Die Prüfung auf Phellandren und Terpinen gab negative Resultate.

Die Fraktion 174—176°, ihrer Menge nach etwa 2 ccm betragend, besaß einen ausgesprochenen Geruch nach Methylheptenon. Die Versuche, dieses Keton mit Natriumbisulfit oder Semicarbazid zu isolieren schlugen jedoch fehl.

Faßt man das Resultat dieser Untersuchung zusammen, so ist durch dieselbe dargethan, daß im Palmarosaöl ca. 1 Proz. Dipenten sowie wahrscheinlich Spuren von Methylheptenon zugegen sind. Außerdem enthält das Öl 12—20 Proz. Ester und zwar zu etwa gleichen Teilen Ester der Essigsäure und Normal-Capronsäure. Da bis jetzt im Palmarosaöl andere alkoholische Bestandteile als Geraniol nicht nachgewiesen sind, so muß angenommen werden, daß die genannten Säuren als Geraniol-Ester in dem Öle vorhanden sind.

Leipzig, im März 1896.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Akademie Münster i. W.

Beitrag zur Kenntnis der Ferricyansalze und ihrer Anwendung als Oxydationsmittel.

Von Georg Kafsner.

(Eingegangen den 29. III. 1896.)

Bei Versuchen, die ich anstellte, um die mit Kaliumhydrat versetzte Lösung der Ferricyansalze, und zwar vorzugsweise die des Kaliumsalzes $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ zu Zwecken der Oxydation zu benutzen, war es mir wiederholt aufgefallen, daß mit dem Oxydationsvorgange eigentümliche dunkle Färbungen der Flüssigkeit verbunden waren.

Insbesondere werden derartige Färbungen sichtbar, wenn man eine an und für sich wenig gefärbte organische Substanz der Oxydation mit kalter Ferricyankalium-Lösung unterwirft und wenn das Produkt der Oxydation selbst ungefärbt ist. So z. B., wenn man rohe Leinen- oder Baumwollenfaser mit der alkalischen Flüssigkeit in der Kälte behandelt, um sie zu entfärben, was bei Beobachtung der erforderlichen Bedingungen nach meinen Er-

fahrungen ¹⁾ in der That recht gut gelingt, wenn auch gelindes Erwärmen schneller zum Ziele führt.

Außer zu Bleichzwecken verwendet man auch in der synthetischen organischen ²⁾ Chemie vielfach die alkalische Ferricyansalzlösung, um von ihrer kräftig oxydierenden Wirkung Gebrauch zu machen, und neuerdings hat Dr. Anton Baumann ³⁾ das rote Blutlaugensalz sogar den Zwecken der analytischen Chemie nutzbar gemacht und auf seine oxydierende Kraft sehr beachtenswerte gasvolumetrische Bestimmungen der Alkalien, arsenigen Säure, schwefligen Säure, Sulfit u. s. w. gegründet.

Diese und andere mannigfachen nützlichen Verwendungen der Ferricyansalze, welche sich wohl noch erheblich vermehren lassen dürften, wenn man letztere vermöge der ohne Substanzverlust durchführbaren Regenerierbarkeit mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats wird wohlfeiler darstellen ⁴⁾ und regenerieren können, ließen es mir nun angemessen erscheinen, der Frage ihrer Wirkungsweise bei dem Oxydationsvorgange einige Aufmerksamkeit zu schenken und denselben, wenn möglich, in seinen einzelnen Phasen und Bedingungen festzustellen. Hierzu schien mir nun die weitere Verfolgung und Ergründung der oben erwähnten dunklen Färbungen besonders geeignet zu sein.

Dafs der aktive Sauerstoff durch Spaltung des Aetzkalis, wie ich früher ⁵⁾ angenommen hatte, entstehen sollte, war mir neuerdings mehr als zweifelhaft geworden.

Als ich das erste Mal die erwähnten dunklen Farbentönemwahrnahm, glaubte ich, dafs es sich um gefärbte Verbindungen der organischen Farbstoffe (z. B. der Leinenfaser) mit Ferricyankalium handele.

¹⁾ Romen's Journal für Textilindustrie, Jahrgang 1890, „Ein neues Bleichverfahren.“

²⁾ Vergl. z. B. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, Band 15, S. 57, Bd. 16, S. 53, Bd. 16, S. 2296 u. s. w.

³⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, S. 113.

⁴⁾ In dem vom Verf. geleiteten Unterrichts-Laboratorium wird schon seit längerer Zeit alljährlich für Zwecke der Vorlesung und Uebung in der Darstellung von chemischen Präparaten das Ferricyankalium mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats dargestellt und dabei nicht nur ein schön krystallisierendes, sondern ein auch in der Farbe von dem käuflichen oder dem nach dem Chlorverfahren gewonnenen Salze vorteilhaft abstechendes Präparat erhalten.

⁵⁾ Archiv der Pharmacie, Bd. 228, S. 184.

Aber diese Annahme wurde sofort hinfällig, als ich auch bei solchen organischen Stoffen, welche für sich ungefärbt sind und auch gar kein gefärbtes Oxydationsprodukt erwarten ließen, z. B. bei Anwendung von Methylalkohol dieselben tiefen Färbungen beobachtete.

Es blieb daher nur die Vermutung, daß die dunklen Färbungen auf einen inneren Vorgang in der Ferricyankalium-Lösung selbst zurückzuführen seien und daß dieselben mit der Oxydation und Uebertragung des Sauerstoffs an die oxydable Substanz zusammenhängen. Weitere Beobachtungen haben diese Vermutung in der That bestätigt.

Zunächst mußte es auffallen, daß sich auf den mit dem Ferricyankalium-Bade behandelten festen Substanzen, z. B. Cellulosefasern, unter Umständen rostfarbene Schichten ablagerten. Es war nicht schwer, dieselben als Eisenhydroxyd zu erkennen.

Aus diesem Vorkommen muß man schließen, daß bei der Oxydationswirkung der Ferricyansalze zuweilen eine partielle Abspaltung und Abscheidung von Eisenoxyd stattfindet. Da nun die Abscheidung des Eisenhydroxyds nur auf Kosten des Ferricyansalzes erfolgt sein konnte — das zugesetzte Kaliumhydrat war völlig eisenfrei — so galt es jetzt, die Bedingungen genau festzustellen, unter denen die Zersetzung jenes Salzes stattfindet und im Anschluß daran Mittel ausfindig zu machen, welche die Zersetzung aufhalten oder verhindern. Denn es muß für die kontinuierliche Verwendung der Ferricyansalzlösungen als Sauerstoffüberträger in dem von mir früher angegebenen Kreisprozeß¹⁾ ein Umstand von großer Wichtigkeit sein, zu wissen, ob das Uebertragungsmittel des Sauerstoffs von den mit ihm in Berührung kommenden Chemikalien angegriffen wird, ob der Angriff auf einer Zerstörung des wirksamen Salzes beruht, wie hoch der Betrag dieser Zerstörung ist, welche Nebenprodukte entstehen und ob es möglich ist, eine etwaige schädliche Zersetzung aufzuhalten oder zu vermeiden.

Ich konnte nun feststellen, daß die eben erwähnte Abscheidung von Eisenhydroxyd unterblieb, wenn die zu oxydierenden Stoffe (Methylalkohol, Leinen- und Baumwollenfaser u. s. w.) vollständig

¹⁾ Romen's Journal für Textilindustrie 1890, Ein neues Bleichverfahren.“

kalt mit der Ferricyansalzlösung in verschlossenem Gefäß stehen gelassen wurden, daß sie aber um so reichlicher erfolgte, je höher die Temperatur war, so daß in der Siedehitze bereits nach wenigen Stunden rostfarbene Abscheidungen bemerkbar wurden.

Die Temperaturgrenze, von welcher ab eine deutliche Abscheidung von Eisenhydrat vor sich geht, liegt bei 60° C., so daß sich also die für die praktische Anwendung des Ferricyankaliums erste und wichtigste Vorschrift ergibt, Oxydationen mit diesem Salz nicht über 60° C. hinaus vorzunehmen. Freilich ist es richtig, daß die Ferricyansalze in alkalischer Lösung um so kräftiger oxydierend wirken, je höher die Temperatur derselben ist, aber nach meinen Erfahrungen ist der Effekt der Oxydationen schließlicb derselbe, ob man sie bei 100° C. verlaufen läßt oder bei 60° C., wenn man auch in letzterem Falle etliche Stunden oder Tage (bei vegetabilischen Fasern) zugeben muß. Ja auch in der Kälte ist die Oxydationswirkung eine vollkommene, nur erfordert sie hier viel längere Zeit.

In den für die Ermittlung der Einwirkung der Temperatur erforderlichen Versuchen war die alkalische Lösung von Ferricyankalium, welche im Liter 65,8 g $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ und 15,0 g käufliches Kaliumhydrat enthielt (theoretisch sind nach der Gleichung

nur 11,2 g KOH erforderlich), stets mit oxydierbaren Stoffen in Berührung gebracht worden.

Es entstand nun aber die Frage, wie sich diese alkalische Lösung für sich allein, d. h. ohne Zusatz sauerstoffabsorbierender Substanzen unter verschiedenen Temperaturbedingungen verhalten würde.

Wie zu erwarten war, ergaben die Versuche, daß auch hier in der Kälte eine Einwirkung nicht stattfindet. Ja, eine fast zwei Jahre lang in gut verschlossener Flasche und im Dunkeln aufbewahrt gewesene Lösung von eben erwähntem Gehalt hatte ihren Titer nahezu unverändert erhalten.

Im Gegensatz hierzu wird die alkalische Lösung des roten Blutlaugensalzes beim Erhitzen zersetzt und zwar um so stärker, je höher die Erwärmung geht. Doch liegt auch hier die Grenze, von welcher ab die Abscheidung von Eisenhydroxyd wahrnehmbar wird, bei ca. 60° C.; so hatte eine permanent zwischen 60—70° C. stehen

gebliebene Lösung erst nach 12 Tagen eine geringe Abnahme des Ferricyansalzes erfahren, jedoch noch ohne deutliche Abscheidungen von Eisenhydrat. Wurde aber dieselbe Lösung gekocht, so konnten bereits nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen wahrgenommen werden.

Das hier erwähnte Verhalten der alkalischen Lösungen des roten Blutlaugensalzes erinnert gewissermaßen an die Eigenschaften vieler Eisenoxydsalze, zumal solcher mit organischen Säuren, welche Salze, wie z. B. das basisch-essigsäure Eisenoxydsalz, bekanntlich auch in der Hitze unter Abscheidung unlöslichen Oxyds zersetzt werden und welche unter einer gewissen Temperaturstufe (zumeist 60° C.) völlig haltbar sind.

Aus folgenden Versuchen wird sich der Grad der Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen deutlich ergeben.

Versuch 1.

Es wurden 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 65,8 g Ferricyankalium und 15 g Kaliumhydrat enthielt, am Rückflusskühler 8 Stunden lang im Sieden erhalten. Es erfolgte starke Abscheidung bräunlich glänzender Schuppen von Eisenhydroxyd.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch ein trocknes Filter abfiltriert und der Filtrerrückstand für sich gut ausgewaschen; er wog nach dem Glühen 0,1105 g (Fe_2O_3). Hieraus berechnet sich ein Verlust von 0,45 g Ferricyankalium = 13,6 Proz. der angewandten Menge.

Das Filtrat vom Eisenhydrate zeigte starken Geruch nach Ammoniak; nebenbei aber wirkte es auf Guajac-Kupfer-Papier ein, enthielt also auch Blausäure, die beim schwachen Ansäuern schon durch den Geruch zu erkennen war. Es sind also Ammoniak und Blausäure neben Eisenhydrat, Spaltungsprodukte des Ferricyansalzes, wobei ersteres nach bekannten hydrolytischen Prozessen erst aus Blausäure hervorgegangen ist.

Nebenher enthielt die Lösung noch viel Ferrocyankalium. Die als ferneres hydrolytisches Produkt aus der gebildeten Blausäure entstandene Ameisensäure dürfte durch die kräftige Oxydationswirkung des Ferricyansalzes völlig zu Kohlensäure und Wasser zerstört worden sein. Ihr Nachweis wurde daher nicht erst versucht.

Obwohl eigentlich eine Bestimmung des Blausäuregehaltes wegen der sowieso stattfindenden Zersetzung derselben nicht von Wichtigkeit ist — der Grad der Zersetzung des Ferricyansalzes wird eben am besten aus dem vorgefundenen Eisenoxyd ermittelt —, so wurde sie

doch nach der Methode von Liebig durch Titrieren mit $\frac{1}{100}$ normal AgNO_3 -Lösung bestimmt

Ich verbrauchte davon 24,6 ccm auf 5 ccm des Filtrats nach raschem Verkochen des gebildeten Ammoniaks und fand daher 0,0664 g HCN entsprechend 0,157 KCN.

Es geht also aus diesem Versuch hervor, daß die alkalische Lösung des roten Blutlaugensalzes beim Kochen eine starke Zersetzung erfährt, welche einen erheblichen Verlust an dem kostbaren Salz herbeiführt, indem das Molekül der Verbindung direkt zerstört wird.

Nach diesem Ergebnis mußte auch das Verhalten von Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat gegen Ferricyankalium studiert werden, obwohl man annehmen konnte, daß die beträchtliche Zersetzung des Ferricyansalzes in vorstehendem Versuch hauptsächlich durch die Gegenwart des kautischen Alkalis hervorgerufen wurde.

Versuch 2.

Es wurden 50 ccm einer Lösung von 65,8 g Ferricyankalium und 27,6 g Kaliumkarbonat im Liter 8 Stunden unter dem Rückflusskühler gekocht.

Auch hier trat eine Abscheidung von Eisenhydroxyd ein; dasselbe wog indessen nur 0,0305 g, entsprach also einer Zersetzung von 0,125 g Ferricyankalium = 3,8 Proz. der angewandten Menge.

Der Gehalt an Cyankalium im ganzen Filtrat betrug nur 0,00032 g. Die Hauptmenge des durch Zersetzung entstandenen Cyans bez. seines Stickstoffs war daher in diesem Versuch nach hydrolytischer Umsetzung in Form von Ammoniak oder vielleicht auch nach Oxydation des letzteren in Form von Stickstoff¹⁾ entwichen.

Versuch 3.

In gleicher Weise wurden wie bisher 50 ccm einer Lösung von 65,8 g Ferricyankalium und 40 g Kaliumbikarbonat im Liter 8 Stunden lang unterm Rückflusskühler gekocht. Das abgeschiedene, gewaschene und geglühte Eisenoxyd wog hier 0,0225 g entsprechend 0,092 g Ferricyankalium = 2,7 Proz. der angewandten Menge. Hier wurde der KCN-Gehalt gegenüber dem Resultat des Versuchs 2 im Filtrat etwas größer nämlich gleich 0,00768 g gefunden, woraus hervorgehen dürfte, daß Gegenwart von Bikarbonaten am wenigsten eine Zerstörung bzw. Hydrolyse der Blausäure bewirkt und somit das von Jacquemin²⁾

¹⁾ Anmerk. Es ist eine bekannte Thatsache, daß Ammoniak durch alkalisch gemachte Lösungen von rotem Blutlaugensalz teilweise zu Stickstoff oxydiert wird.

²⁾ E. Schmidt, ausführliches Lehrbuch der pharmaz. Chemie, 3. Auflg. 1895. S. 680. Autenrieth, Archiv der Pharmazie, Bd 231, S. 107, 108.

angegebene Verfahren zur Abdestillation von Blausäure in forensen Fällen aus blutlaugensalz-haltigen Gemischen schon in dieser Hinsicht große Berechtigung besitzt. Doch soll immerhin darauf hingewiesen werden, daß die Bikarbonate beim Kochen leicht in Sesquikarbonate übergehen und diese dann vielleicht eher eine Bildung von Ammoniak aus HCN, mithin einen Verlust an Blausäure herbeiführen. Es läßt sich wohl auch annehmen, daß wegen der größeren Beständigkeit des Kaliumbikarbonats dieses im Jacquemin'schen Verfahren einen Vorzug vor dem Natriumbikarbonat verdient, welches seine Kohlensäure leichter abgibt.

Zur Entscheidung dieser Fragen wäre aber vorerst eine vergleichende Untersuchung über die Wirkungsweise der Karbonate bz. Bikarbonate des Natriums und Kaliums auf Cyanide und Ferrocyanverbindungen bei Innehaltung gleicher Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Kochdauer) anzustellen. Aus den hier mitgeteilten Daten folgt also, daß eine kalte oder höchstens bis 60° C. warme, kaustisches Aetzkali enthaltende Lösung von Ferricyankalium sehr haltbar ist, daß sie andererseits aber in der Siedehitze rasch zersetzt wird. Ferner hat sich ein großer Unterschied nach der Natur des zugesetzten Alkalis ergeben, kaustisches Alkali wirkt am heftigsten zerstörend, weniger wirkt Alkali in Gestalt von Monokarbonat und am wenigsten das Bikarbonat.

Abgesehen von der Temperatur kommt indessen für die Haltbarkeit der Ferricyansalze auch das Licht in Betracht. Schon längst kennt man die Lichtempfindlichkeit¹⁾ bloßer wässriger Lösungen des roten Blutlaugensalzes. Es lag daher nahe, auch das Verhalten alkalisierter Lösungen dieses Salzes gegen das Licht zu untersuchen.

Wie folgende Versuche zeigen, ergab sich in der That eine ganz beträchtliche Einwirkung.

Versuch 4.

Es wurden in der Annahme, daß die Konzentration der Lösung deren Zersetzung erheblich vergrößert und auffälliger macht,

¹⁾ Michaëlis, ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1889. IV. S. 680, worin die Verwendbarkeit der Lichtempfindlichkeit des roten Blutlaugensalzes in der Photographie erwähnt wird, nach Vogel, chem. Centralblatt 1871. S. 114.

Nach Feuerbach, Cyanverbindungen, Wien, Hartlebens Verlag, verwendet man für Cyanotypie eine Mischung von Ferr. citric. ammoniat. mit Ferricyankalium.

a) 3,29 g Ferricyankalium und 0,56 g Kaliumhydrat zu 10 ccm Flüssigkeit gelöst, sodaß die Lösung circa den 6fachen Betrag der in den vorhergehenden Versuchen benutzten Salze enthielt und ebenso

b) $\frac{3,29}{3} = \text{rund } 1,1 \text{ g Ferricyankalium mit } 0,56 \text{ g Kaliumhydrat}$ zu 10 ccm Flüssigkeit gelöst, sodaß hier der 3fache Betrag an KOH gegenüber a verwandt wurde. Beide Proben wurden in verschlossenen Gläsern vom 12.—20. Juli während der Mittagsstunden dem vollen Sonnenlichte ausgesetzt. Das Resultat war bemerkenswert.

Während nämlich in a von 3,29 g Ferricyankalium 0,0145 g Eisenoxyd (Fe_2O_3) entsprechend 0,0596 Ferricyankalium = 1,81 Proz. der angewandten Menge abgeschieden worden war, betrug die Menge des Eisenoxyds in b dagegen 0,0275 g entsprechend 0,113 g Ferricyankalium oder 10,2 Proz. der angewandten Menge.

Es ist somit eine auffallende Zunahme der Lichtempfindlichkeit des roten Blutlaugensalzes bei Vermehrung des Alkalizusatzes zu konstatieren, eine Thatsache, welche auch ihre praktischen Konsequenzen hat, indem sich aus ihr ergibt, daß man bei Verwendung der Ferricyansalze als Oxydationsmittel einen zu großen Ueberschuß an kaustischem Alkali zu vermeiden hat; denn auch in der Wärme, also ohne Einwirkung des Lichtes erfolgt in letzterem Falle eine reichlichere Zersetzung.

Es sei übrigens noch bemerkt, daß bereits äußerlich der Unterschied der Wirkung des Alkaligehaltes in der Farbe der Filtrate der belichteten Lösungen zu bemerken war. Im Falle b war nämlich das Filtrat erheblich dunkler gefärbt als in a und erinnerte ganz an die Farbentöne, wie sie die verdünnten Lösungen basischer Eisensalze, z. B. des Eisenacetats besitzen.

Auffallend war es übrigens, daß in beiden Fällen a und b sich im Filtrat kein Cyankalium mittels $\frac{1}{100}$ normaler AgNO_3 -Lösung ermitteln ließe, während bei der Titration der Filtrate mit KMnO_4 -Lösung nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 bei a ein 0,694 g Ferricyankalium entsprechender Gehalt an gelbem Blutlaugensalz und bei b ein 0,7852 g Ferricyankalium entsprechender (bei 1,1 g angewandtem Salz!) gefunden wurde. —

Ehe an eine Erklärung der vorstehend angegebenen Zersetzungserscheinungen herangegangen werden konnte, war es erforderlich, auch noch das Verhalten des gelben Blutlaugensalzes unter denselben Bedingungen zu prüfen, da ja in allen Fällen mit der Abscheidung von Eisenhydroxyd aus Ferricyankalium eine Bildung von Ferrocyanalium verknüpft ist. Letzteres Salz konnte außer durch Titrieren der angesäuerten Lösung mittels KMnO_4 leicht direkt durch Bildung von Berlinerblau beim Ansäuern der unfiltrierten Re-

aktionsmischung oder nach Zusatz von Eisenchlorid zum angesäuerten Filtrat konstatiert werden.

Einfluß der Wärme auf Ferrocyankalium.

Versuch 5.

Es wurden 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 84,4 g Ferrocyankalium und 15 g Kaliumhydrat enthielt, 8 Stunden lang unter dem Rückflusskühler gekocht.

Die Flüssigkeit zeigte sich hierauf nur in sehr geringem Grade zersetzt; sie enthielt nur Spuren von Cyankalium und Ammoniak. Eisen war kaum in wägbarer Menge abgeschieden worden.

Wesentlich anders war dagegen das Resultat des folgenden Versuchs.

Einfluß des Lichtes auf Ferrocyankalium.

Versuch 6.

Hier wurden 10 ccm der alkalischen Lösung des gelben Blutlaugensalzes von der im Versuch 5 angewandten Konzentration in geräumigem aber verschlossenen Gefäß dem Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach 6 Stunden greller Beleuchtung zeigten sich hier Schuppen von Eisenhydroxyd. Nach 14 Tagen waren 0,0049 g Eisenoxyd (Fe_2O_3) abgeschieden entsprechend 0,025 g Ferrocyankalium = 2,96 Proz. der angewandten Menge. Bemerkenswert war der Unterschied im Verhalten des Filtrats gegenüber dem des Versuchs 4. Während letzteres nur Spuren von Cyankalium enthielt, war hier eine bedeutende Menge desselben enthalten; leider war es verabsäumt worden, dasselbe zu bestimmen.

Der größere Teil des Filtrats wurde wiederum an die Sonne gebracht und schied von neuem Eisenhydroxyd ab.

Eine zur Kontrolle im Dunkeln gehaltene gleich starke alkalische Lösung von Ferrocyankalium zeigte auch nach längerer Zeit keine Veränderung und enthielt kaum mit Guajac-Kupfer-Papier nachweisbare Spuren von Blausäure.

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst, daß in Bezug auf die Wirkung des Sonnenlichtes zwischen den unter gewöhnlichen Verhältnissen exponierten alkalischen Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium kein erheblicher Unterschied besteht; nur ist bei den ersteren das Auftreten von Cyankalium bemerkenswert. Ein großer Unterschied besteht dagegen in dem Verhalten gegen Erhitzung.

Hier wird in der Siedehitze nur das Ferricyankalium, nicht aber, oder nur in sehr geringem Grade, das Ferrosalz angegriffen.

Wenn nun aber hervorgehoben wurde, daß neben der Abscheidung von Eisenhydroxyd in allen Fällen eine Umwandlung von

Ferrisalz in Ferrocyankalium stattfindet, letzteres indessen bereits selbst in alkalischer Lösung am Sonnenlicht Eisenhydroxyd abscheidet, so war die Frage noch eine offene, woher denn eigentlich das Eisenoxyd aus dem Ferrocyankalium stammte, da doch solches keinen Sauerstoff enthält, bzw. sich das Eisen in letzterem höchstens in der Oxydulstufe befindet.

Ich kam daher auf die Vermutung, daß außer dem Licht auch noch ein anderer Faktor zur Zersetzung des Ferrocyankaliums, wie sie der Versuch No. 6 ergab, gehörte. Es lag dann nahe, denselben in dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft anzunehmen. Zur Entscheidung dieser weiteren Frage dienten die folgenden Versuche:

Versuche 7 und 8.

Es wurden 20 ccm einer alkalischen Ferrocyankalium-Lösung, enthaltend 84,4 g des Salzes nebst 15 g KOH im Liter, und ebenso 20 ccm einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium (enthaltend 65,8 g des Salzes nebst 15 g KOH im Liter) in Glasgefäße eingeschmolzen, nachdem sämtliche Luft durch Aufkochen entfernt¹⁾ worden war. Beide Gefäße wurden vom 14. August bis 11. Oktober an die Sonne gestellt. Das Resultat entsprach der Erwartung. Von beiden unter Luftabschluß gestandenen Lösungen zeigte sich die des roten Blutlaugensalzes in hohem Grade unter Abscheidung braunen Eisenhydroxyds zersetzt, die alkalische Ferrocyankalium-Lösung dagegen kaum verändert; sie enthielt nur Spuren eines weißlichen flockigen Körpers.

Das Eisenoxyd der Lösung des Ferrisalzes wurde abfiltriert und wog nach dem Auswaschen und Glühen 0,0186 g entsprechend 0,0765 g Ferricyankalium = 5,8 Proz. der angewandten Menge. Im Filtrat war hier (vgl. das Resultat des Vers. 4) Ammoniak und Cyankalium nachzuweisen. Dasselbe erschien noch dunkel, zimtfarben.

Auch der geringe farblose Niederschlag der Ferrocyankalium-Lösung wurde abfiltriert und ausgewaschen. Hierbei nahm derselbe allmählich eine immer dunklere Färbung an, erst grünlich, dann braun, bis er schließlich ebenfalls rostbraun wurde. Durch Glühen entstand Fe_2O_3 , welches als solches gewogen wurde. Ich fand 0,00036 g. Zu seiner Bildung waren nur 0,001897 g des Ferrocyankaliums zersetzt worden, entsprechend nur 0,11 Proz. der angewandten Menge. Im Filtrat waren Spuren von KCN und NH_3 nachzuweisen. —

Aus diesen letzten Versuchen ergibt sich, daß auch das Ferrocyankalium dem Lichte gegenüber bedeutend widerstands-

¹⁾ Die Entfernung der Luft hätte selbstverständlich ebenso gut durch Ueberleiten eines indifferenten Gases, wie z. B. von Stickstoff, geschehen können.

fähiger ist, als das Ferrisalz, aber nur dann, wenn es dem Einfluß des Luftsauerstoffs entzogen wird, oder mit anderen Worten, die Zersetzung der alkalischen Ferrocyankalium-Lösung ist lediglich eine Funktion zweier Faktoren, des Lichtes und der Luft.

Dafs Lösungen von gelbem Blutlaugensalz auch ohne Alkalizusatz bei längerem Stehen in belichteten Gefäßen eine geringfügige Veränderung bezw. Zersetzung erleiden, ist eine allgemein gemachte Laboratoriumserfahrung. Doch möchte ich noch hervorheben, dafs auch das feste, neutrale Salz, wenn es in feuchten Krystallen dem Lichte ausgesetzt wird, eine Veränderung erleidet. Ich beobachtete in einem diesbezüglichen Versuch das Auftreten von Blausäure (bezw. Cyankalium) und eine Braunfärbung der dem Lichte exponierten Krystalle infolge eines dünnen Ueberzuges von Eisenhydroxyd.

Verwertung der Versuchsergebnisse.

a) für die Erklärung der Oxydationswirkung der Ferricyansalze.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen lassen sich nun nach zwei Richtungen hin verwerten.

Zunächst geben sie wichtige Aufschlüsse über die Wirkungsweise des roten Blutlaugensalzes und überhaupt der Ferricyansalze als Oxydationsmittel, d. h. über das Zustandekommen der Oxydationswirkung, dann aber enthalten sie auch gewisse Winke für die praktische Anwendung derselben. Nebenher lassen sie sich auch für die theoretische Auffassung der Eisencyanverbindungen verwerten. Der Umstand, dafs die in der alkalischen Ferricyansalzlösung beobachteten dunklen (braunen) Färbungen nur in der Kälte auftreten, dafs dieselben in dem Grade verschwinden, als die Lösung an disponiblem Sauerstoff abnimmt, dafs in der Hitze (wie am Licht) rostfarbened Eisenoxydhydrat auf den zu oxydierenden Stoffen, falls diese unlöslich sind, abgesetzt wird, dies alles spricht dafür, dafs die Oxydationswirkung der Ferricyansalze lediglich infolge bez. nach einer partiellen Dissociation derselben unter dem Einfluß des kaustischen Alkalis zustande kommt.

Als einfachsten Ausdruck dieser partiellen Zersetzung könnte man die Gleichung aufstellen:

und als Ausdruck der eigentlichen Oxydation unter Bildung von Ferrocyanalium die Gleichung:

Für eine solche Reaktion spricht vor Allem auch das Resultat des Versuchs 4 b, bei welchem eine 3mal so große Menge Kaliumhydrat als sie zu einer glatten Umsetzung zu Ferrocyanalz erforderlich ist, zugesetzt wurde und demgemäß auch eine reichlichere Zersetzung konstatiert wurde.

Nach meinem Dafürhalten ist es also lediglich das gelöste oder vielleicht auch nur colloidale Eisenoxydhydrat, welches, durch Dissociation in der Flüssigkeit in gewissem Betrage erzeugt, der Träger des Sauerstoffs ist und welches infolge seiner Reduktion zu Eisenoxydulhydrat die bekannte Oxydationswirkung hervorruft. Zu größerer Verdeutlichung dieses Prozesses müßte daher die Gleichung B in zwei Untergleichungen B' und B'' zerfallen, nämlich:

Die Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Eisenhydroxyd wird eben durch die Anwesenheit des Cyankaliums außerordentlich begünstigt, welches bekanntlich das größte Bestreben zeigt, Ferrocyanalze zu erzeugen, und hierbei vorhandenes Eisenoxydul, selbst Schwefeleisen und sogar metallisches Eisen, letzteres unter Wasserstoff-Entwicklung aufzulösen. Selbstverständlich begünstigt die Gegenwart sauerstoffaufnehmender Substanzen die Reduktion des Eisenoxyds zu Eisenoxydul bezw. die Bildung des Eisencyanürs derart, daß dieselbe unter Umständen momentan erfolgt. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Eisenvitriollösung in die alkalische Solution des roten Blutlaugensalzes hineintropft.

Es erscheint paradox, kann aber doch wohl nur so aufgefaßt werden, daß in diesem Falle Eisenoxydul durch Eisenoxyd zu Eisenoxyd oxydiert wird, während jenes, d. h. das ursprünglich durch Dissociation vorhandene aber in Lösung befindliche Eisenoxyd in Oxydul übergeht, selbstverständlich aber nur soweit, als Cyanid für die Bildung von Ferrocyanalz vorhanden ist.

Bei den längere Zeit beanspruchenden Oxydationsvorgängen, z. B. bei der Anwendung von alkalischer Ferricyanallösung zu

Bleichzwecken zeigt sich nun die Erscheinung, daß oberhalb 60° C., wie auch am Sonnenlicht, die Rückverwandlung des Eisenoxyds zu Eisenoxydul nicht mehr ganz quantitativ verläuft. Es wird vielmehr ein mit der Temperatur u. s. w. steigender Betrag von Eisenoxydhydrat (wahrscheinlich als wasserärmeres) zur Abscheidung gebracht, dann natürlich auch unter vorübergehendem Auftreten bezw. Verlust von Cyanid, welches sekundär zu Ammoniak und anderen Produkten (Ameisensäure, Kohlensäure, Wasser) hydrolysiert bezw. oxydiert wird.

Die hier gegebene Auffassung der in Rede stehenden Erscheinungen entspricht übrigens ganz dem Verhalten gewisser Eisenoxydsalze, zumal solcher mit schwachen Säuren. Als Beispiel wähle ich das basisch essigsäure Eisenoxyd, welches bekanntlich gegen Erhitzen wie auch gegen das Sonnenlicht empfindlich ist und durch beide Faktoren unter Abscheidung von Eisenoxyd, bezw. basischeren Verbindungen desselben zersetzt wird.

Dem roten Blutlaugensalz gegenüber erweist sich nun zwar das gelbe Blutlaugensalz wesentlich beständiger (vgl. Versuch 5 und 7), doch muß auch bei diesem Salz eine dem Verhalten des Ferricyansalzes ähnliche Dissociation bezw. Spaltung unter dem Einflusse kaustischer Laugen angenommen werden. Dieselbe in geringerem Betrage verlaufend, dürfte gemäß folgender Gleichung vor sich gehen:

Hierfür spricht der Umstand, daß unter Luftabschluß eine geringfügige Menge eines farblosen, sich an der Luft dunkel und schließlich braun färbenden Niederschlags (offenbar $\text{Fe}(\text{OH})_2$) erhalten wurde und daß am Licht, neben welchem gleichzeitig der Luftsauerstoff wirken konnte (Versuch 6) eine wesentliche Abscheidung von Eisen in Form von Oxydhydrat stattgefunden hatte. Offenbar wirkte in diesem letzteren Falle der Luftsauerstoff auf das gemäß obiger Gleichung, wenn auch in minimalem Betrage, in Freiheit gesetzte Eisenoxydulhydrat ein und oxydierte dasselbe zu Eisenoxydhydrat. Dadurch nun, daß sich dieses letztere als unlöslicher Körper abschied, konnten successiv neue Mengen des Salzes infolge des gestörten Gleichgewichts dissociiert werden. Bei Fernhaltung atmosphärischen Sauerstoffs von der alkalischen Ferrocyanalkiumlösung blieb letztere dagegen so gut wie unverändert.

b) Für die Theorie der Eisencyanverbindungen.

Die nach obigem aufgefundenen Thatsachen eigentümlicher Zersetzungs- oder, besser ausgedrückt, Dissociationserscheinungen alkalischer Ferri- und Ferrocycansalzlösungen versetzen der bisher herrschenden Auffassung dieser Verbindungen als Salze der Ferri- bzw. Ferrocyanwasserstoffsäure mit eigenartig konstituiertem Radikal, einen empfindlichen Stofs, trotzdem diese sauren Körper als chemische und sogar krystallisierbare Individuen erkannt und in ihren Eigenschaften genau beschrieben worden sind.

Nach meinem Dafürhalten und gestützt auf die Resultate obiger Untersuchungen muß man auf die ältere Annahme von Berzelius, daß die betreffende Ferro- und Ferricyanide Doppelsalze des Eisencyanürs und Eisencyanids mit Cyankalium, Cyannatrium u. s. w. seien, wieder zurückkehren. Wie könnte sonst, d. h. bei der Annahme eines komplizierten Baues dieser Verbindungen, eine so einfache Dissociation, wie ich sie oben glaube nachgewiesen zu haben, möglich sein!?

Es würden demnach die sogenannte Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure nur als molekulare Verbindungen zwischen Eisencyanür ($\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$) bez. Eisencyanid ($\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$) und Cyanwasserstoff (HCN) anzusehen sein. Befremdendes hat eine solche Auffassung nicht, wenn man die große Reaktionsfähigkeit des HCN kennt, welcher Körper unter anderen ja auch Verbindungen mit Halogenwasserstoffen bildet. Auch finden sich in vielen anderen chemischen Verbindungen Analoga zu obigem Fall, z. B. in den Verbindungen $\text{Pt Cl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$, $\text{Si Fl}_4 \cdot 2 \text{HFl}$, u. s. w.

Es kommt nun weiter hinzu, daß die Ferro- und Ferricyanverbindungen keineswegs so beständig sind, wie es in Anbetracht der Existenz der sogenannten Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure und ihrer Ungiftigkeit erscheinen möchte. Werden doch die betreffenden Salze und sogar das gegen Säuren unempfindliche Berlinerblau beim Kochen mit Quecksilberoxyd vollständig unter Bildung von Cyanquecksilber und Abscheidung von Eisenoxydul bez. Eisenoxyd zerlegt. Wird doch ferner Ferrocyanammonium schon durch geringe Erhitzung unter Auftreten von Cyanammonium zersetzt.

In ersterem Falle erscheint also die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan noch größer als die des Eisens zum Cyan. Wenn andererseits aber das Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, die Ferrocycansalze aber nicht — nach Autenrieth¹⁾ vermag allerdings freier Schwefelwasserstoff das Ferrocyanalkium wenigstens anzugreifen — so liegt hierfür wieder die Ursache in der größeren Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel gegenüber der zum Cyan, welche sich z. B. schon dadurch äußert, daß das Schwefelquecksilber von keiner Säure mit Ausnahme des Königswassers angegriffen wird. Das entgegengesetzte Verhalten in den Verbindungen mit Cyan bez. Schwefel aber findet sich beim Eisen, dessen Schwefelverbindung sehr leicht zersetzbar ist.

Man kommt daher zu dem Schlusse, daß die Erscheinung der Ungiftigkeit der Eisencyanverbindungen und ihres besonderen chemischen Verhaltens nicht auf die Existenz besonderer Radikale in diesen Verbindungen zurückzuführen ist, sondern auf die charakteristischen Verwandtschaftsverhältnisse der betreffenden Elemente und die physikalischen Eigenschaften ihrer Verbindungen.

Diese Ansicht ist nun auch schon von anderen Autoren ausgesprochen worden, z. B. von Michaëlis²⁾, welcher wörtlich sagt:

„Die Annahme von zusammengesetzten Radikalen in dem gelben und roten Blutlaugensalz und in den Salzen, welche man als die Analoga dieser Verbindungen ansieht, trägt allerdings wesentlich zur Erleichterung des Verständnisses des chemischen Verhaltens dieser Gruppe von Verbindungen bei, ist aber nach Otto durchaus nicht unumgänglich notwendig, weil sich das in mancher Hinsicht von dem der wirklichen Doppelcyanide abweichende Verhalten auch auf andere Weise, z. B. durch die verschiedene Individualität der in den Verbindungen enthaltenen Metalle erklären läßt.

Wenn Säuren aus Kaliumnickelcyanür unter Abscheidung von Nickelcyanür Cyanwasserstoffsäure entwickeln, so kann man den Grund für diese Thatsache in der Unfähigkeit des Nickelcyanürs, sich mit Cyanwasserstoff zu vereinigen, suchen, weil umgekehrt Blau-

¹⁾ Archiv für Pharmacie, Bd. 231, S. 109.

²⁾ Michaëlis, ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie 1889, V. Auflage, 4. Abteil., S. 644.

säure mit Eisencyanür eine Verbindung eingeht, machen Säuren aus Kaliumeisencyanür nicht Blausäure, sondern Wasserstoffsäure frei“

Ganz in demselben Sinne wie Michaëlis drückt sich auch Mendelejeff¹⁾ aus, welcher noch deutlicher die völlige Ueberflüssigkeit der Annahme von zusammengesetzten Radikalen in den Eisencyanverbindungen zur Erklärung der Eigenheiten ihrer Reaktionen ausspricht. Nach ihm ist „jedes Doppelsalz von besonderer salzartiger Verbindung, so ist z. B. KCN die Base und $\text{Fe}(\text{CN})_2$ das Säureelement. Isoliert können dieselben unbeständig sein, mit einander verbunden bilden sie dagegen eine beständige Doppelverbindung.“

Mit der allgemeinen Annahme dieser mit der meinigen übereinstimmenden Erklärung der Eisencyanide als Doppelsalze würden dann auch die von Graham, Erlenmeyer und Blomstrand unternommenen Versuche, besondere Konstitutionen in den vermeintlichen Radikalen aufzubauen, hinfällig werden oder doch wenigstens einer Korrektur bedürfen.

c) Für die praktische Anwendung der Ferricyansalze in der Technik (zu Oxydationszwecken u. s. w.)

Was nun die Nutzenwendungen meiner Beobachtungen für die Praxis anbelangt, so sind es folgende:

Die Verwendung des Ferricyankaliums bez. -natriums zu Oxydations- und Bleichzwecken ist in der Weise durchzuführen, daß man die wässrige Lösung dieses Salzes mit wenig mehr als der äquivalenten Menge kaustischen Alkalis versetzt und vor Licht geschützt sowie auch vor dem Zutritt von Kohlensäure auf die zu oxydierenden Substanzen wirken läßt, indessen nur bei Temperaturen bis höchstens 60° C. Bei Beachtung dieser Vorschrift wird man ökonomisch arbeiten, d. h. es wird weder ein Verlust und eine Zerstörung des roten Blutlaugensalzes eintreten, noch wird die Regenerierung dieses Salzes erschwert.

Dasselbe geht ja infolge von Aufnahme des zugesetzten Kaliums glatt in Ferrocyanium über und dieses ist — wohl am

¹⁾ Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein und A. Thillot, St. Petersburg 1891, S. 1022—1024.

vorteilhaftesten durch die Anwendung von aufgeschlossenem Calciumplumbat¹⁾ als oxydierendem Agens — leicht wieder und ohne Verlust in Ferricyankalium zurückzuführen. Auch bei der Darstellung beziehungsweise Regenerierung dieses Salzes ist die Innehaltung der Temperaturgrenze von 600° C. anzuempfehlen. Sie erfolgt in der Weise, daß man am besten aufgeschlossenes, d. h. in $\text{PbO}_2 + 2 \text{Ca CO}_3$ zerlegtes¹⁾ Calciumplumbat mit Ferrocyankaliumlösung zusammenbringt und unter Umschütteln kohlen säurehaltige Gase einleitet. Die resultierende, potaschehaltige Ferricyankaliumlösung wird vom Schlamm ($2 \text{Ca CO}_3 + \text{Pb O}$) durch Dekantieren getrennt und nun entweder zur Krystallisation eingedampft, um festes Salz zu erhalten, wobei das gebildete Kaliumkarbonat in der Mutterlauge verbleibt, oder es wird die Lösung kaustisch gemacht zum Zwecke ihrer Benützung als Oxydationsmittel. Es sei übrigens bemerkt, daß man in dem Falle eine Trennung von Pottasche nicht nötig hat, wenn man eine dem Gehalt der letzteren äquivalente Menge von Ferricyancalcium zur Lösung zusetzt, wodurch infolge doppelter Umsetzung alle Pottasche eliminiert und ebenfalls in Ferricyankalium übergeführt wird. Vom gebildeten Ca CO_3 wird abfiltriert und alsdann zur Krystallisation oder zur Trockne abgedampft.

Die Gleichungen für die Regenerierung sind folgende :

oder wenn man bereits aufgeschlossenes $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$ anwendet:

Aus der letzten Gleichung ergibt es sich, daß man direkt das Calciumplumbat selbst zur Kaustifizierung der Ferricyanlage an Stelle von Kalkbrei benützen kann. Dies ist aber nur dann zu empfehlen, wenn das $\text{Ca}_2 \text{PbO}_4$ nur bei mäßiger Temperatur (bis zu 800° C. höchstens) gebrannt worden ist, somit ein lockeres Pulver darstellt, und wenn es nur wenig ungebundenes Bleioxyd enthält.

¹⁾ Vergleiche Archiv der Pharmacie „Drei neue Bleiverbindungen“ Band 228, Seite 144.

Bei der Kaustifizierung der Ferricyanlange mit Ca_2PbO_4 wird letzteres gleichzeitig aufgeschlossen und werden daher durch eine Operation zwei vorteilhafte Wirkungen erzielt.

Unter Beachtung der vorstehend an verschiedenen Stellen gegebenen Winke wird die Uebertragung des Sauerstoffs der Luft durch das Calciumplumbat an das Ferrocyanalz und von dem gebildeten Ferricyansalz an die zu oxydierenden und zu bleichenden Substanzen ohne¹⁾ Verluste und ohne Zerstörung von Material stattfinden.

Kurze Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Ferro- und Ferricyansalze erleiden durch kaustische Alkalien eine Spaltung (Dissoziation) zu Eisenhydroxydul beziehungsweise Eisenhydroxyd und Cyanalkali.

2. Die oxydierende Wirkung der Ferricyansalze kommt nur dadurch zu stande, daß das in der Lösung durch Dissoziation enthaltene, aber in löslichem (beziehungsweise colloidalem) Zustande vorhandene Eisenoxydhydrat zu Eisenoxydulhydrat reduziert wird, worauf letzteres sofort durch das ebenfalls infolge Dissoziation vorhandene Cyanalkali in Ferrocyanalz verwandelt wird.

3. Unter Berücksichtigung der in No. 1 hervorgehobenen Thatsache und in Verbindung mit anderen bereits von Otto, Michaëlis, Mendelejeff gewürdigten Erscheinungen dürfen die Ferro- und Ferricyansalze nicht mehr als Salze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure aufgefaßt, sondern müssen im Sinne der Ansicht von Berzelius wieder als wahre Doppelsalze betrachtet werden, welche man zwar umständlicher, doch in richtigerer Weise zu schreiben hätte:

4. Aus Ferricyansalzen wird über 60° C. oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes aus dem durch Dissoziation entstandenen löslichen

¹⁾ Die bisherigen Vorschriften der Anwendung des Ferricyankaliums werden daher von jetzt ab mehr oder weniger zu modifizieren sein; besonders die analytischen Zwecken dienenden, wie z. B. die Methode Gentile's zur Bestimmung von Traubenzucker (Mohr's Titrimethode 1886 S. 355—357) u. a. m.

(beziehungsweise colloidalen) Eisenhydrat unlösliches Eisenoxydhydrat gebildet, welches von dem Cyanalkali nicht mehr in Ferrocyansalz übergeführt wird.

5. Erst nach Abscheidung des unlöslichen Eisenoxydhydrates kann das frei gewordene Cyanalkali weitere Veränderung durch Hydrolyse erfahren. Beide Vorgänge bedingen einen zuweilen erheblichen Verlust an Ferricyansalz.

6. Alkalische Ferrocyansalzlösungen werden durch Wärme wenig, durch Licht dagegen nur dann zerlegt, wenn zu ihnen sauerstoffhaltige Luft Zutritt hat.

7. Die Anwendung alkalisch gemachter Lösungen der Ferricyansalze als ein, infolge fortdauernd möglicher Regenerierung, permanent zu benützendes Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger hat nur bei Temperaturen unter 60° C. und in vor Licht geschützten Gefäßen stattzufinden. Unter diesen Bedingungen ist z. B. die alkalische Lösung des Ferricyankaliums unzersetzt haltbar.

8. Die Regenerierung gebrauchter Oxydationsbäder erfolgt zweckmäßig mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats unter Einleiten von Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Strassburg.

Ueber die Einwirkung des Morphins, sowie des Acetanilids auf Mischungen von Ferrisalz und Kaliumferricyanid.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 11. IV. 1896.)

Im Jahre 1894 wurden in einer Sitzung der pharmazeutischen Sektion der deutschen Naturforscherversammlung in Wien die Ergebnisse einer auf die obenstehende Frage bezüglichen Untersuchung in gedrängter Form mitgeteilt. Das praktische Interesse, welches die Reaktionen des Morphins sowie das analoge Verhalten gewisser anderer Substanzen sowohl auf pharmazeutischem, als auf forensisch-chemischem Gebiete beanspruchen müssen, mag es recht-