

Anzahl zu vereinzelter Thatsachen stützen, um wohl gesichert zu seyn, und es schien daher besser, diese Art von Studium auf mehr andere durchsichtige Körper, besonders doppelt-brechende Krystalle auszudehnen, und dabei vor allem eins der wichtigsten Elemente bei diesen Untersuchungen, nämlich die Wärme-Ausdehnung der Substanzen, mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, was wie ich hoffe mir gelingen wird.

---

VIII. *Ueber einige Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse sowie zur Darstellung von Schwefelverbindungen; von Dr. A. Froehde.*

---

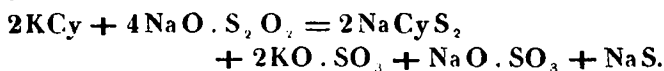
Das unterschwefligsaure Natron findet bekanntlich nicht allein in der Technik zur Darstellung von Farben und zur Lösung mancher Silberverbindungen, sondern auch in der Gewichtsanalyse zur Ausfällung mehrerer Metalle als Schwefelmetalle, zur Lösung des schwefelsauren Kalks, und ganz besonders in der Maafsanalyse zur Bestimmung des Iods, und wie Scheerer <sup>1)</sup> gezeigt hat, auch des Eisens, Chroms, der Manganoxyde, des Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Palladiums, Platins, Goldes, ferner des Chlors, Broms, Cyans, Schwefelwasserstoffs, der Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorsäure usw. eine ausgedehnte Anwendung, sodafs dieses maafsanalytische Reagens sich als das universellste von allen erweist. Aber nicht nur auf nassem, auch auf trockenem Wege kann das unterschwefligsaure Natron zur Aufschliessung, zur Darstellung von Schwefelverbindungen, zur Vermittelung von Reactionen, zur analytischen Trennung, mit einem Wort in alle den Fällen, wo man eine Mischung von Schwefel und kohlensaurem Alkali anwendet, zweck-

1) Lehrbuch der Chemie Bd. I.

mäßig benutzt werden, wie nachfolgende Versuche beweisen, von denen ich die über Cyankalium, obgleich nicht die ersten, zunächst beschreibe.

**Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Cyanverbindungen beim Erhitzen.**

Erhitzt man *Cyankalium* mit unterschwefligsaurem Natron, so schmilzt letzteres so lange, bis es entwässert ist, während ersteres ungelöst bleibt; nach der Entwässerung des unterschwefligsauren Alkalis tritt gegenseitige Einwirkung beider Salze ein, die Masse bräunt sich etwas, der grössere Theil des Cyans tritt mit dem Schwefel der unterschwefligen Säure in Verbindung und bildet Schwefelcyannatrium, während anfangs Cyan und zuletzt Schwefel sich verflüchtigt. Man erhält daher nie die ganze Menge des Cyans als Schwefelcyan, die sich noch vermindert, wenn man die Masse an einer Stelle zu stark erhitzt, wodurch sich Schwefelcyan zersetzt; ist die Hitze dagegen zu schwach, so bleibt unterschwefligsaures Alkali unzersetzt. Der regelrechte Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.



1,505 (1 Aeq.) Cyankalium und 5,733 (2 Aeq.) krytallisirtes unterschwefligsaures Natron gaben 1,243 Schwefelsäure = 1,35 Aeq., annähernd die der Gleichung entsprechende Menge.

Nimmt man weniger unterschwefligsaures Natron als die Gleichung verlangt, so erhält man nicht nur weniger Schwefelcyan, sondern auch weniger schwefelsaure Alkalien.

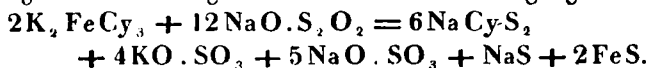
0,951 Cyankalium (1 Aeq.) und 3,121 (1,72 Aeq.) unterschwefligsaures Natrium lieferten 0,076 Schwefelsäure und 0,588 Schwefelcyannatrium; letzteres ergab noch 0,0275 Kaliumplatinchlorid, welche 0,007 unzersetzten Chlorkaliums entsprechen. Obgleich sich an einer Stelle das gebildete Schwefelcyannatrium schon zersetzte, war die Einwirkung der beiden Salze nicht vollständig, indem aufer

unzersetztem Cyannatrium auch unterschweiflige Säure unzersetzt geblieben war. Dafs hierbei nicht alles Cyan als Schwefelcyan gewonnen wird, in diesem Falle nicht ganz  $\frac{2}{3}$ , ist auch von der Gewinnung des Schwefelcyans durch Erhitzen des Cyankaliums mit Schwefel bekannt.

Das Schwefelcyan wurde, wie in den folgenden Fällen, durch Alkohol ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr auf Eisenchlorid reagierte, die Lösung eingedampft getrocknet und gewogen, hierauf bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und nochmals gewogen. Zur Bestimmung des Kalis wurde das durch Alkohol ausgezogene Schwefelcyannatrium mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eingedampft, die Salzmasse bis zur Zerstörung des Schwefelcyans erhitzt, in Wasser gelöst und im Filtrat das ausgezogene Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt.

Mischt man *Kaliumeisencyanür*, Ferrocyankalium, mit unterschweifligsaurem Natron und erhitzt die Mischung, so tritt nach dem Entwässern Zersetzung ein; die Masse wird schwarz und teigig, es bildet sich Schwefeleisen und Schwefelcyannatrium neben schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium. Bei zu grossem Zusatz von unterschweifligsaurem Natron verdampft der überschüssige Schwefel oder brennt beim Zutritt der Luft; steigert man die Hitze zu hoch, so zersetzt sich das gebildete Schwefecyannatrium.

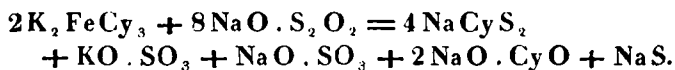
Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



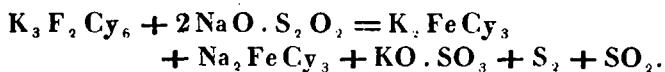
0,820 Blutlaugensalz (1 Aeq.) und 2,891 krystallisirtes unterschweifligsaures Natron lieferten 0,688 Schwefelcyannatrium (2,2 Aeq.) und 0,579 Schwefelsäure = 3,7 Aeq.

Die erhaltenen Mengen der Zersetzungsprodukte entfernen sich etwas von den berechneten; da es sich aber kaum vermeiden läfst, dafs, wenn man alles unterschweifligsaure Natron bis zur Zersetzung erhitzt etwas Schwefelcyan, zerstört wird, welches reducirend auf die schwefelsauren Salze wirkt, so stehen wohl ganz übereinstimmende Resultate nicht zu erwarten. Ich habe aus diesem Grunde, und weil der

folgende Versuch mit Kaliumeisencyanid gleiche Verhältnisse ergibt, weitere quantitative Versuche unterlassen. Eine andere einfache rationelle Formelgleichung liefs sich nicht finden. Vorbergehende Versuche hatten ergeben, dafs bei unzureichenden Mengen des Natronsalzes Kohlensäure erhalten wird, da Kalkwasser, welches sich an der Stelle der Schwefelsäure in den bekannten Gewichts-differenz-Kohlensäureapparat befand, durch die entweichende, mit Salzsäure freigemachte Kohlensäure zuerst getrübt und durch mehr Kohlensäure wieder klar wurde <sup>1)</sup>. Die Kohlensäure rührte offenbar von zersetzter Cyansäure her; denn die mit Wasser ausgezogenen Produkte entwickelten, mit Kalihydrat erwärmt, Ammoniak, welches an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe weifse Nebel bildete. Von Cyansäure war auch das durch Alkohol ausgezogene Schwefelcyankalium nicht frei, indem es mit verdünnter Schwefelsäure schwach brauste und den stechenden Geruch zersetzter Cyansäure entwickelte. Es läfst sich die Bildung der Cyansäure durch folgende Gleichung erklären:



Wenn man Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, so trübt sich die Masse, sobald das unteschwefligsaure Salz schmilzt; es scheidet sich Schwefel aus, schweflige Säure entweicht und die Masse verliert ihre röthliche Farbe durch Bildung von Cyanür. Nachstehende Gleichung macht diesen Vorgang klar:

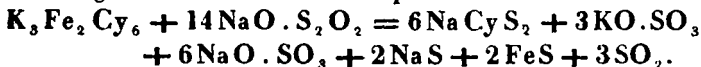


Nach dem Entwässern schwärzt sich die Masse durch Bildung von Schwefeleisen und das Cyan verbindet sich

- 1) Dieser Geifßler'sche Apparat läfst sich sehr bequem in der angegebenen Weise zum Nachweis der Kohlensäure benutzen, die an Kalk gebunden noch zu weiteren Versuch dienen kann, wenn Trübung und Wiederklarwerden der Kalklösung noch nicht hinreichende Beweiskraft haben sollte

mit dem Schwefel der unterschwefligen Säure zu Schwefelcyan.

0,693 Kaliumeisencyanid (1 Aeq.) und 3,095 (14 Aeq.) krystallisirtes unterschwefligsaures Natron lieferten 0,916 durch Alkohol ausziehbare Produkte, hauptsächlich Schwefelcyannatrium, welche mit Salzsäure schwach brausten und mithin etwas Cyansäure enthielten, und 0,635 Schwefelsäure. Das mit Alkohol ausgezogene Produkt gab 0,091 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,123 unzersetztem Kaliumeisencyanid. Zieht man dieses von der angewandten Menge ab, so kommen auf 1 Aeq. Kaliumeisencyanid 9,1 Aeq. Schwefelsäure und 5,6 Schwefelcyannatrium, sodafs folgende Gleichung den Verhältnissen entspricht:



Das gebildete Schwefeleisen enthielt nur 57,0 Proc. Eisen, war also nicht Zweifach-Schwefeleisen, sondern nahezu  $\text{Fe}_4\text{S}_5$ , welches nach dem Glühen des Zweifach-Schwefeleisens zurückbleibt.

*Berlinerblau* ( $\text{Fe}_7\text{Cy}_9$ ) und *Turnbullsblau* ( $\text{Fe}_3\text{Cy}_6$ ) mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, zersetzen sich ebenfalls leicht; es entsteht neben schwefelsaurem Alkali, Schwefeleisen und Schwefelcyannatrium, die man beide durch Wasser trennen kann.

Von den übrigen Cyanverbindungen wurden nur noch *Cyansilber*, *Ferrocyan Silber* und *Ferrocyan kupfer* mit unterschwefligsaurem Natron in der Hitze behandelt; wie zu erwarten stand, bildeten sich die entsprechenden Schwefelmetalle und Schwefelcyannatrium neben den Zersetzungsprodukten des unterschwefligsauren Natrons.

Darstellung von Schwefelcyannatrium und Schwefelcyankalium vermittelst unterschwefligsauren Alkalis.

Die leichte Zersetzbarkeit der Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron liefert eine Methode Schwefelcyannatrium darzustellen.

Man nimmt 211 Theile Blutlaugensalz und 744 krystallisirtes unterschwefligsaures Natron oder einfacher auf 1 Theil des ersten Salzes 3,5 des letzteren, entwässert, wobei zugleich vermöge der Capillarität gegenseitige Durchdringung beider Salze bewirkt wird, und erhitzt in einer Porcellanschale bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure, zieht das Schwefelcyan durch heißen Alkohol aus, indem man die Masse noch teigig aus der Schale bringt oder so lange stehen läßt, bis sie durch Wasseranziehung feucht geworden ist, oder man behandelt die erkaltete Masse mit kochendem Wasser und gewinnt das Schwefelcyan durch Krystallisation.

Zur Darstellung des Schwefelcyankaliums nimmt man auf 184 Theile entwässerten Blutlaugensalzes 570 entwässertes unterschwefligsaures Kali oder einfacher auf 1 Theil des ersteren 3 Theile des letzteren und verfährt wie bei der Darstellung des Schwefelcyanatriums.

Reaction auf Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron.

Die leichte Bildung von Schwefelcyan durch Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Cyanverbindungen in der Hitze giebt ferner eine sehr empfindliche Reaction auf Cyan an die Hand, wodurch sich feste lösliche oder unlösliche Cyanverbindungen ebenso scharf erkennen lassen, als Cyanwasserstoffsäure in Flüssigkeiten durch Bildung von Schwefelcyanammonium mittelst Schwefelammoniums nach der trefflichen Liebig'schen Methode.

Zur Nachweisung des Cyans in seinen festen Verbindungen verfährt man am einfachsten und schnellsten in folgender Weise.

Man hält einen, mit einem Ohr versehenen Platindraht in eine Flamme, berührt damit einen kleinen Krystall von unterschwefligsaurem Natron, der ungefähr so groß ist, wie das Ohr des Drahtes, in der Weise, daß der Krystall daran haftet, da er zu schmelzen anfängt, und hält so lange über die Flamme, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht. Bringt man nun eine kleine Probe,

um nicht zu sagen ein Stäubchen, der auf Cyan zu prüfenden Substanz auf das entwässerte unterschwefligsaure Natron und erhitzt eine kurze Zeit in der Flamme, bis sich Schwefelcyan gebildet, so entsteht, falls Cyan vorhanden ist, wenn man mit der im Oehr des Platindrahts befindlichen Masse in einige Tropfen Eisenchlorid taucht, um den Draht eine *intensiv blutrothe Färbung*, die sich allmählich über das ganze Eisenchlorid ausbreitet. Selbstverständlich wird der Draht durch Bildung von Schwefelplatin etwas angegriffen; indeß kann man ihn bei einiger Vorsicht lange brauchen, ehe er zerbricht. Verfährt man in dieser Weise, so kann wohl kaum der Fall eintreten, daß unterschwefligsaures Natron unzersetzt bliebe, und mit Eisenchlorid die bekannte intensiv violette Färbung der unterschwefligen Säure gäbe, aber dies selbst vorausgesetzt, würde wohl kaum eine Verwechslung möglich seyn, da sich die Lösung bei der Gegenwart von unterschwefliger Säure unter Bildung von Eisenchlorür entfärbt, während blutrothe Färbungen des Eisenchlorids durch Schwefelcyansalze erst nach Zusatz von Wasser verschwinden. Die Reaction kann, wenn man nicht genau verfährt, namentlich bei kleinen Mengen, misslingen. Wenn man nämlich zu lange erhitzt, verbrennt das gebildete Schwefelcyan mit eigenthümlich rother sprühender Flamme, wie das beim Schwefel und Phosphor bekannt ist; die Flamme unterscheidet sich aber sehr deutlich von der blauen Flamme des brennenden Schwefels. Entfernt man daher, sobald der Schwefel zu brennen anfängt, die Probe von der Flamme, so hat man ein Misslingen nicht zu befürchten. Selbstverständlich kann man auch nach dieser Methode freie Blausäure nachweisen, indem man mit Natron oder Kali neutralisirt, eindampft, mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt und zu Eisenchlorid bringt.

Will man die Anwendung des Platindrahts vermeiden, so erhitzt man in einem Porcellantiegel oder in einer Proberöhre die auf Cyan zu prüfende Substanz mit der 4fachen Menge entwässerten unterschwefligsauren Natrons bis zur beginnenden Verflüchtigung des Schwefels, löst die

Masse in Wasser und filtrirt von den ungelösten Schwefelmetallen ab. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit, falls man es mit einer Chlorverbindung zu thun hat, blutroth.

Zur Feststellung der Empfindlichkeit und der Tragweite der Reaction wurden kleine Mengen Cyankalium, Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Cyansilber, Ferrocyansilber, Ferrocyan kupfer, Berlinerblau, Turnbullsblau im Platinöhr auf die beschriebene Weise geprüft; immer trat, falls die Erhitzung nicht so lange gedauert hatte, daßs das gebildete Schwefelcyan verbrannte, beim Eintauchen des Platin drahts in concentrirtes Eisenchlorid die blutrothe Färbung ein.

Nach dieser Methode läßt sich, worauf noch besonders hingewiesen seyn mag, *Cyansilber* von Chlor-, Brom-, Iodsilber unterscheiden oder neben ihnen erkennen.

### VIII. *Schaumkalk von Lengefeld bei Blankenhain; von E. E. Schmid.*

Die Chaussee von Weimar nach Rudolstadt führt jenseits des Dorfes Lengefeld über eine Höhe hinweg, deren Abdachung nach Süden und Osten eine bemerkbare Kante und darunter eine allmählich sich verflächende Terrasse bildet, wie sie im Allgemeinen an allen den Stellen des thüringer Beckens vorkommen, welche von den unter einer dünnen Decke der untersten Schichten des oberen Muschelkalk austreichenden Schichten des mittleren Muschelkalks eingenommen werden. Am oberen steileren Theile dieser Abdachung, südöstlich von Lengefeld, fand ich die Schichten des mittleren Muschelkalks, so wie sie in einer weiten Erdgrube entblößt waren, eigenthümlich entwickelt. Sie bestanden aus einem sehr weichen Mergel, zwischen dem eine schneeweiße Einlagerung schon aus der Ferne bemerk-