Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften
des Niederschlages, welchen Cyankalium in Eisen-
oxydulsalzlösungen hervorbringt;

von *R. Fresenius*.

Es ist bekannt, daß beim Vermischen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Cyankalium ein gelbrother flockiger Niederschlag entsteht *). Schon in der 1842 erschienenen Abhandlung von Haidlen und mir **) ist weiter mitgetheilt, daß der genannte Niederschlag sehr viel überschüssiges Cyankalium zu seiner Lösung erfordert, bei Zusatz von Kalilauge aber leicht und schnell zu Ferrocyankalium gelöst wird. Eine Analyse des fraglichen gelbrothen Niederschlages ist, so weit mir bekannt, nie gemacht, wohl aber von L. Gmelin ***) die Vermuthung ausgesprochen worden, daß derselbe vielleicht das wahre Einfach-Cyaneisen (FeC_2N) sein möge.

Es schien mir von Interesse, die Zusammensetzung des Niederschlages festzustellen. Da die Veränderlichkeit desselben bei der geringsten Luftberührung eine Analyse nach gewöhnlicher Art ganz unausführbar machte, so wählte ich eine ganz besondere Methode und erreichte mit derselben meinen Zweck vollkommen.

Ein Kolben, welcher 500 CC. faßte, wurde an seinem langen und geraden Halse mit einer Scala versehen, deren Theilstriche den Inhalt des Kolbens genau bezeichneten. Der

*) Handbuch der organischen Chemie von J. Liebig, S. 631.

**) Diese Annalen XLIII, 133.

***) Handbuch der organischen Chemie I, 345.

Kolben war durch einen Stopfen verschließbar, welcher drei Oeffnungen hatte, in denen Glasröhren luftdicht auf- und abgeschoben werden konnten. Durch die eine Röhre (I) wurde reines Wasserstoffgas eingeleitet, durch die andere (II), welche außen einen längeren abwärts gehenden Hebelarm hatte, der in der Regel mit einer U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Röhre verbunden war, trat das Gas aus, die mittlere (III), welche gewöhnlich durch ein Caoutchouc-röhrchen mit eingestecktem Glasstab verschlossen war, diente dazu, eine Flüssigkeit aus einer mit langer dünner Abflußröhre versehenen Quetschhahnbürette in den Kolben einlaufen zu lassen. Nachdem Alles vorgerichtet war, brachte man eine abgewogene Menge vollkommen reinen und trockenen, durch Fällung mit Alkohol bereiteten Eisenvitriols in den Kolben, leitete längere Zeit Wasserstoffgas durch denselben, brachte eine beliebige Menge luftfreien Wassers in den Kolben, löste den Eisenvitriol durch Umschütteln und liefs dann aus einer Quetschhahnbürette eine genau bestimmte, zur Fällung unzureichende Menge einer vollkommen reinen Cyankaliumlösung von genau bekanntem Gehalte durch die Röhre III einfließen. Man brachte jetzt auch noch luftfreies kaltes Wasser in den Kolben, bis die Flüssigkeit im Halse stand, notirte das Niveau derselben und schob dann das Rohr I, welches bisher so hinaufgedreht war, dafs es nicht in die Flüssigkeit tauchte, bis auf den Boden des Kolbens herab. Die Gasblasen, welche nun die ganze Flüssigkeitssäule durchstreichen mußten, mischten hierbei den Inhalt des Kolbens auf's Vollständigste. Nachdem dieser Zweck erreicht war, drehte man die Röhre I wieder hinauf, liefs den Inhalt sich absetzen, was ziemlich rasch und gut geschah, verstärkte den Gasstrom ein wenig, öffnete III und schob II vorsichtig hinab, so dafs seine untere Oeffnung noch etwas über dem Niederschlag blieb. Sobald jetzt III geschlossen wurde, flofs unter

dem Einfluß des Gasdruckes die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit aus II aus. Man liefs sie durch ein trockenes Filter laufen, nahm abgemessene Mengen derselben und bestimmte darin den Gehalt an Eisenoxydul, und später — da sich diefs als nothwendig erwies — auch den an Kali. Da die Gesamtmenge der Flüssigkeit bekannt war, konnte der Theil auf die ganze Flüssigkeit berechnet werden, und zog man die in der Flüssigkeit enthaltenen Mengen von Eisenoxydul und Kali ab von denen, welche in Form von Eisenvitriol und Cyankalium in den Kolben gekommen waren, so erfuhr man die Mengen des Eisens und Kaliums, welche sich mit allem Cyan (denn die Flüssigkeit enthielt solches nicht mehr) zu dem rothgelben Niederschlage verbunden hatten.

Nachdem ich so das Verfahren der Analyse im Allgemeinen beschrieben habe, wende ich mich zu den einzelnen Versuchen, wobei ich bemerke, dafs ich erst im Laufe der Untersuchung darauf geführt wurde, auch den Kaligehalt der überstehenden Flüssigkeit zu bestimmen, und dafs es mir erst hierdurch gelang, eine genaue Kenntnifs des Niederschlages zu erlangen.

Erste Reihe von Versuchen.

Das verwandte Cyankalium war dargestellt durch Einleiten von Cyanwasserstoff in alkoholische Kalilösung und gutes Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol.

	1.	2.	3.
Menge des Eisenvitriols	1,8358 Grm.	1,1378 Grm.	2,3412 Grm.
Hinzugebrachte Cyan- kaliumlösung . . .	19,95 CC.	11,9 CC.	9,94 CC.
Gehalt der Cyankalium- lösung in 10 CC. *)	0,1547 Grm.	0,1547 Grm.	0,1547 Grm.

*) 10 CC. lieferten 0,7973 Grm. Cyansilber.

	1.	2.	3.
Gesamtvolum der Flüssigkeit	454 CC.	449,6 CC.	443,8 CC.
Zur Prüfung verwandte Flüssigkeit	100 CC.	100 CC.	100 CC.
Hierzu verbrauchte Chamäleonlösung	22,6 CC.	15,05 CC.	22,1 CC.
Titer der Chamäleonlösung, 100 CC. =			
Eisen	0,09016	0,08956	0,32470.

Aus diesen Daten berechnen sich in den drei Niederschlägen folgende Mengen von Eisen und Cyan, bezogen auf 1 Aeq. = 28 Eisen.

	1.	2.	3.
Eisen	28,0	28,0	28,0
Cyan	31,19	30,57	29,27.

Man ersieht, daß bei allen drei Versuchen auf 1 Aeq. Eisen mehr als 1 Aeq. Cyan (26) kommt, und zwar sind die Verhältnisse bei den drei Versuchen also :

Bei 1	1 Aeq. Fe : 1,19 Aeq. Cy
„ 2	1 „ „ : 1,17 „ „
„ 3	1 „ „ : 1,13 „ „

Das Verhältniß 1 Aeq. : 1 Aeq., welches dem FeCy entspricht, wurde somit in keinem Versuche genau erreicht, dasjenige aber war das genauere, bei welchem das Eisen am meisten vorgewaltet hatte.

Zweite Reihe von Versuchen.

Die Cyankaliumlösung war bereitet durch Neutralisation einer abgemessenen Menge wässriger Cyanwasserstoffsäure, welche in 10 CC. 0,1984 Cyan und 0,0019 Schwefelsäure enthielt, mit reiner Kalilauge von genau bekanntem Gehalte. 20 CC. der so erhaltenen Cyankaliumlösung enthielten 0,1504 Cyan und 0,2277 Grm. Kalium, von denen 0,2263 an Cyan

und 0,0014 an Schwefelsäure gebunden waren. Der Cyan-gehalt der Blausäure war mit fast genau übereinstimmenden Resultaten durch Wägung des Cyansilbers und durch Titriren mit Jod bestimmt worden.

1) 2,5765 Grm. Eisenvitriol wurden in der Wasserstoff-atmosphäre in luftfreiem Wasser gelöst und 20 CC. der Cyankaliumlösung hinzugebracht. Das Gesamtvolum der Flüssigkeit betrug 463,5 CC. Davon wurden mehrmals je 50 CC. mit Chamäleonlösung titirt und im Mittel gebraucht 12,55 CC. 100 CC. Chamäleonlösung entsprachen 1,6095 Eisenvitriol.

Der Niederschlag enthielt hiernach auf 0,14183 Eisen 0,1504 Cyan, oder auf 28 Eisen 29,7 Cyan, d. i. auf 1 Aeq. Eisen 1,14 Aeq. Cyan.

Diefs Resultat stimmte somit sehr gut mit denen der ersten Versuchsreihe und zeigte dasselbe eigenthümliche Verhältniß zwischen Eisen und Cyan. Es war diefs nur dadurch erklärlich, daß der Niederschlag Cyankalium in unlöslicher Verbindung enthielt. Zur Entscheidung dieser Frage diente der folgende Versuch.

2) 1,5434 Grm. Eisenvitriol wurden wie in 1) behandelt. Die zugesetzte Cyankaliumlösung, von demselben Gehalte wie in 1), betrug 20 CC., das Gesamtvolum der Flüssigkeit 466 CC. Von der Flüssigkeit gebrauchten 50 CC. in mehreren Versuchen im Mittel 19,3 CC. einer Chamäleonlösung, von der 100 CC. 0,4638 Eisenvitriol entsprachen. — Je 100 CC. der filtrirten Lösung wurden mit Chlorwasser, dann mit Chlorbaryum in geringem Ueberschuß, schließlic mit Ammon und kohlenaurem Ammon versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Erhalten wurde Chlorkalium 0,0807 und 0,0823, im Mittel 0,0815.

Berechnet man den Theil auf die ganze Flüssigkeit und aus dem Chlorkalium das Kalium, so ergibt sich, daß die Lösung 0,1991, und folglich der Niederschlag $0,2277 - 0,1991 = 0,0286$ Kalium enthielt. Berechnet man jetzt auch aus den oben angeführten Zahlen den Eisengehalt des Niederschlages und ferner die Menge des Cyans, welche von dem im Niederschlage enthaltenen Kalium zu Cyankalium gebunden ist, so ergibt sich folgende Zusammensetzung des Niederschlages :

Eisen	0,1428	}	$= 0,2742$	Eisencyanür
Cyan	0,1314			
Kalium	0,0286	}	$= 0,0476$	Cyankalium
Cyan	0,0190			
	0,3218		0,3218.	

Die Menge des Eisens verhält sich zu der des damit verbundenen Cyans wie 28 (1 Aeq.) : 25,76 (0,99 Aeq.), also fast genau wie 1 Aeq. : 1 Aeq.

Somit besteht der Niederschlag aus

Eisencyanür (FeCy)	85,21 pC.
Cyankalium (KCy)	14,79 „
	<hr/> 100,00 pC.

Das Cyankalium ist mit dem Eisencyanür in unlöslicher Verbindung, die Menge des in den Niederschlag eingehenden ist nicht constant, sondern sie wechselt und wird um so geringer, je mehr das Eisen bei der Bildung des Niederschlages vorgewaltet hat, wie sich aus den Versuchen der ersten Reihe ergibt. Der Niederschlag ist somit als durch mitgerissenes Cyankalium mehr oder weniger verunreinigtes Eisencyanür zu betrachten.

In Betreff seiner Eigenschaften bemerke ich noch folgendes :

In Wasserstoffatmosphäre und bei 0° C. dargestellt, erscheint der flockige Niederschlag im ersten Augenblick roth,

später gelb-orangeroth. Stellt man ihn dagegen in lauwärmer Flüssigkeit dar, so erscheint er blafsgelb; möglich, daß die verschiedenen Färbungen verschiedenen Wassergehalten entsprechen, was experimentell schwer zu beweisen sein wird. Läßt man auf den Niederschlag, ohne ihn aus der Wasserstoffatmosphäre zu bringen, reine Cyankaliumlösung einwirken, so nimmt man in der Kälte keine merkliche Lösung wahr, beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich derselbe dagegen auf, und arbeitet man, wie ich dies that, mit Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte, so erkennt man leicht, daß vollständige Lösung erst dann eintritt, wenn auf 1 Aeq. FeCy mindestens 2 Aeq. KCy zugesetzt worden sind. Zusatz von etwas Kalilauge erleichtert und beschleunigt die Lösung. Dieselbe enthält Ferrocyankalium.

Wascht man den Niederschlag mit kaltem Wasser in der Wasserstoffatmosphäre aus, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthält, und filtrirt ihn dann an der Luft ab, so wird er sofort durch Sauerstoffaufnahme schön blau. Der so veränderte Niederschlag ist Eisenferrocyanid + Eisenoxydhydrat und enthält noch immer Kalium. Die Umwandlung wird durch folgendes Schema dargestellt :

Läßt man bei Luftabschluß auf den ausgewaschenen Niederschlag luftfreie verdünnte Kalilauge wirken, so löst er sich unter Ausscheidung von Eisenoxydulhydrat zu Ferrocyankalium ($3 \text{ FeCy} + 2 \text{ KO} = 2 \text{ FeO} + \text{Cy}_3\text{Fe}$, 2 K). — Verdünnte ausgekochte Schwefelsäure bei Luftabschluß einwirkend zersetzt den Niederschlag unter Blaufärbung.