Untersuchungen über die Prusside (Cyaneisenverbindungen).

Von Gaston Bong.*)

Anwendung des Kaliumeisencyanürs in der Analyse. Die Leichtigkeit, womit das Kaliumeisencyanür sich durch Chlor in das Cyanid überführen lässt, gestattet dessen Anwendung in der Chlorometrie mit demselben Erfolge, wie die der arsenigen Säure. Man benutzt zu diesem Zwecke eine Normallösung, welche im Liter 37,765 g. Kaliumeisencyanür enthält, eine Quantität, die 1 Liter Chlor entspricht. Man misst davon 10 C.C. ab, verdünnt sie mit Wasser, färbt sie durch ein paar Tropfen Indigolösung, und setzt von der chlorhaltigen Flüssigkeit so lange hinzu, bis ihre blaue Farbe in die braune des Kaliumeisencyanids übergegangen ist.

Die hierbei erhaltenen Resultate fallen ganz befriedigend aus, der Grad der Verdünnung und Sauerheit übt keinen Einfluss aus.

Umgekehrt kann man sich dieses so einfachen Verfahrens bedienen, um die Reinheit des Kaliumeisencyanürs zu prüfen.

Ferner lässt sich das Kaliumeisencyanür vortheilhaft bei acidimetrischen Proben, sei es als reducirende oder als präcipitirende Substanz anwenden. So z. B. zur Ermittlung des ganzen Alkaligehalts einer chlorhaltigen Flüssigkeit, wie der Javelle'schen Lauge. Man versetzt dieselbe mit Kaliumeisencyanür im Ueberschusse, dann mit einer bekannten Menge Säure, und bestimmt den Ueberschuss der letztern wie gewöhnlich mit Natronlauge. Um das Ende der Operation leicht zu erkennen, färbt man vorher die Flüssigkeit durch Zusatz einer Spur Eisenchlorid blau; dieses Blau geht, wenn der Sättigungspunkt erreicht ist, in Braun über.

In manchen Fällen ist die Lackmustinctur nicht anwendbar, theils wegen der Farbe der Flüssigkeit, theils wegen des

*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris 1875. No. 6. u. 7. S. 264.

mit Metallsalzen entstehenden Niederschlags. Man braucht dann nur vorher das Metall mit Kaliumeisencyanür zu präcipitiren, um die Frage auf eine einfache acidimetrische Titirung mittelst Lackmus und Natronlauge zurückzuführen. Derartige Bestimmungen können bei sauren Lösungen von Zink, Kupfer etc. vorkommen.

Oxydirende Eigenschaften der Eisencyanid-Verbindungen. Das Kaliumeisencyanid besitzt kräftige oxydirende Eigenschaften, namentlich bei Gegenwart von Alkalien; aber diese Eigenschaft tritt noch beträchtlicher hervor bei den metallischen Eisencyanid-Verbindungen.

Wenn man nemlich annimmt, dass diese Oxydationen auf einem Austritte von Cyan beruhen, welches fähig ist Wasser zu zerlegen und Sauerstoff frei zu machen, so muss sich dabei stets Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium oder ein unlösliches Cyanmetall erzeugen. Man begreift aber leicht, dass die Fällung eines passiven Körpers wie das letztere viel weniger im Stande ist, die oxydirenden Wirkungen der Eisencyanid-Verbindung zu verhindern, als eine reducirende und lösliche Substanz wie das Cyankalium oder die Blausäure.

Man kann die Oxydations-Fähigkeit der metallischen Eisencyanid-Verbindungen mit Hülfe von Reductionsmitteln, welche fähig sind Farbstoffe zu erzeugen, anschaulich machen. Dahin gehören die Anilinsalze, denn sie werden schon binnen wenigen Secunden in der Kälte durch diese Cyanide oxydirt und liefern Anilinschwarz, Smaragdgrün, Braun, Orange, je nach dem angewandten Cyanide und auch je nach den Umständen, unter welchen man operirt. Ein grosser Ueberschuss von Säure oder Alkali verhindert oder verlangsamt alle diese Oxydationen.

Unter diesen Eisencyaniden sind es besonders die unlöslichen wie die des Zinks, Kupfers, Quecksilbers, welche am stärksten oxydirend wirken; sie erzeugen das Anilinschwarz sofort bei gewöhnlicher Temperatur. Alle metallischen Eisencyanide bringen übrigens dieselbe Wirkung in der Wärme hervor. Behandelt man die erhaltenen Niederschläge succes-

siv mit einem Alkali oder einer Säure, so kann man ihnen den reinen Farbestoff entziehen.

Um die oxydirenden Wirkungen der Eisencyanide auf andere Körper als das Anilin leicht zu beobachten, habe ich ein solches gewählt, welches fähig ist, durch seine Reduction je nach den Fällen verschieden gefärbte Producte zu erzeugen; es ist dies das Eisencyanid, d. h. die braune Flüssigkeit,*) welches durch Vermischen der Lösungen des Kaliumeisencyanids und eines Eisenoxysalzes entsteht.

Darin bringen die in der Kälte schwach reducirenden Substanzen wie Zucker, Weingeist, Glykose nur einen braunen Niederschlag hervor.

Ein grüner Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des Pelouze'schen grünen Cyanürs**) besitzt, erscheint rasch unter dem Einflusse der thierischen Gewebe wie der Seide, Wolle, und langsamer bei Gegenwart der Oele, Gummata, des Stärkmehls, der Ameisensäure, Harnsäure, Arsensäure.

Die kräftigeren Reductionsmittel, wie die Blausäure, Gerbsäure und andere Gerbstoffe, das Anilin, die Holzfaser,

*) Diese Flüssigkeit besitzt nur dann eine grüne Farbe, wenn eine reducirende Verunreinigung zugegen ist, entweder wenn das Eisensalz eine organische Säure enthält, oder wenn dieses Salz Eisenchlorid ist, in welchem Falle die Flüssigkeit sich unter Entwicklung von Chlor zersetzt. In den übrigen Fällen sieht die Mischung tiefbraun aus, was auch eine darin befindliche neue Verbindung deutet, die man als Eisencyanid betrachten muss, weil sie beim Behandeln mit einem Alkali Kaliumeisencyanid und Eisenoxyd giebt. — Ueberlässt man diese Flüssigkeit sich selbst, so scheidet sich daraus ein braunes Pulver ab, welches in Seignettesalz löslich ist, und dann bloss die Merkmale des Kaliumeisencyanids und der Eisenoxysalze zeigt; demungeachtet kann diese neue Cyanverbindung nicht mehr als Eisencyanid angesehen werden, denn beim Behandeln mit einem Alkali liefert sie nicht bloss Kaliumeisencyanid und Eisenoxyd, sondern auch noch Eisencyanür, und (was bemerkenswerth ist) gleichzeitig entwickelt sich lebhaft Sauerstoffgas.

**) Wenn man die Körper als Eisencyanid ansehen will, verbunden mit einem Aequivalent Eisen im Maximum und 2 Aeq. Eisen im Minimum, so muss man eine umgekehrte Zusammensetzung für den braunen Niederschlag annehmen, der cyanreicher als die grüne Verbindung und fähig ist, sie durch Reduction zu erzeugen.

die thierische Haut, bilden Berlinerblau in wenigen Augenblicken; der Methylalkohol, Amylalkohol,*) das Benzin, der Leim, die Baumwolle wirken ähnlich, aber nicht dauernd, was anzudeuten scheint, dass diese Materie nur vermöge der in ihnen enthaltenen fremden Körper wirken. Hierin besässe man demnach ein Mittel, ihre Reinheit zu erkennen.

Die stärksten Reductionsmittel, wie die Sulphite, Sulphüre, fallen natürlich sofort Berlinerblau. Die unlöslichen Sulphüre und selbst solche natürliche wie die des Eisens, Zinks, Zinns, Antimons, Arsens, Kupfers, Bleies, wirken im Vergleich zu den vorgenannten energisch; die Metalle, wie Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Aluminium, verhalten sich ähnlich.

In der Wärme ist der reducirende Einfluss sämmtlicher Materien noch grösser.

Die Leichtigkeit, mit der die Mischung durch Seide oder Wolle reducirt wird, gestattet die Färbung dieser Gewebe mit grosser Leichtigkeit; man erhält auf diese Weise einen grünen Ton, welcher unter dem Einflusse der Reductionsmittel sehr schön blau wird. Man kann die Erzeugung des Blau mit der einer andern Farbe combiniren, welche zu ihrem Entstehen eine Oxydation erfordert, wie z. B. das Catechu, der Indigo.**)

*) Hierbei will ich bemerken, dass der unreine, mit rauchender Schwefelsäure destillirte und dann mit Chlor behandelte Amylalkohol eine prächtige blaue Farbe giebt, die durch Wasser oder überschüssiges Chlor zerstört wird, während der reine Amylalkohol sich nicht so verhält. —

**) Man kann dasselbe Verfahren auf jedes Gewebe anwenden, wenn man es mit einem Reductionsmittel, z. B. mit Zinnchlorür, bedeckt.

Einige andere Anwendungen des Berlinerblau sind:

1) Man löst es in einem Tartrat oder Oxalat, und fällt es mit einer Säure oder einem sauren Zinnsalze. Seignettesalz eignet sich wegen seiner Billigkeit am besten dazu.

2) Man löst es in einem neutralen Oxalat und fällt es durch ein Kalksalz, vermeidet also dabei eine saure Flüssigkeit. Um die Farbe zu erhöhen, setzt man der Lösung Cyaneisenzinn hinzu, welches in den Oxalaten löslich ist.

Ueber den Purpur, welcher durch die Einwirkung der alkalischen Sulphüre auf die Nitroprusside entsteht. Diese so unbeständige Materie erhält eine gewisse Dauer, wenn man sie gleich nach ihrer Bildung durch ein Metallsalz, namentlich ein Zinksalz niederschlägt. Es scheidet sich dadurch eine rosarothte Verbindung ab, welche, bei gewöhnlicher Temperatur gesammelt und getrocknet, einen Lack darstellt, der sich in der Kälte ganz gut hält und zum Färben der Papiere verwendet werden könnte. In der Wärme allerdings wird diese Verbindung zerstört.

Ueber eine neue Classe von Cyaneisen-Verbindungen (Prussiden). Wenn man das gelbe Blutlaugensalz statt mit Salpetersäure, mit Chlorsäure behandelt, so treten dieselben Reactionen ein; aber man erhält dabei kein Nitroprussid, sondern eine neue Verbindung, welche sich ihm durch ihre Eigenschaften nähert. Zu ihrer Gewinnung benutzt man ein Gemenge von gleichen Theilen gelben Blutlaugensalzes und chlorsauren Kalis mit so viel Wasser, dass es davon bedeckt ist, und setzt nach und nach Schwefelsäure in kleinen Portionen so lange hinzu, bis die blaue Färbung, welche bei jedem Zusatze entsteht, beständig und gesättigt erscheint. Wenn man dann erwärmt, so bleibt anfangs die blaue Farbe, bald aber erfolgt lebhafte Gasentwicklung, und das Ganze wird schwarz und dick. Nun behandelt man mit Wasser, neutralisirt in der Kälte genau mit kohlen-saurem Natron, erhitzt zum Kochen und filtrirt; es läuft eine sehr tief gefärbte Flüssigkeit durch, welche nach dem Verdünnen mit Wasser purpurviolett erscheint. Eingedampft setzt sie erst Krystalle von schwefelsaurem Natron ab, dann erstarrt sie. Wird die Masse mit wenig Wasser behandelt, so erhält man eine syrupdicke Lösung, aus welcher sich im Vacuo schwarze Krystalle scheiden. Die Ausbeute davon ist eine verhältnissmässig reichliche.

Die Krystalle, im trocknen Zustande schwarz, lösen sich sehr leicht im Wasser mit tief violetter Farbe, in Weingeist nur spurweise, und sind luftbeständig, selbst als Lösung. Mit Metallsalzen entstehen schmutzig grüne, mehr oder weniger

dunkle Niederschläge, selbst mit den Zinksalzen, wodurch sich die neue Verbindung deutlich von den Eisencyanid-Verbindungen unterscheidet. Sie ist jedenfalls ein energisches Oxydationsmittel, besonders bei Gegenwart der Metallsalze.

Salpetersäure verwandelt dieselbe leicht in Nitroprussid. Durch alkalische Sulphüre wird die tief violette Farbe sofort in eine gelbe übergeführt.

Ueber ihre Constitution kann ich bis jetzt noch nichts Endgültiges sagen, aber nach den bisherigen Versuchen zu schliessen, haben wir hier ein Prussid vor uns, welches den Nitroprussiden entspricht, und worin das Stickstoffoxyd der letzteren durch Cyan vertreten ist.

Die neue Verbindung wäre demzufolge das dritte Glied der Reihe

$\text{Fe Cy}^6 \text{K}^4$ Gelbes Prussid

$\text{Fe Cy}^6 \text{K}^3$ Roth's Prussid

$\text{Fe}^3 \text{Cy}^{12} \text{K}^4$ Schwarzes Prussid,

welches fähig ist, die Nitroprusside:

$\text{Fe}^2 \text{Cy}^{10} (\text{NO})^2 \text{K}^4$

und die Nitrosulphide:

$\text{Fe}^2 \text{S}^5 (\text{NO})^2 \text{K}^4 + n \text{K}^2 \text{S}$ (Roussin)

$\text{Fe}^2 \text{S}^4 (\text{NO})^4 \text{K}^4 + n \text{K}^2 \text{S}$ (Porczynski)

zu erzeugen.

W.

Die Verification des Baumé'schen Aräometers.

Von Berthelot, Coulier und d'Almeida.*)

Da die Baumé'schen Aräometer, wie sie aus den Händen der Anfertiger hervorgehen, selten untereinander übereinstimmen, so haben die Verfasser sich der Mühe unterzogen, das Verfahren der Verificirung dieser Instrumente näher auseinander zu setzen. Das Folgende ist ein Auszug ihrer darüber publicirten Abhandlung.

*) Aus dem Repertoire de Pharmacie I. 623.