

Die Natriumhydroxyd-Natriumcyanidschmelze

VON ROBERT HÖLTJE

Mit einer Figur im Text

Vor einiger Zeit zeigten BRUNCK und HÖLTJE¹⁾, daß die fast in Vergessenheit geratene Ätznatronschmelze bei richtiger Ausführung eine elegante und vielseitige Aufschlußmethode der analytischen Chemie ist. So ließen sich Silikate, Titanate, Phosphate, Wolframate u. a. durch Schmelzen mit Ätznatron bei etwa 400° im Nickeltiegel leicht aufschließen. Bei verschiedenen anderen Substanzen, die durch NaOH allein nicht vollständig in lösliche Verbindungen überführt werden konnten, gelang der Aufschluß durch geeignete Zusätze zum Schmelzmittel. So konnte Zinnstein bei Zusatz von wenig NaCN glatt in Stannat umgewandelt werden. Dabei wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet, die auch bei Abwesenheit von SnO₂ in der Schmelze stattfand. In dem freiwerdenden Gas ließen sich H₂, N₂ und NH₃ nachweisen. Diese Beobachtungen veranlaßten mich, die Reaktion zwischen NaOH und NaCN näher zu untersuchen.

1. Arbeitsweise

Die Versuchsanordnung wurde so gewählt, daß die Umsetzungen zwischen NaOH und NaCN auch bei Abwesenheit von Luft und im Vakuum verfolgt werden konnten.

Das Gemisch von NaOH und NaCN kam in einen Silbertiegel *T* (Fig. 1), der in ein Gefäß aus Supremaxglas gestellt wurde (Inhalt 100 cm³). Der Tiegel war mit 2 Deckeln lose verschlossen. Der untere in den Tiegel eingehängte Deckel verhinderte, daß Teile der beim Arbeiten im Vakuum stark zum Spritzen neigenden Schmelze an den oberen Deckel und von dort in den Raum außerhalb des Tiegels gelangten. Das Glasgefäß *G* wurde durch ein Schlißstück mit angesetztem Kapillarrohr verschlossen. Dieses verband man durch paraffinierten Kapillarschlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Gaspipette *P*, die zum Abpumpen des entwickelten Gases diente. Die Pipette war ihrerseits mit einer HEMPELschen Gasbürette (Sperrflüssigkeit Hg) verbunden. Als Verschuß bei *a* und *b* dienten Quetschhähne, die sich als ausreichend erwiesen. Das Reaktionsgefäß wurde in seiner unteren Hälfte durch einen elektrischen Tiegelofen geheizt. As-

¹⁾ O. BRUNCK u. R. HÖLTJE, Z. angew. Chem. 45 (1932), 331.

bestplatten isolierten den Ofen nach oben, so daß der Schliff des Gefäßes nur mäßig erwärmt wurde. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement dicht neben dem Glasgefäß angebracht.

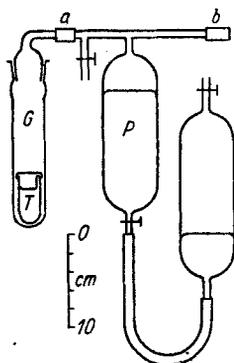


Fig. 1

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente das reinste NaOH des Handels in Plätzchenform, das 1,5% Na_2CO_3 enthält. Das NaCN wurde aus alkoholischer NaOH-Lösung und flüssigem HCN bereitet. Es war nicht notwendig, für die Schmelzversuche carbonatfreie Präparate zu verwenden, da in der Schmelze ohnehin Na_2CO_3 gebildet wurde. Man mußte nur den Carbonatgehalt der Präparate sorgfältig bestimmen, von Zeit zu Zeit kontrollieren und in Rechnung setzen.

Nach Einwiegen der durch Erhitzen im Vakuum weitgehend entwässerten Präparate wurde das Reaktionsgefäß evakuiert und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das entwickelte Gas wurde nach den Methoden der technischen Gasanalyse untersucht. Nach Absorption des NH_3 mit verdünnter H_2SO_4 bestimmte ich H_2 durch Verbrennen mit Luft an Pd-Asbest. Die Menge des N_2 ergab sich stets als nicht absorbierbarer Gasrest. War O_2 zu bestimmen, so wurde dieser mit P gebunden. Eine Kontrolle der Gasanalyse bot die Wägung des Reaktionsgefäßes vor und nach jedem Versuch. Die Schmelze wurde in CO_2 -freiem Wasser gelöst und die Lösung unterteilt. In der einen Hälfte bestimmte ich Na_2CO_3 gravimetrisch durch Auffangen des CO_2 in KOH nach Austreiben mit H_2SO_4 , wobei die Blausäure durch Zusatz von AgNO_3 gebunden wurde. In der anderen Hälfte wurde das bei der Reaktion nicht verbrauchte NaCN durch Titrieren mit AgNO_3 bei Gegenwart von NH_3 und KJ ermittelt. Es war ferner nötig, den meist kleinen NH_3 -Gehalt der Schmelze, der vermutlich durch Bildung von etwas NaNH_2 bedingt war, zu berücksichtigen. In dem zur CO_2 -Bestimmung verwendeten Anteil wurde das NH_3 mit NaOH ausgetrieben, in H_2SO_4 aufgefangen und maßanalytisch bestimmt.

2. Schmelzen von NaOH + NaCN bei Gegenwart von H_2O

Wird ein Gemisch von NaOH und NaCN unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Vakuum geschmolzen, so tritt unterhalb 500° keine nennenswerte Umsetzung ein. Erst bei höherer Temperatur kommt es zu einer Reaktion, über deren Verlauf weiter unten berichtet wird. Setzt man dagegen dem NaOH-NaCN-Gemisch eine kleine Menge Wassers zu, so beginnt bei 300° eine Gasentwicklung, die bei 350 bis

400° lebhaft wird. Die Menge des entwickelten Gases hängt von der zugegebenen Wassermenge ab, wie die folgenden Zahlen zeigen:

1 g NaOH + 0,1 g NaCN + H₂O auf 350° im Vakuum erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung.

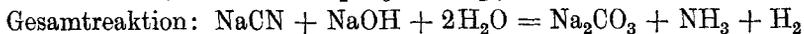
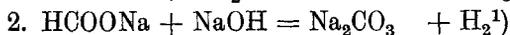
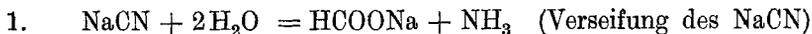
Angewandt mg H ₂ O . . .	2	7	13	21	31
Erhalten cm ³ Gas	2,2	12	20	29	41

Hieraus geht hervor, daß das Wasser bei der Reaktion beteiligt ist. Die Gasentwicklung hört auf, wenn alles Wasser verbraucht ist. Das frei gewordene Gas besteht nur aus H₂ und NH₃. In der Schmelze geht das NaCN, soweit es überhaupt umgesetzt wird, größtenteils in Na₂CO₃ über. Die folgende Tabelle 1 enthält die Versuchszahlen (Nr. 1—7). Bei diesen und allen folgenden Versuchen wurde das NaOH stets im Überschuß angewandt (je 1 g). Durch Änderung der NaOH-Menge wurde der Reaktionsablauf nicht wesentlich beeinflusst.

Tabelle 1
Schmelzen von NaOH + NaCN bei Abwesenheit von O₂

Nr.	Angewandt		Umgesetzt mMol NaCN	Entstanden mMol			Art des Erhitzens
	mMol NaCN	mMol H ₂ O		Na ₂ CO ₃	NH ₃	H ₂	
1	2,94	1,72	0,76	0,69	0,70	0,69	15 Stunden 300°
2	1,67	1,72	0,93	0,84	0,82	0,85	15 „ 380°
3	1,29	1,16	0,70	0,57	0,58	0,60	15 „ 380°
4	1,83	1,17	0,72	0,62	0,61	0,63	6 „ 380°
5	2,09	1,11	0,65	0,57	0,59	0,57	3 „ 310°
6	1,95	1,11	0,71	0,59	0,62	0,61	15 „ 360°
7	1,89	0,56	0,45	0,29	0,32	0,32	5 „ 350°
8	414,	—	0,93	0,65	0,01	0,70	3 „ 600°
9	3,03	—	1,58	0,80	0,03	1,14	10 „ 600°
10	1,93	—	1,03	0,43	0,08	0,87	2 „ 620°

Nach den Versuchen 1—7 gehen 85—90% des umgesetzten NaCN in Na₂CO₃ über. Gleichzeitig entstehen NH₃ und H₂ und zwar je 1 Mol pro Mol Na₂CO₃. Offenbar ist folgender Reaktionsablauf anzunehmen:



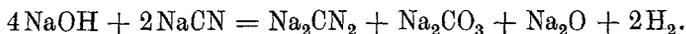
Diese Gleichung erfordert für 1 Mol Na₂CO₃ je 2 Mol H₂O in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Nur bei Versuch 1 wurde aus unbekanntem Gründen mehr Wasser verbraucht. Der Rest des nicht in Carbonat übergegangenen Cyanids setzte sich,

¹⁾ Vgl. GMELIN, 8. Aufl., Bd. Natrium, S. 810.

wie qualitativ nachgewiesen wurde, zu Natriumcyanamid, Dicyandiamid und verwandten Stoffen um. Die Menge des Na_2CN_2 war in der Regel um so größer, je höher die Reaktionstemperatur gewesen war. Auf Cyanamid, das wichtigste Nebenprodukt, wurde mit ammoniakalischer Silberlösung geprüft: Gelber Niederschlag von Ag_2CN_2 , schwer löslich in verdünntem NH_3 , löslich in verdünnter HNO_3 .

3. Schmelzen von $\text{NaOH} + \text{NaCN}$ bei Abwesenheit von Wasser

Werden scharf getrocknetes NaOH und NaCN zusammengeschmolzen, so beginnt erst oberhalb 500° in der Schmelze eine Reaktion, die bei 600° lebhafter wird. Das frei werdende Gas enthält nur geringe Mengen NH_3 und besteht im übrigen aus H_2 . Das NaCN geht teils in Na_2CO_3 , teils in Na_2CN_2 über, vermutlich nach folgender Gleichung:

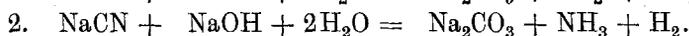
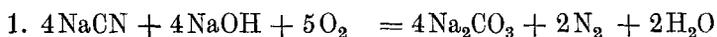


Danach würde 1 Mol umgesetztes NaCN 0,5 Mol Na_2CO_3 und 1 Mol H_2 liefern, was dem experimentellen Befund mit grober Annäherung entspricht (Versuch 8—10 in Tabelle 1). Qualitativ wurde bei diesen 3 Versuchen viel Cyanamid nachgewiesen. Besser definierte Verhältnisse sind hier kaum zu erwarten, da sicher noch Nebenreaktionen stattfinden.

4. Schmelzen von $\text{NaOH} + \text{NaCN}$ bei Gegenwart von O_2

Um die Wirkung von O_2 auf die NaOH - NaCN -Schmelze kennenzulernen, führte ich nach Evakuieren des fertig beschickten Reaktionsgefäßes in dieses eine abgemessene Menge reinen Sauerstoffes ein (elektrolytisch dargestellt). Bei 300° wurde ein Teil des Gases absorbiert, kenntlich am Druckabfall. Gleichzeitig entstand Wasser, das sich im kälteren oberen Teil des Gefäßes niederschlug. War NaCN im Überschuß vorhanden, so verschwand dieses Wasser nach einiger Zeit wieder, indem es mit dem NaCN in der oben beschriebenen Weise reagierte. Das entwickelte Gasgemisch bestand aus N_2 , NH_3 und H_2 . Die folgende Tabelle 2 enthält die Versuchszahlen.

Das Ergebnis der Versuche 11—14 läßt sich befriedigend deuten, wenn man folgenden Reaktionsverlauf annimmt:



Gesamtvorgang:

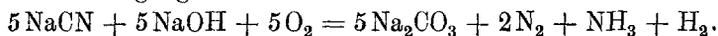


Tabelle 2
Schmelzen von NaOH + NaCN bei Gegenwart von O₂

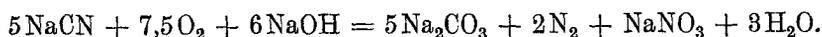
Nr.	Umgesetzt mMol		Entstanden mMol				Art des Erhitzens
	NaCN	O ₂	Na ₂ CO ₃	N ₂	NH ₃	H ₂	
NaCN im Überschuß							
11	1,96	2,04	2,01	0,76	0,38	0,28	7 Stunden 350—380°
12	1,22	1,23	1,28	0,43	0,29	0,17	7 „ 400°
13	1,49	1,43	1,49	0,51	0,40	0,21	7 „ 350—380°
14	0,80	0,65	0,74	0,23	0,24	0,17	4 „ 400°
O ₂ im Überschuß							
15	1,02	1,64	1,02	0,42	0,00	—	7 „ 410°
16	1,33	2,16	1,37	0,53	0,00	—	7 „ 400°
17	1,81	2,75	1,83	0,72	0,05	—	7 „ 400°
18	1,52	2,57	1,53	0,54	0,02	—	7 „ 380°

Dabei ist sehr wohl möglich, daß der Sauerstoff primär als Cyanat gebunden wird und dieses dann weiter oxydiert wird. Im Endprodukt ließ sich kein Cyanat nachweisen. Setzt man bei Versuch 11 und 12 das umgesetzte NaCN = 5, so ergibt sich folgendes Verhältnis:

Nr.	NaCN : O ₂ : Na ₂ CO ₃ : N ₂ : NH ₃ : H ₂
11	5,0 : 5,2 : 5,1 : 1,9 : 1,0 : 0,7
12	5,0 : 5,0 : 5,2 : 1,8 : 1,2 : 0,7
Theorie:	5 : 5 : 5 : 2 : 1 : 1

Die Übereinstimmung mit den theoretischen Verhältniszahlen ist befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß auch hier Nebenreaktionen ablaufen. So ließ sich bei Versuch 13 und 14 deutlich Cyanamid nachweisen, weshalb auch die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlen stärker von der Theorie abweichen.

Wurde so viel Sauerstoff angewandt, daß dieser gegenüber dem NaCN im Überschuß vorhanden war, so verlief die Reaktion anders. Wasserstoff trat nicht mehr auf, NH₃ nur noch in geringer Menge, und das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde auch nach längerem Erhitzen nicht wieder gebunden. Nach Beendigung der Reaktion war das gesamte angewandte Cyanid in Carbonat umgesetzt. In der Schmelze ließ sich ferner deutlich Nitrat nachweisen, während Cyanamid nicht mehr gefunden wurde. Die unter Versuch 15—18 in Tabelle 2 angegebenen Zahlen lassen sich durch folgende Gleichung deuten:



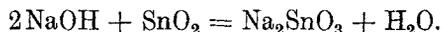
Setzt man bei Versuch 15—18 wieder NaCN = 5, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

Nr.	NaCN : O ₂ : Na ₂ CO ₃ : N ₂
15	5,0 : 8,0 : 5,0 : 2,1
16	5,0 : 8,1 : 5,2 : 2,0
17	5,0 : 7,6 : 5,1 : 2,0
18	5,0 : 8,5 : 5,0 : 1,8
<hr/>	
Theorie:	5 : 7,5 : 5 : 2

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie ist kaum zu erwarten. Daß der Verbrauch an Sauerstoff etwas über dem theoretischen Wert liegt, rührt von einer geringen Oxydation des Silbertiegels her, von dem kleine Mengen durch die Schmelze aufgenommen wurden.

5. Die Wirkung der NaOH-NaCN-Schmelze auf SnO₂

Wie eingangs erwähnt, zeigten BRUNCK und HÖLTJE (l. c.), daß natürlicher Zinnstein, der durch geschmolzenes Ätznatron nur sehr unvollkommen aufgeschlossen wird, bei Zusatz einer kleinen Menge NaCN vollständig in Lösung geht. Ihre anfängliche Annahme, daß das Cyanid reduzierend auf SnO₂ wirke, erwies sich als unzutreffend, da die Schmelze kein Stannit enthielt, sondern das SnO₂ quantitativ in Stannat überging. Eine befriedigende Erklärung scheint mir dagegen die wasserentziehende Wirkung der NaOH-NaCN-Schmelze zu geben. Wie stark diese Wirkung ist, erkennt man daran, daß beim Fehlen von Wasser das NaOH in der Schmelze teilweise in Na₂O übergehen kann (vgl. S. 68). Hierbei wird also sogar dem NaOH das für die Umsetzung mit NaCN erforderliche Wasser entzogen. Bei der Bildung von Stannat aus NaOH und SnO₂ wird Wasser frei:



Es ist leicht denkbar, daß diese Reaktion dadurch vervollständigt wird, daß das frei werdende Wasser sogleich durch Reaktion mit NaCN aus der Schmelze entfernt wird. Zugunsten dieser Annahme spricht die Tatsache, daß ein Zusatz von SnO₂ zu der Schmelze auf diese die gleiche Wirkung ausübt wie eine dem SnO₂ äquivalente Menge Wassers. Das zeigen die folgenden Zahlen (vgl. Tab. 3, S. 71).

Bei allen Versuchen wurde auf 380–400° erhitzt, bis die Reaktion beendet war. Aus den Zahlen geht hervor, daß es für den Reaktionsablauf einerlei ist, ob man dem NaOH-NaCN-Gemisch von vornherein Wasser oder die äquivalente Menge SnO₂ zusetzt. Wenn die gegebene Deutung richtig ist, müßten auch andere wasserentziehende Zusätze zum NaOH den Aufschluß des Zinnsteins vervollständigen. Ich führte einige Versuche mit metallischem Na aus, das sich mit NaOH zu Na₂O und H₂ umsetzt. Das Na₂O muß dann

Tabelle 3
Ersatz von H_2O durch SnO_2

Nr.	Angewandt		Verbraucht mMol NaCN	Entstanden	
	H_2O	mMol SnO_2		NH_3	mMol H_2
19	—	0,57	0,50	0,36	0,39
20	0,56	—	0,45	0,32	0,32
21	—	0,94	0,61	0,52	0,51
22	0,94	—	0,60	0,53	0,54
23	—	1,03	0,72	0,59	0,59
24	1,03	—	0,66	0,58	0,57
25	—	1,31	0,83	0,74	0,73
26	1,31	—	0,82	0,68	0,71

wasserentziehend wirken. In der Tat ergab sich, daß der Zusatz von metallischem Na (etwa 0,2 g) den Aufschluß des Zinnsteins begünstigt, wie die folgenden Versuche beweisen:¹⁾

Je 0,5 g Zinnstein geschmolzen mit 5 g NaOH, teils ohne, teils mit Zusatz von 0,2–0,3 g Na. Gelöst in Wasser, angesäuert mit HCl, filtriert, Ungelöstes gewogen.

	NaOH ohne Na		NaOH mit Na	
	1.	2.	3.	4.
ungelöster Rückstand	0,343	0,329	0,0060	0,0030 g

Auch die Aufschließbarkeit des Zinnsteins mit Na_2O_2 kann als weiterer Beleg zugunsten meiner Auffassung gelten. Das auffallend gute Gelingen dieses Aufschlusses beruht wahrscheinlich darauf, daß hierbei die Stannatbildung ohne gleichzeitige Entstehung von Wasser vor sich geht. Hat auch die gegebene Erklärung der Wirkung der NaOH-NaCN-Schmelze auf SnO_2 manches für sich, so darf doch nicht verkannt werden, daß bei diesem Aufschluß sehr wohl noch andere Faktoren eine Rolle spielen können, zumal ja die Reaktionsmöglichkeiten innerhalb der Schmelze sehr mannigfacher Art sind.

6. Zusammenfassung

1. Geschmolzenes NaOH setzt sich mit NaCN bei Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff erst oberhalb 500° zu Na_2CO_3 , Na_2CN_2 , Na_2O und H_2 um.

2. Bei Gegenwart von wenig Wasser beginnt die Umsetzung bereits bei 300° unter Verseifung des NaCN zu NH_3 und Formiat, das mit NaOH Carbonat und H_2 bildet. Daneben entstehen kleine Mengen Na_2CN_2 .

¹⁾ Die NaOH-Na-Schmelze ist für analytische Zwecke wenig geeignet, da durch sie die Nickeltiegel stark angegriffen werden und die Schmelze stark spritzt.

3. Bei Gegenwart von Sauerstoff wird das NaCN, falls es im Überschuß vorhanden ist, teils zu N_2 oxydiert, teils durch das dabei entstehende Wasser zu NH_3 , H_2 und Carbonat verseift. Überwiegt der Sauerstoff, so geht das Cyanid in Carbonat, N_2 und Nitrat über. Gleichzeitig wird Wasser frei.

4. Die Wirkung der NaOH-NaCN-Schmelze auf SnO_2 beruht wahrscheinlich darauf, daß das bei der Stannatbildung frei werdende Wasser sogleich zur Verseifung des Cyanids verbraucht wird. Ein Zusatz von metallischem Na, der gleichfalls wasserentziehend wirkt, vervollständigt den Aufschluß des Zinnsteins in ähnlicher Weise wie NaCN. Für analytische Zwecke ist das Cyanid vorzuziehen, da es im Gegensatz zum Na den Nickeltiegel kaum angreift.

Herr Geheimrat Prof. Dr. O. BRUNCK förderte meine Untersuchungen durch häufige Ratschläge. Hierfür und für die Bewilligung von Institutsmitteln bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Freiberg (Sachsen), Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1933.