oder Schwefelsäure in Kaliumchlorid bezw. Kaliumsulfat und Cyanwasserstoffsäure zerlegt wird und dass Kaliumcyanat durch diese Säuren in Kaliumchlorid bezw. -sulfat, in Chlorammon bezw. Ammonsulfat und Kohlensäure umgewandelt wird:



Zur Bestimmung der Cyansäure in den Cyaniden verwendet man 0,2 bis 0,5 g des Salzes, löst dasselbe in einer Porzellanschale in einigen cem Wasser, setzt verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, bringt auf dem Wasserbade zur Trockne, löst in Wasser und bestimmt in dieser Lösung den Stickstoffgehalt durch Destillation mit Natronlauge, wobei man in $\frac{1}{5} n\text{-H}_2\text{SO}_4$ auffängt und mit $\frac{1}{5} n\text{-NH}_4\text{OH}$ zurücktitrirt; als Indicator dient Fluoresceïn. Den ermittelten N-Gehalt berechnet man auf CNO bezw. KCNO. Die Anwesenheit von Chlorammon, welches vorhanden ist, wenn man behufs Kaliumbestimmung ein cyanathaltiges Cyansalz mit Salzsäure zersetzt und diese Lösung direct mit Platinchlorid behandelt, ist selbstverständlich eine zu falschen Resultaten führende Ursache. Man muss zur quantitativen Kaliumbestimmung nach der Platinmethode das Salz in einer Platinschale mit HCl zersetzen, eindampfen und das Chlorammon durch Glühen verjagen, doch mit der Vorsicht, dass die Temperatur nur zur dunklen Rothglut kommt, damit nicht KCl verflüchtigt wird.

Vor Kurzem ist mir ein Cyanid zur Analyse gegeben worden, welches 38,85 Proc. Cy

enthielt (reines Cyankalium besteht aus 40 Proc. Cy und 60 Proc. K); eine nähere Untersuchung ergab aber einen Kaliumgehalt von 31,45 Proc. und den aussergewöhnlich hohen Stickstoffgehalt von 15,83 Proc.

Die Vollanalyse dieses Cyansalzes ergab folgendes Resultat:

0,03 Proc.	Unlösliches (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃)
0,33 -	Feuchtigkeit
19,22 -	NH ₄
31,45 -	K
38,85 -	Cy
2,94 -	CO ₂
2,65 -	CNO
1,07 -	O (durch Berechnung der CO ₂ auf K ₂ CO ₃)
2,93 -	OH
0,44 -	Cl
99,91	

— Spuren von Eisen.

Es handelte sich nun darum, wie dieses Salz auf Grund obiger Resultate zusammengesetzt sein kann. Beim Behandeln einer Probe mit warmem Alkohol hinterblieb Kaliumcarbonat. Die durch Magnesiumnitrat erhaltene OH-Zahl kann nur auf KOH, nicht auf NH₄OH berechnet werden. Die Cyansäure muss ebenfalls als an Kalium gebunden angenommen werden, da sich eine Ammoniumcyanatlösung schnell zersetzt, während die Lösung dieses Salzes mehrere Tage unverändert blieb. Demnach scheint das Kaliumammoniumcyanid von nachstehender Zusammensetzung vorzuliegen:

0,03 Proc.	Unlösliches
0,33 -	Feuchtigkeit,
46,98 -	NH ₄ CN
27,72 -	KCN
9,22 -	K ₂ CO ₃
5,06 -	KCNO
9,65 -	KOH { gefunden: 3,16 Proc. OH
	berechnet: 2,93 - OH
0,92 -	KCl
99,91	

Hierbei muss ich noch bemerken, dass ich bei der Bestimmung des Hydratwassers nach der Mg(NO₃)₂-Methode die Zahl 3,16 Proc. erhielt, die vielleicht etwas zu hoch ausgefallen sein kann; 2,93 Proc. OH ist durch Berechnung des restirenden K auf KOH angenommen.

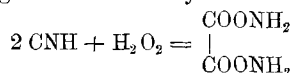
Das Kalium-Ammonium-Cyanid obiger Zusammensetzung bildet rein weisse, amorphe Stücke, welche stark nach Blausäure riechen; beim Glühen im offenen Porzellantiegel findet eine Gewichtszunahme (Bildung von Cyanat) statt. Die wässrige Lösung bleibt, wie schon oben erwähnt, mehrere Tage unverändert, es tritt keine Azulmsäurebildung ein.

Was die Fähigkeit des Ammoncyanids in der Form dieses Doppelsalzes, Gold aus den Tailings zu extrahieren, anbetrifft, so kann man wohl ohne Experiment im grösseren

Maassstabe kaum ein Urtheil fällen. Ebenso ist die Frage offen, wie dieses Salz dargestellt worden ist. —

Mit der steigenden Verwendung der giftigen Cyanide tauchte naturgemäss auch die Frage nach einem sicheren Antidot auf. Diese Frage ist nunmehr durch Professor Kobert und seinen Schüler Krohl gelöst worden. Ich mache auf den Jahresbericht 1899 (herausgegeben im März 1900) der Firma „Merck“ aufmerksam. In dieser Broschüre wird die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds als Cyanantidot, von welchem eine 30-proc. Lösung zur Magenausspülung und eine 3-proc. Lösung zur subcutanen Injection verwendet wird, beschrieben.

Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds beruht darauf, dass die Cyanwasserstoffsäure zu ungiftigem Oxamid oxydirt wird:



Seit 3 Jahren findet diese Methode (The Journal of the chemical and metallurg. society of South-Africa 1899) der Cyanvergiftungs-Behandlung in den englischen Goldminendistricten günstige Verwendung. Es sollte demnach wohl angebracht sein, in den verschiedenen Kalendern und Taschenbüchern, wo meistens einige Seiten dem Capitel: „Erste Hilfe bei plötzlichen Unglücksfällen etc.“ gewidmet sind, dieser H₂O₂-Behandlung zu gedenken. Bei Cyanvergiftungen handelt es sich meistens nur um Vergiftungen durch Einathmen der HCN; was da z. B. „Salmiakgeist tropfenweise in Schleim“ nutzen soll, leuchtet wohl dem Chemiker nicht ein. Die kleine Operation der subcutanen Injection kann aber ein Chemiker oder Werkmeister schnell erlernen.

Käufliches Kupferoxyd.

Von Dr. Paul Drawe, Görlitz.

In den Glashütten werden grosse Mengen käuflichen Kupferoxyds zum Grünfärben der Glasflüsse benutzt. Um eine intensive und reine Farbe zu erhalten, ist es natürlich unbedingt erforderlich, dass das Kupferoxyd keine anderen färbenden Substanzen enthält, wobei man in erster Linie an Eisenverbindungen denken könnte. Nun sind mir in letzter Zeit von Glashütten Kupferoxyde zur Untersuchung übergeben worden, in denen Eisen nur in ganz geringen Mengen enthalten war und die trotzdem die gewünschte Färbung nicht erzielen liessen. In allen diesen Proben, die von renommierten Fabriken stammten, bei denen von vornherein von einer ab-