Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 28 (1843)

Artikel: Chemische Notizen

Autor: Schoenbein, C.F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-89765

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

XI.

CHEMISCHE NOTIZEN

Von C. F. SCHOENBEIN,

Professor der Chemie an der Universität zu Basel.

I. *Ueber das Kaliumeisencyanid.*

Kürzlich beschäftigte ich mich mit der electralystischen Untersuchung einiger Cyanverbindungen und ermittelte bei dieser Gelegenheit eine Reihe von Thatsachen, die meines Wissens bis jetzt noch nicht bekannt sind, und von welchen ich desshalb hier eine Beschreibung geben will.

Wird in eine wässrige Lösung des Kaliumeisencyanides ein Eisendraht von reiner Oberfläche gelegt, so überzieht sich derselbe schnell mit einer Schichte Berlinerblaues, und bringt man eine Anzahl solcher Drähte in die gedachte Lösung, so bildet sich bald in merklicher Menge ein hellblauer Niederschlag, der an die Luft gebracht, eine tiefblaue Farbe annimmt.

Lässt man in die Cyanidlösung, während dieselbe mit metallischem Eisen in Berührung steht, Luft oder reines Sauerstoffgas einströmen, so findet die Bildung besagter blauer Materie viel rascher statt, als diess geschieht, falls man die Einführung von Sauerstoff in die Flüssigkeit unterlässt.

Wird anstatt des Eisendrahtes fein zertheiltes Eisen in die erwähnte Lösung gebracht, und in diese durch eine Glasröhre Luft geblasen, so geht die Bildung von Berlinerblau noch rascher vor sich.

Hat Eisen auch noch so kurze Zeit mit der Cyanidlösung in Berührung gestanden, das heisst, hat das Metall mit dem Kaliumeisencyanid eine auch noch so kleine Menge von Berlinerblau erzeugt, so wird die Cyanidlösung, mit salpetersaurem Eisenoxid zusammengebracht, sich blau färben.

Je länger die Einwirkung des Eisens auf die Cyanidlösung stattgefunden, das heisst, je mehr sich unter den angeführten Umständen Berlinerblau gebildet hat, um so reichlicher wird auch der blaue Niederschlag ausfallen, den die rückständige Cyanidlösung mit einem Eisenoxidsalz liefert.

Ich darf nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass die oben beschriebene Einwirkung des Eisens auf das gelöste Cyanid nur statt zu finden scheint, falls das letztere entweder freien Sauerstoff gelöst enthält, oder mit der Luft in unmittelbarer Berührung steht. Kocht man nämlich besagte Lösung so lange auf, bis alle Luft aus ihr vertrieben ist, und bringt man nun in dieselbe einen Eisendraht, von dem man ebenfalls die an ihm haftende Luft (durch Erhitzung in kochendem Wasser) entfernt hat, so tritt die Bildung von Berlinerblau am Drahte nicht ein, wenigstens nicht in einem merklichen Grade, und zwar so lange nicht, als man die Flüssigkeit im Sieden erhält. Lässt man die Cyanidlösung abkühlen, so bildet sich sofort ein blauer Ueberzug über das Me-

fall, vorausgesetzt man habe die Berührung zwischen der Luft und der Flüssigkeit nicht aufgehoben.

Um zu sehen, ob zur erwähnten Bildungsweise von Berlinerblau die Anwesenheit der Luft durchaus erforderlich sei, liess ich zehn Minuten lang Cyanidlösung in einem Glaskölbchen sieden und eben so lange eine Anzahl von blanken Eisendrähten in kochendem Wasser liegen. Diese Drähte brachte ich möglichst schnell in die siedende Cyanidlösung, liess, nachdem diess geschehen, die Flüssigkeit noch einige Minuten lang kochen, und verschloss nun das Kölbchen mit einem Korkstöpsel, denselben noch mit geschmolzenem Siegellack bedeckend.

Am ersten Tage blieben die Metalldrähte vollkommen glänzend, des folgenden Tages jedoch bemerkte ich an denselben mehrere blaue Stellen, deren Zahl und Umfang immer grösser wurde, und von denen später feine blaue Fäden auswuchsen. Diese Fäden wurden so lang, dass die meisten bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reichten und einige derselben dehnten sich so sehr aus, dass sie in mannigfaltigen Windungen noch den Spiegel der Cyanidlösung bedeckten.

Ein gleiches Kölbchen wurde mit unausgekochter Cyanidlösung gefüllt, in dieselbe eine Anzahl blanker Eisendrähte gestellt, und das Gefäss offen hingestellt. Nach Verfluss weniger Stunden waren die Drähte nicht nur mit einer Hülle Berlinerblau umzogen, sondern man sah auch schon eine grosse Zahl feiner blauer Fäden von den Drahtstückchen in die Flüssigkeit sich erheben.

Aus dem Ergebniss der beiden letzten Versuche er-

hellt jedenfalls, dass die Anwesenheit der Luft die Bildung des Berlinerblaues beschleuniget; nicht entschieden wird aber dadurch, ob Sauerstoff zur Erzeugung des blauen Körpers unerlässlich nothwendig ist oder nicht. Es wäre nämlich wohl möglich, dass beim ersten Versuche das Kölbchen doch nicht vollständig hermetisch verschlossen gewesen wäre und die Luft noch einen Zutritt zu der Flüssigkeit gefunden hätte. Um die vorliegende Frage mit völliger Sicherheit zu beantworten, ist die Anstellung weiterer Versuche nothwendig, bei welchen der Zutritt von Luft oder Sauerstoff ganz unmöglich gemacht werden muss.

Das Auftreten der erwähnten blauen Fäden ist eine Thatsache, welche besondere Aufmerksamkeit verdient, dahin zu beweisen scheint, dass sich Berlinerblau an Stellen der Cyanidlösung zu bilden vermag, wo sich kein metallisches Eisen befindet.

Es haben in der That besagte fädenartige Gebilde eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den sogenannten Metallbäumen, welcher Umstand auf die Vermuthung führen könnte, dass wie diese Metallbäume, so auch jene blauen Fäden ihre Entstehung entweder direct oder indirect einer galvanischen Thätigkeit verdanken. Ich gedenke später diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuzuwenden, und die etwa an ihn sich knüpfenden volta'schen Erscheinungen genauer zu untersuchen.

Lässt man lange genug metallisches Eisen in Berührung mit der Kaliumeisencyanidauflösung stehen, so verliert diese beinahe gänzlich ihre tiefgelbe Farbe, wie auch das Vermögen, auf blankem Eisen Berlinerblau

niederzuschlagen. Eine so beschaffene Lösung liefert mit salpetersaurem Eisenoxid starke und tiefblaue Niederschläge, mit schwefelsaurem Eisenoxidul dagegen weisse.

Hieraus scheint zu erhellen, dass eine wässrige Lösung des rothen Cyaneisenkaliums durch Berührung mit Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gewöhnliche Blutlaugensalz umgewandelt werden kann. Es ist jedoch möglich, dass in der unter diesen Umständen veränderten Cyanidlösung noch andere Verbindungen als das Kaliumeisencyanid sich befinden.

Kaum weniger rascher als das Eisen wirkt auch metallisches Zink zersetzend auf die Kaliumeisencyanidlösung ein. Stellt man in ein offenes Gefäss, das mit dieser Lösung gefüllt ist, blanke Streifen von Zinkblech, die zum Theil noch über den Spiegel der Flüssigkeit hervorragen, so erscheinen bald an denselben gelblichweisse Ansätze, und setzt sich nach einiger Zeit auf den Boden des Gefässes ein pulverförmiger etwas schmutzig weisser Körper an.

Nach vorläufigen Untersuchungen, die ich mit dieser Materie angestellt habe, besteht dieselbe aus Kaliumzinkcyanid; es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass ihr noch etwas Zinkoxid beigefügt ist.

Hat sich einmal nur eine Spur dieses weissen Körpers gebildet, so wird die rückständige Cyanidlösung durch salpetersaures Eisenoxid gebläut, und fällt der Niederschlag von Berlinerblau sehr reichlich aus, wenn die Einwirkung des Zinkes auf das Cyanid längere Zeit gedauert hat. Die so veränderte Lösung vermag ebenfalls

nicht mehr durch ihre Berührung mit blankem Eisen Berlinerblau zu erzeugen, aus welchem Umstande herhorgeht, dass sie nun kein Kaliumeisencyanid mehr enthält.

Die stattgefundene Umänderung der letztgenannten Verbindung in das gelbe Blutlaugensalz wird übrigens auch daran erkannt, dass die ursprünglich stark-gelbe Lösung beinahe wasserhell erscheint. Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass die entfärbte Cyanidlösung mit weiterem Zink zusammengestellt, den vorhin erwähnten weissen Körper nicht mehr zu erzeugen vermag.

Ein sehr beachtenswerther Umstand ist die Thatsache, dass die durch Zink veränderte Cyanidlösung in merklicher Menge Ammoniak entwickelt, wenn dieselbe mit etwas Kali versetzt und erwärmt wird. Woher dieses Ammoniak stammt, habe ich auszumitteln noch nicht die Zeit gehabt. Sollte sich etwa unter den beschriebenen Umständen cyansaures Ammoniak oder Harnstoff bilden?

Damit durch Zink in der Lösung des Kaliumeisencyanides die erwähnten Veränderungen bewerkstelligt werden, scheint ebenfalls die Anwesenheit freien Sauerstoffes nothwendig zu sein.

Wurden in ausgekochte, das heisst, luftfreie Cyanidlösung, Stückchen von Zinkblech mit reiner Oberfläche gebracht, und das Glasgefäss, welches beide Materien enthält, möglichst sorgfältig verschlossen, so bemerkte ich nach Verfluss von einigen Wochen noch keine Spur des erwähnten weissen Körpers und erschien das Metall vollkommen glänzend. Ebenso war die stark-gelbe Cyanid-

lösung nicht blässer geworden. Dieselbe bläuete sich jedoch etwas, wenn ihr salpetersaures Eisenoxid zugesetzt wurde. Welche Rolle der Sauerstoff bei diesen Reactionen spiele, weiss ich nicht zu sagen, und um dieselbe kennen zu lernen, müssen jedenfalls weitere Versuche angestellt werden.

Wird Kaliumeisencyanidlösung mit Arsen, Antimon, Wismuth, Blei und Zinn zusammengebracht, so verändert sich dieselbe schnell und zwar in der Weise, dass sie mit Eisenoxidsalzen sich bläut. Hat selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Berührung zwischen Metall und Cyanidlösung auch nur eine halbe Minute gedauert, so tritt in letzterer bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxid schon eine merkliche Bläuung ein, lässt man die erwähnten Metalle mehrere Tage mit dem gelösten Cyanid zusammenstehen, so liefert dieses mit Eisenoxidsalzen merklich starke Niederschläge von Berlinerblau.

Merkwürdiger Weise wirkt Kadmium äusserst langsam auf das Cyanid ein, und muss dieses Metall Tage lang mit der fraglichen Lösung in Berührung stehen, damit sich letztere mit salpetersaurem Eisenoxid etwas bläue.

Selbst Kupfer, Quecksilber und Silber vermögen die Cyanidlösung zu verändern und einen Theil derselben in Cyanür umzuwandeln. Es geht aber diese Reaction sehr langsam von statten, und ist tagelanges Zusammenstehen der letztgenannten Metalle mit der Cyanidlösung nothwendig, damit letztere bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxid auch nur schwach sich blau färbe.

Eine Anzahl der erwähnten Metalle verliert in der

Cyanidlösung ihren Glanz und überzieht sich mit einer Hülle, deren chemische Natur ich noch nicht näher untersucht habe. Wahrscheinlich bilden sich unter diesen Umständen neue Cyanverbindungen.

Eine leichte und einfache Art, die chemische Veränderung nachzuweisen, welche die Cyanidlösung während ihrer Berührung mit den vorhin erwähnten Metallen erleidet, besteht darin, dass man einen Tropfen besagter Flüssigkeit auf die blanke Fläche eines der Metalle fallen lässt, und ihn dann mit einem Tropfen einer Eisenoxidsalzlösung vermischt. Unmittelbar nach der Vermischung beider Tropfen wird die von ihnen benetzte Metallfläche mit einer Schichte Berlinerblaues sich überziehen und es tritt diese Reaction beinahe augenblicklich selbst dann ein, wenn die angewendeten Metalle Kupfer, Quecksilber oder Silber sind.

Wie aus spätern Angaben erhellen wird, veranlassen die letztern Metalle die Bildung von Berlinerblau vorzugsweise dadurch, dass sie das Eisenoxidsalz in das Oxidulsalz umwandeln.

Die mehr oxidirbaren Metalle, wie zum Beispiel Eisen, Zink, Zinn u. s. w. verursachen die unter den erwähnten Umständen erfolgende Erzeugung von Berlinerblau auf eine doppelte Weise. Diese Metalle ändern rasch einen Theil des Cyanides in Cyanür und einen Theil des Eisenoxidsalzes in das Oxidulsalz um. Wie aber leicht einzusehen, muss jede dieser Reactionen die Bildung von Berlinerblau zur Folge haben.

Höchst auffallend und überraschend erscheint mir die Thatsache, dass selbst auf Blechen von Palladium, Pla-

tin und Gold sich Berlinerblau erzeugt, wenn man auf dieselben ein Gemisch der wässrigen Lösungen von Kaliumeisencyanid und salpetersaurem Eisenoxid bringt.

Um sicher zu sein, dass an den bei meinen Versuchen benützten Blechen der drei letztgenannten Metalle auch keine Spur einer fremdartigen Substanz hafte, wurden sie sorgfältig mit Sandpapier gescheuert, dann etwa 15 Minuten in kochende Kalilösung gebracht; hierauf mit destillirtem Wasser abgewaschen. Die Platin- und Goldbleche behandelte ich überdiess noch eine Viertelstunde lang mit chemisch-reiner siedender Salpetersäure, stellte dieselben nach dieser Operation so lange unter das Brunnenrohr, legte sie dann noch einige Zeit in kochendes destillirtes Wasser, und glühte sie endlich noch ziemlich stark aus. Die Oberflächen dieser Metalle dürften daher als möglichst rein angesehen werden.

Wie sich wohl zum voraus erwarten lässt, findet die Einwirkung des Palladiums, Platins und Goldes auf ein Gemische von Cyanid und Eisenoxidsalzlösungen nicht auf eine sehr rasche Weise statt.

Auf meinen Blechen lag der gemischte Tropfen wohl eine halbe Stunde, bevor ich die geringste Veränderung in der Beschaffenheit der besagten Metalloberfläche bemerken konnte. Nach Verfluss dieser Zeit nahm ich am Palladium einen bläulichen Schein wahr, während am Gold oder Platin noch keine Veränderung bemerkt werden konnte. Einige Stunden später zeigten alle drei Metalle ganz deutliche Ueberzüge, das Palladium hatte den stärksten, und nach zwölf Stunden hatte sich ein satter Ueberzug von Berlinerblau gebildet. Ich habe noch nicht

untersucht, ob Platin, Gold und Palladium längere Zeit in Berührung mit blosser Cyanidlösung gesetzt, diese letztere so zu ändern vermögen, dass dieselbe mit einem Eisenoxidsalz versetzt, sich bläut.

Aus Gründen der Analogie bin ich geneigt zu glauben, dass dies der Fall sei.

Wenn nun schwer oxidirbare Metalle, wie Gold und Platin, wie auch die leichter oxidirbaren, wie Zink und Eisen, im Stande sind, die chemische Konstitution des fraglichen Cyanides unter den angeführten Umständen zu verändern, so dürfte wohl aus einer solchen Thatsache der Schluss gezogen werden, dass alle metallischen Körper ohne irgend eine Ausnahme die gleiche Wirkung auf das Haloidsalz hervorzubringen vermögen.

Ich muss hier noch des Umstandes erwähnen, dass mehrere Oxide auf das Cyanid in ähnlicher Weise verändernd einwirken, wie die metallischen Grundlagen dieser Oxide selbst.

Giesst man Cyanidlösung auf fein zertheiltes Kupferoxidul oder Zinnoxidul und lässt man beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur auch nur kurze Zeit zusammen stehen, so wird die abfilterirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Eisenoxid schon merklich stark sich bläuen. — Wahrscheinlich verhalten sich andere Oxidule, die begierig sind, noch weitern Sauerstoff aufzunehmen, auf eine ähnliche Weise.

Aber nicht nur metallische Körper oder metallische Verbindungen vermögen auf das Cyanid einen chemischen Einfluss der erwähnten Art auszuüben; auch eine Reihe nicht metallischer Materien zeigen ein analoges

Verhalten, wie zur Genüge aus folgenden Angaben erhellen wird.

Bringt man Phosphor längere Zeit in Berührung mit unserer Cyanidlösung, so erhält diese die Eigenschaft, bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxid, freilich nur in einem sehr schwachen Grade sich zu bläuen. Taucht man aber ein Stückchen Phosphor in ein Gemisch von Cyanid und Eisenoxidullösungen, und lässt es einige Zeit in der Luft oder auch in der genannten Flüssigkeit liegen, so umgibt sich dasselbe mit einer Hülle von Berlinerblau. Diese Erscheinung scheint indessen ihren Grund hauptsächlich darin zu haben, dass das Eisenoxidsalz theilweise durch den Phosphor in ein Oxidulsalz umgewendet wird.

Da sich der Wasserstoff in mehr als einem Fall, wie ein leicht oxidirbares Metall verhält, so interessirte es mich sehr zu vermitteln, ob dieses Element ein derartiges Verhalten gegen das fragliche Cyanid zeige. Zu diesem Behufe liess ich längere Zeit reines Wasserstoffgas in die besagte Lösung strömen, es schien aber letztere unter diesen Umständen durchaus keine Veränderung in ihrer chemischen Konstitution zu erleiden.

Anders wirkt indessen der Wasserstoff, wenn derselbe im nascirenden Zustande oder in gereiften chemischen Verbindungén mit dem gelösten Cyanide in Berührung kommt.

Das einfachste Mittel, nascirenden Wasserstoff mit der Cyanidlösung in Contact zu setzen, gewährt uns die volta'sche Säule. Füllt man mit dem gelösten Cyanid zwei Gefässe, die vermittelst einer porösen Wandung z. B.

einer thierischen Membran unter einander communiziren, und führt man in die Flüssigkeit dieser Zellen die Zuleitungsdrähte einer mässig kräftigen Säule ein, so wird der Theil einer Cyanidlösung, in welcher die negative Electrode taucht, d. h. in welcher sich Wasserstoff ausscheidet, schnell so verändert, dass er mit salpetersaurem Eisenoxid einen blauen Niederschlag liefert.

Da ich an einem andern Orte das electrolytische Verhalten des Kaliumeisencyanides zu beschreiben gedenke, so will ich mich hier nur auf die Bemerkung beschränken, dass meiner Ansicht nach der nascirende Wasserstoff es ist, dem die unter den erwähnten Umständen stattfindende Umwandelung des Cyanides in Cyanür zugeschrieben werden muss.

In einer unlängst von mir geschriebenen Abhandlung (Ueber die Häufigkeit der Berührungswirkungen auf dem Gebiete der Chemie) habe ich auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass der chemisch gebundene Wasserstoff häufig gerade so gegen gewisse Körper sich verhält, als Wasserstoff, welcher im nascirenden Zustande sich befindet; mit andern Worten, dass die chemische Affinität des chemisch gebundenen Wasserstoffes zu gereiften Materien grösser ist als die Affinität, welche freier Wasserstoff zu den gleichen Substanzen zeigt.

Der mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur vereinigte Wasserstoff, obgleich in dieser Vergesellschaftung gasförmig, wirkt dennoch sehr rasch auf die in Rede stehende Cyanidlösung ein, und zwar in ähnlicher Weise, wie diess der nascirende Wasserstoff thut.

Lässt man nämlich das eine oder das andere der letztgenannten Gase nur kurze Zeit in die Cyanidlösung treten, so wird diese hiedurch so verändert, dass sie mit Eisenoxidsalzen blaue Niederschläge liefert. Vermischt man die Cyanidlösung, ehe sie der Einwirkung dieser Gase unterworfen wird, mit salpetersaurer Eisenoxidlösung, so findet beim Eintritt der gasförmigen Wasserstoffverbindungen in das fragliche Gemisch eine merklich starke Fällung von Berlinerblau statt.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass die drei erstgenannten Gasarten viel rascher die erwähnte Fällung bewerkstelligen, als dies die drei metallischen Wasserstoffverbindungen zu thun vermögen.

Die hiebei erhaltenen blauen Niederschläge sind von mir bis jetzt nicht näher untersucht worden, ich habe aber Grund zu vermuthen, dass sie ausser dem Berlinerblau noch Selen, Phosphor u. s. w. enthalten, und dass mithin nur der Wasserstoff der erwähnten Gase es ist, welcher verändernd auf die Cyanidlösung einwirkt.

Spielt nun der Wasserstoff in den erwähnten Gasarten eine so merkwürdige Rolle, so steht zu erwarten, dass dieses Element auch in anderartigen Verbindungen in gleicher Weise reagiren werde.

Lässt man die Cyanidlösung mit Aether oder Weingeist auch noch so lange zusammenstehen, so scheint es nicht, als ob unter diesen Umständen die vermischten Materien aufeinander einwirkten, denn eine so behandelte Lösung bläut sich beim Zusatz von einem Eisenoxidsalz nicht in merklicher Weise. Setzt man aber dem

gelösten Cyanid, ausser Aether oder Weingeist auch noch etwas salpetersaures Eisenoxid zu, so fängt das Gemeng bald an, sich blau zu färben, und nach einigen Tagen hat sich ein merklich starker Niederschlag vom schönsten Berlinerblau gebildet.

Hieraus erhellt, dass der Weingeist oder Aether entweder das Cyanid in Cyanür oder das Eisenoxidsalz in Oxidulsalz umändere. Auch ist es möglich, dass theilweise beide Salze eine Zersetzung durch den Weingeist oder Aether erleiden. Dass die letztgenannten Materien für sich allein das Eisenoxidsalz nicht zu verändern vermögen, wird weiter unten angegeben werden. Aus Gründen der Analogie bin ich geneigt zu schliessen, dass nur der Wasserstoff des Aethers oder des Weingeistes es ist, durch welchen die eben erwähnten Veränderungen in der Zusammensetzung beider Salze zu Stande gebracht werden.

Versetzt man die Cyanidlösung mit gewöhnlichem Zucker und lässt man diese Flüssigkeit nur wenige Minuten lang sieden, so bläut sich dieselbe bei ihrer Vermischung mit salpetersaurem Eisenoxid. Vermischt man die zuckerhaltige Cyanidlösung mit letztgenanntem Eisensalze, so wird ein solches Gemeng schon ohne stattfindende Erwärmung nach einigen Stunden blau erscheinen, und nach einigen Tagen einen merklich starken Absatz von Berlinerblau zeigen. Wird die Cyanidlösung mit Ameisensäure vermischt und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit blau, ohne hiezu eines Eisenoxidsalzes zu bedürfen; dampft man das Gemeng ab, bis alle Säure verjagt ist, und zieht man den Rückstand mit Wasser

aus, so liefert dieser Auszug mit salpetersaurem Eisenoxid einen Niederschlag von Berlinerblau.

Eine gleiche Veränderung veranlasst die Ameisensäure in der Cyanidlösung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; nur findet in diesem Falle die Reaction langsamer statt, als es bei der Erwärmung geschieht. Nach mehrstündigem Zusammenstehen der Säure mit dem Cyanid erscheint jedoch die Flüssigkeit bereits deutlich gebläuet, und im Laufe einiger Tage bildet sich eine merkliche Menge Berlinerblaues. Hat einmal eine Ausscheidung des letztgenannten Körpers statt gefunden, und trennt man denselben durch Seihen von der Flüssigkeit ab, so wird diese bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxid blau.

In ähnlicher Weise wirken Essigsäure, Weinsäure und Zitronensäure auf die Cyanidlösung und ohne Zweifel gibt es noch manche andere organische Säure, die ein gleiches Verhalten zeigt.

Was die Oxalsäure betrifft, so scheint sie weder bei gewöhnlicher noch erhöhter Temperatur auf die Cyanidlösung zu wirken; denn weder wird die letztere für sich selbst noch beim Zusatz eines Eisenoxidsalzes merklich gebläuet.

Unter allen organischen Verbindungen, deren Verhalten zur Cyanidlösung ich bis jetzt geprüft habe, zeichnet sich die Harnsäure durch ihre rasche Einwirkung auf besagtes Haloidsalz am meisten aus. Hat erwähnte Säure auch nur eine Minute lang mit der Cyanidlösung zusammen gestanden, so wird diese bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxid schon merklich

stark blau gefärbt. Dass Erwärmungen die erwähnte Reaction beschleunigen, wird wohl nicht der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen [1].

Cinchonin und Morphium verhalten sich ähnlich der Harnsäure, dagegen scheinen Chinin und Strychnin keine Wirkung auf das Cyanid hervorzubringen. Da ich von der chemischen Reinheit des in Anwendung gebrachten Cinchonins nicht völlig überzeugt bin, so ist es möglich, dass von einer demselben beigemengten Materie die besagte Reaction herrührt. Hat aber wirklich das reine Cinchonin das Vermögen, das Cyanid in Cyanür umzuwandeln, so kann ein derartiges Verhalten dazu benützt werden, auf eine sehr leichte Weise die Anwesenheit jener Base in Chinin zu entdecken.

Wird Harnstoff in unsere Cyanidlösung gebracht, so scheint derselbe keine Veränderung in dem Haloidsalze zu veranlassen; dampft man aber das Gemisch bis zur Trockene ab, und erwärmt man dann den Rückstand so stark als eben nöthig ist, um aus demselben Ammoniak zu entwickeln, so bläut sich die Masse. Vor der Entbindung des Ammoniaks findet keine Farbenveränderung statt.

Bemerkenswerth ist auch das Verhalten, welches das Cyanid gegen salpetersaures Ammoniak zeigt.

[1] Kaum schwächer, ja vielleicht stärker noch als die Harnsäure wirkt Kreosot auf die Cyanidlösung ein; denn schüttelt man letztere mit einer wässrigen Lösung des Kreosotes nur einige Augenblicke, und fügt man dann dem Gemisch einige Tropfen einer Eisenoxidsalzlösung zu, so wird das Ganze schon merklich stark blau gefärbt.

Erhitzt man nämlich letzteres Salz bis zur Schmelzung, und trägt man nun Krystalle des rothen Blutlaugensalzes in die flüssige Masse ein, so färbt sich diese sofort tiefblau und entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure. Wird das Gemenge noch weiter erhitzt, so nimmt dasselbe eine rothgelbe Färbung an und gibt nun weder mit einem Eisenoxidul noch Eisenoxidsalz einen blauen Niederschlag. Wird aber die Masse, so lange sie noch blau erscheint, mit Wasser behandelt, so liefert das Filtrat mit salpetersaurem Eisenoxid einen Niederschlag von Berlinerblau. Wird eine Lösung von neutralem schwefelsauren Ammoniak mit Kristallen von Kaliumeisencyanid versetzt, und zu einer breiartigen Masse abgedampft, so erscheint diese grün. Erhitzt man dieselbe in einem Platingefäss nicht ganz bis zum Schmelzen, so nimmt sie eine hellblaue Farbe an, und giesst man nun auf die so behandelte Masse Wasser, so färbt sich das Ganze tiefblau und findet eine Ausscheidung von Berlinerblau statt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch salpetersaures Eisenoxid nicht gebläut. Ausser den Metallen, den Oxidulen, dem nascirenden Wasserstoff und gewissen organischen und unorganischen Wasserstoffverbindungen gibt es aber auch einige andere Materien zusammengesetzter Art, welche einen zersetzenden Einfluss auf das Cyanid ausüben, d. h. letzteres in Cyanür umwandeln, und es haben diese Materien auch das miteinander gemein, dass sie unter gewissen Umständen einer weiteren Aufnahme von Sauerstoff fähig sind.

Vermischt man Kaliumeisencyanid mit salpetersaurer Eisenoxidlösung, und fügt man diesem Gemische einige

Tropfen salpetriger Säure oder salpetriger Salpetersäure zu, so findet ein Niederschlag von Berlinerblau statt.

Da die reine Salpetersäure in dem erwähnten Salzgemische eine derartige Veränderung nicht veranlasst, so kann das angeführte Verhalten dazu dienen, selbst kleine Mengen von salpetrichter Säure in der Salpetersäure zu entdecken.

Sehr energisch wirkt das Stickoxid auf ein in Wasser gelöstes Gemisch von unserm Cyanid und salpetersaurem Eisenoxid ein. Jede Blase dieses Gases, welche in die besagte Lösung tritt, umgibt sich sofort mit einer blauen Hülle, und sehr rasch wird aus der Flüssigkeit Berlinerblau gefällt.

Es kann daher eine gemischte Lösung von Kaliumeisencyanid und salpetersaurem Eisenoxid eben so gut als eine Eisenoxidullösung dazu benützt werden, die Anwesenheit von Stickoxid in gewissen Gasgemengen nachzuweisen.

Das Stickoxidul verhält sich nach meinen Versuchen gegen die eben erwähnte gemischte Salzlösung vollkommen indifferent.

Die schweflichte Säure zeichnet sich ebenfalls durch ihr Vermögen aus, die Cyanidlösung so zu verändern, dass sie mit einem Eisenoxidsalz blaue Niederschläge liefert.

Bedeckt man den Boden einer Flasche mit einer gemischten Lösung unseres Cyanides und salpetersauren Eisenoxides und brennt man in der Flasche den Schwefel eines Zündhölzchens ab, so zeigt sich beim Schütteln

der Flüssigkeit sofort ein starker blaugefärbter Niederschlag. Es versteht sich von selbst, dass beim Einführen eines Stromes von gasförmiger schweflichter Säure in das fragliche Gemisch die gleiche Erscheinung statt findet. [1]

Es bedarf auch wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass dieses eigenthümliche Verhalten der schweflichten Säure ebenfalls dazu dienen kann, selbst kleine Mengen derselben in gewissen Körpern, z. B. in Schwefelsäure zu entdecken. Bemerkenswerth ist ferner noch die Thatsache, dass fein zertheiltes Kalomel, zusammengebracht mit einer Lösung von Cyanid und einem Eisenoxidsalz, nach und nach sich bläut.

Ohne Zweifel gibt es noch eine grosse Anzahl von Materien organischer und auch unorganischer Art, welche fähig sind, das Kaliumeisencyanid in Cyanür überzuführen, und in Berührung mit jenem Salze selbst zersetzt zu werden. Vergleichen wir die Substanzen, an denen dieses Vermögen bis jetzt beobachtet worden ist, in Bezug auf ihren chemischen Character unter einander, so finden wir, dass dieselben durchschnittlich grosse Geneigtheit zeigen mit Sauerstoff sich zu verbinden.

[1] Da die Fällung von Berlinerblau, welche die salpetrichte Säure, das Stickoxidgas und die schweflichte Säure in der Lösung des erwähnten Salz-Gemisches veranlassen, möglicher Weise einzig und allein davon herrühren könnte, dass jene drei Verbindungen das Eisenoxidsalz in Oxidulsalz umwandelten, so habe ich mich durch geeignete Versuche überzeugt, dass die Cyanidlösung zersetzend einwirke.

II. *Ueber die Eisenoxidsalze.*

Bei der Analogie, welche in einer Beziehung wenigstens zwischen dem Kaliumeisencyanid und einem Eisenoxidsalz besteht, lässt sich erwarten, dass diejenigen Substanzen, welche im Stande sind, die Lösung des ersteren Salzes in Cyanür zu verwandeln, auch vermögen werden, ein Eisenoxidsalz entweder ganz oder theilweise in ein Oxidulsalz überzuführen.

Meine, über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben in der That diese Vermuthung bestätiget, wie aus den folgenden Angaben erhellen wird.

Lässt man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxid auch nur einige Minuten lang oder selbst noch eine kürzere Zeit mit Arsen, Antimon, Wismuth, Kadmium, Blei, Eisen, Zink und Zinn zusammenstehen, so werden dieselben unsere Cyanidlösung schon merklich bläuen. Selbst Kupfer, Quecksilber und Silber bewirken nur etwas langsamer als die vorhin erwähnten Metalle eine solche Veränderung in der besagten Eisensalzlösung.

Ob mit der Zeit dies auch Palladium, Platin und Gold zu thun vermögen, habe ich bis jetzt noch nicht ausgemittelt. Die weiter oben angeführte Thatsache, gemäss welcher aus einem Gemisch von Cyanid und Eisenoxidsalzlösung auf Bleche der drei letztgenannten Metalle gebracht sich Berlinerblau nach mehrstündiger Berührung ausscheidet, lässt vermuthen, dass die drei fraglichen Körper eben so gut auf das Eisenoxidsalz als auf das Cyanid einwirken.

Jedenfalls ist es ein ziemlich auffallendes Factum, dass z. B. Kupfer, Silber und Quecksilber dem Eisenoxid Sauerstoff zu entziehen vermögen; ein chemisches Verhalten, das die Oxidationsverhältnisse dieser Metalle kaum voraussetzen lässt.

Wenn aber das Silber z. B. auf eine so unerwartete Weise auf das Eisenoxid einwirkt, so könnte wohl von Seite der noch minder oxidirbaren Metalle, eine ähnliche Reaction statt finden.

Einige Oxidule wie z. B. dasjenige des Kupfers mit der Lösung des salpetersauren Eisenoxides bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit in Berührung gesetzt, verändern das gelöste Eisensalz so, dass es die Cyanidlösung bläut.

So weit meine Versuche gehen, wirkt Phosphor auf die Lösung des salpetersauren Eisenoxides rascher als auf diejenige des Cyanides ein.

Nach mehrstündigem Zusammenstehen jenes Körpers mit der genannten Eisenlösung hat diese die Eigenschaft erlangt, in der Cyanidlösung eine merkliche Bläuung zu veranlassen.

Wie schon oben bemerkt, wird die Berlinerblaubildung wesentlich durch den Umstand beschleuniget, dass beide Lösungen vermischt mit Phosphor in Berührung gesetzt werden.

Zucker, nur kurze Zeit mit der Eisensalzlösung erhitzt, verändert die letztere ebenfalls so, dass sie eine merkliche Fällung von Berlinerblau in der Cyanidlösung verursacht.

Ameisensäure, nur wenige Sekunden mit dem gelösten Eisenoxidsalz erwärmt, veranlasst schon die Bil-

dung von so viel Oxidulsalz, dass beim Vermischen dieser Flüssigkeit mit der Cyanidlösung eine tiefblaue Färbung entsteht.

Zitronensäure, Essigsäure und Weinsäure wirken in ähnlicher Weise. Ausgezeichnet durch ihre oxidirende Wirkungen auf das salpetersaure Eisenoxid ist die Harnsäure. Lässt man die Lösung jenes Salzes auch nur eine Minute lang mit letztgenannter Säure in Berührung stehen, ohne dass man das Ganze erwärmt, so hat die abfiltrirte Flüssigkeit schon das Vermögen erhalten, aus der Cyanidlösung Berlinerblau zu fällen. Wie sich dies von selbst versteht, beschleuniget die Erwärmung der Salzlösung die Reaction der Harnsäure [1].

Nur nicht so rasch, aber in ähnlicher Weise wie die Harnsäure wirken auch Cinchonin und Morphium auf das salpetersaure Eisenoxid.

Nascirender Wasserstoff mit der Eisensalzlösung in Berührung gesetzt, ertheilt letzterer ebenfalls die Eigenschaft, die Cyanidlösung zu bläuen.

Ebenso verhalten sich die salpetrichte Säure, das Stickoxidgas, die schweflichte Säure und die Verbindungen des Wasserstoffes mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur. Sie alle ändern, in eine Lösung des salpetersauren Eisenoxides eingeführt, dieses so um, dass es mit Cyanidlösung vermischt die Bildung von Berlinerblau veranlasst.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass viele

[1] Kreosot übertrifft noch die Harnsäure durch seine oxidirende Wirkung auf die Lösungen der Eisenoxidsalze.

Materien, von denen man bisher angenommen zu haben scheint, sie verhielten sich ganz indifferent gegen Eisenoxidsalze, diese letztern zu Oxidulsalzen oder Oxidul-oxidsalzen zu reduciren vermögen; gerade so, wie die gleichen Substanzen im Stande sind, Kaliumeisencyanid in Cyanür umzuwandeln. Ein solches Verhalten scheint mir weitere Untersuchungen zu verdienen und geeignet zu sein, die Chemiker zur genauern Ermittelung, namentlich derjenigen Veränderungen zu veranlassen, welche gewisse organische Materien bei ihrer Berührung mit Lösungen der Eisenoxidsalze und des Kaliumeisencyanides erfahren. Denn es ist offenbar, dass z. B. Zucker, Harnsäure, Kreosot u. s. w., indem sie diese Salze modificiren, selbst eine Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden, dass aus ihnen neue Materien gebildet werden müssen.

Eben so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung mehrerer der genannten unorganischen Substanzen auf Eisenoxidsalze und das Cyanid Verbindungen entstehen, die bis jetzt noch unbekannt sind, oder deren Bildung der Wahrnehmung der Chemiker entgangen ist.

Ich schliesse diese Notizen mit der Mittheilung einiger Beobachtungen, die mit dem in voranstehendem Aufsatze behandelten Gegenstande im Zusammenhange stehen, und ihrer Eigenthümlichkeit wegen der Beobachtung der Chemiker nicht ganz unwerth zu sein scheinen.

Bei meinen Untersuchungen über das Verhalten der organischen Säure zu dem Kaliumeisencyanid und den

Eisenoxidsalzen vergass ich natürlich nicht, auch die Kleesäure in Wechselwirkung mit den erwähnten Salzen zu setzen. Zu einiger Verwunderung fand ich, dass genannte Säure, mit Cyanidlösung selbst gekocht, dieser nicht das Vermögen ertheilte, mit Eisenoxidsalzen sich zu bläuen. Eben so wenig wurden letztere durch die Kleesäure so verändert, dass sie aus der Cyanidlösung Berlinerblau fällten.

Dieser Umstand schien mir so beachtenswerth, dass er mich veranlasste, einige weitere Versuche mit der Kleesäure anzustellen.

Ich vermischte verdünnte Lösungen von Kleesäure, salpetersaurem Eisenoxid und Kaliumeisencyanid, füllte mit diesem Gemische Flaschen, und liess in dieselben Stickoxidgas, Schwefel, Phosphor und Wasserstoffgas treten. Während nun, obigen Angaben zufolge, die erwähnten Gasarten aus einer Flüssigkeit, die blos salpetersaures Eisenoxid und Kaliumeisencyanid gelöst enthält, Berlinerblau niederschlagen, bewirken dieselben in der Kleesäurehaltigen Lösung keine derartige Reaction und lassen das fragliche gelöste Salzgemisch so gut als ungefärbt. Damit jedoch dieses negative Resultat erhalten werde, ist erforderlich, dass die Kleesäure nicht in zu geringer Menge in der Lösung vorhanden sei.

Was das Selenwasserstoffgas betrifft, so vermag die Kleesäure dessen Einwirkung auf ein Gemisch von gelöstem Cyanid und salpetersaurem Eisenoxid nicht gänzlich zu verhindern; denn beim Eintritt des fraglichen Gases färbt sich die Lösung sofort blau. Es muss aber bemerkt werden, dass die Anwesenheit von Kleesäure

die Wirkung des Selenwasserstoffes merklich schwächt. Wird gelöstes Kaliumeisencyanid mit Harnsäure und Kleesäure zusammengestellt, so vermag ein Eisenoxidsalz keine blaue Färbung zu verursachen, wie lange auch die erwähnten Substanzen mit einander in Berührung gestanden haben mögen. Auch durch Erwärmung kann eine solche Reaction nicht bewerkstelliget werden.

In gleicher Weise verhindert die Kleesäure auch den Zucker und andere ordinische Materien, das Cyanid und die Eisenoxidsalze in der weiter oben angegebenen Art zu verändern.

Auch wird kein Berlinerblau gefällt, wenn einem Kleesäurehaltigen Gemische von gelöstem Cyanid und salpetersaurem Eisenoxid einige Tropfen salpetriger Säure oder salpetrigter Salpetersäure zugefügt werden.

III. *Ueber das Kaliumeisencyanid.*

Da dem im Wasser gelösten Kaliumeisencyanür so leicht ein Theil seines Kaliums durch Chlor sich entziehen lässt in der Weise, dass das Cyanür in Cyanid sich verwandelt, so ist zu vermuthen, dass unter gegebenen Umständen auch der Sauerstoff eine solche Umänderung des fraglichen Cyanüres zu bewerkstelligen vermöge. Es gibt die Zusammensetzung des gelben Blutlaugensalzes überhaupt der Vermuthung Raum, dass wie das Cyanid durch gewisse oxidirende Matereien in Cyanür sich verwandeln lässt, so werde das letztere durch gewisse Sauerstoffhaltige Körper in Cyanid umgeändert werden können.

Was nun zunächst den freien gasförmigen Sauerstoff betrifft, so ist wohl bekannt, dass derselbe, in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes eingeführt, auf dieses keinerlei Art von chemischer Wirkung ausübt.

Ganz anders aber verhält sich der nascirende Sauerstoff gegen die gleiche Lösung.

Füllt man eine oben offene und unten mit Blase zugebundene Glasröhre mit einer Lösung unseres Cyanüres, stellt man diese Röhre in ein Gefäss, das ebenfalls die genannte Flüssigkeit enthält, und führt man nun um die Leitungsdrähte eine Säule in die Gefässe ein, so wird die Lösung derjenigen Zelle, in welche die positive Electrode taucht, rasch gelb gefärbt, das heisst, das dort befindliche Cyanür in Cyanid umgewandelt.

Wie also der nascirende Wasserstoff das Cyanid in Cyanür überführt, so wird das Cyanür durch nascirenden Sauerstoff in Cyanid verwandelt.

Wir haben weiter oben gesehen, dass chemisch gegebundener Wasserstoff in gegebenen Fällen auf das Cyanid grade so einwirkt, wie dies nascirender Wasserstoff thut.

Gebundener Sauerstoff kann unter gewissen Umständen ebenfalls in einer Lösung des Kaliumeisencyanüres die gleiche Veränderung veranlassen, welche der nascirende Sauerstoff bewerkstelliget.

Da die Hälfte des Sauerstoffes, welchen das Bleihyperoxid enthält, in einem gewissen Zustand chemischer Spannung sich befindet, das heisst, grössere Geneigtheit zeigt, unter gegebenen Umständen mit leicht oxidirbaren Materien sich zu vereinigen, als sie der freie Sauer-

stoff äussert; da ferner das besagte Bleihyperoxid volta'sche Erscheinungen veranlasst, welche nach der Ansicht, die ich über den Zusammenhang des Galvanismus mit dem Chemismus hege, in dem eigenthümlichen Zustand des zweiten Mischungsgewichtes unseres Hyperoxides ihren nächsten Grund haben, so vermuthete ich auch, dass letzteres eine wässrige Lösung des Kaliumeisencyanüres schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und in Cyanid umwandeln werde.

Meine Vermuthung erhielt durch Versuche die vollkommenste Bestätigung, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Wird eine wässrige Lösung des gewöhnlichen Blutlaugensalzes mit geschlemmtem Bleihyperoxid angerührt, so zeigt schon nach sehr kurzer Zeit die geklärte oder filtrirte Flüssigkeit eine Färbung, die tiefer gelb ist, als diejenige, welche die Lösung des Cyanüres besitzt. Giesst man zu der in erwähnter Weise mit Hyperoxid behandelten Flüssigkeit gelöstes und oxidfreies schwefelsaures Eisenoxidul, so ist der hiedurch entstehende Niederschlag nicht mehr weiss, sondern merklich blau gefärbt.

Bei längerem Zusammenstehen des Hyperoxides mit der Cyanürlösung wird diese immer gelber, so dass dieselbe, nach einigen Tagen mit reinem Eisenvitriol vermischt, einen tiefblauen Niederschlag liefert. Durch Erwärmung wird natürlich die besagte Reaction beschleuniget, so dass die Cyanürlösung, wenn sie einige Stunden lang mit dem Hyperoxid gekocht, mit reinem schwefelsaurem Eisenoxidul einen tiefblauen Niederschlag gibt, während ein reines Eisenoxidsalz dieselbe nicht mehr

bläut. Bei gewöhnlicher Temperatur wie bei der Siedhitze der Lösung entfärbt sich nach und nach das braune Oxid, und zwar geschieht dies in eben dem Grade rasch, in welchem die Flüssigkeit eine tiefer gelbe Färbung annimmt.

Befreit man das entfärbte Oxid von der anhängenden Cyanidlösung durch Auswaschen mit Wasser, so erscheint es ganz weiss und verhält sich nach meinen vorläufigen Versuchen als ein Gemenge von Bleioxidhydrat und kohlensaurem Bleioxid, welches letztere höchst wahrscheinlich nur auf eine secundäre Weise aus ersterem entsteht.

Hat man die Cyanürlösung so lange mit Bleihyperoxid digerirt, bis dieselbe mit salpetersaurem Eisenoxid keinen Niederschlag mehr liefert, und dampft man die so veränderte und filtrirte Flüssigkeit hinreichend stark ab, so krystallisirt aus derselben das rothe Cyanür heraus. Die dabei erhaltene Mutterlauge schmeckt stark alkalisch, bläut geröthetes Lakmuspapier, grünt den Veilchensyrup und braust mit Säuren auf.

Aus den angeführten Thatsachen scheint zu erhellen, dass ein Mischungsgewicht Bleihyperoxides auf zwei M. G. des Kaliumeisencyanüres so einwirke, dass aus diesen beiden Materien ein M. G. Kaliumeisencyanides, ein M. G. Kali und ein M. Bleioxidhydrates entsteht. Die Kohlensäure, die in beiden Salzmassen sich vorfindet, wird während des Zersetzungsactes aus der Luft eingesogen.

Das erwähnte Verhalten des Hyperoxides zu dem Kaliumeisencyanür könnte leicht dazu benützt werden, auf

einem andern und bequemern als dem bisherigen Wege das rothe Cyanid zu bereiten.

Mennige in Berührung mit der Cyanürlösung gesetzt, scheint auf letztere weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur chemisch einzuwirken. Ich liess acht Tage lang beide Materien zusammenstehen und dennoch gab die von der Mennige abfiltrirte Flüssigkeit mit einem reinen Eisenoxidulsalz keinen merklich gebläueten Niederschlag. Ein gleiches Resultat erhält man mit der Cyanidlösung, die mit Mennige gekocht worden.

Das Hyperoxid des Mangans zeigt gegen die Cyanürlösung ein Verhalten ähnlich demjenigen des Bleihyperoxides.

Wird fein gepulverter Braunstein zusammengerührt mit einer Lösung des fraglichen Cyanüres, so färbt sich letztere nach und nach schon bei gewöhnlicher Temperatur tiefer gelb, und filtrirt man von der Flüssigkeit, nachdem auf dieselbe das Hyperoxid einige Zeit gewirkt hat, eine Portion ab, so wird letztere mit der Lösung eines Eisenoxidulsalzes einen hellblauen Niederschlag liefern. Versteht sich von selbst, dass dieser Niederschlag um so dunkler ausfällt, je länger die Berührung zwischen der Cyanürlösung und dem Braunstein gedauert hat.

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass das Manganhyperoxid viel langsamer das Cyanür in Cyanid umwandelt, als dies das Bleihyperoxid thut. In welchen Oxidations-Zustand der Braunstein durch seine Einwirkung auf das Cyanür versetzt wird, habe ich noch nicht untersucht. Ohne Zweifel wird bei der fraglichen Reac-

tion auch Kali entstehen. Setzt man Chromsäure in hinreichender Menge einer Lösung des Cyanüres zu, so fällt aus dieser das salpetersaure Eisenoxid kein Berlinerblau mehr, wohl aber liefert eine so behandelte Cyanürlösung einen tiefblauen Niederschlag mit einem Eisenoxidulsalz.

Bei der Erwärmung der besagten Lösung scheidet sich eine grünliche Materie aus, welche Chromoxid sein dürfte.

Erwärmt man doppelt chromsaures Kali mit der Cyanürlösung, so scheidet sich ebenfalls ein grüner Körper aus, und erzeugt die rückständige Flüssigkeit kein Berlinerblau mit Eisenoxidulsalz, wohl aber mit Eisen-Vitriol.

Werden Lösungen von Cyanür und doppelt- oder einfach-chromsaurem Kali auch nur kalt zusammengebracht, so fällen aus solchen Gemischen die Eisenoxidulsalze Berlinerblau.

Selbst das chlorsaure Kali, wenn es mit der Cyanürlösung längere Zeit zusammen gekocht, erzeugt mit dieser etwas Cyanid, was daraus abgenommen werden kann, dass das gelöste Salzgemisch immer gelber wird und mit einem Eisenoxidulsalz einen bläulich gefärbten Niederschlag gibt. Die Umwandlung des Cyanüres in Cyanid geht jedoch unter den erwähnten Umständen äusserst langsam von statten.

IV. *Ueber die Eisenoxidulsalze.*

Führt man die Zuleitungsdrähte einer volta'schen Säule in eine Lösung vollkommen oxidfreien Eisenvitrioles ein,

welche Lösung durch eine poröse Scheidewand in zwei Portionen getheilt ist, so wird natürlich derjenige Theil dieser Flüssigkeit, welcher mit der positiven Electrode in Berührung steht, so verändert, dass er die Cyanürlösung blau fällt.

Wird Bleihyperoxid mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxidul zusammengebracht, so verwandelt sich letzteres beinahe augenblicklich und ohne Mithülfe der Wärme in ein basisches und saures Eisenoxidsalz. Es findet jedoch diese Reaction nur dann statt, wenn die Eisenvitriollösung nicht vollkommen neutral ist, das heisst, einen Ueberschuss von Schwefelsäure hat.

Vollkommen reines, einfach-schwefelsaures Eisenoxidul scheint sich gegen das braune Bleioxid vollkommen indifferent zu verhalten.

Unter den gleichen Umständen wirkt der Braunstein eben so auf die Lösungen der Eisenoxidulsalze ein, wie das Bleihyperoxid.

Chlorsaures Kali mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxidul erwärmt, verwandelt letzteres schnell in ein Oxidsalz.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass Umstände, ähnlich denjenigen, unter welchen das Kaliumeisencyanür in Cyanid umgewandelt wird, es auch sind, welche die Umänderung der Eisenoxidulsalze in Oxidsalze bestimmen.

V. *Ueber das weisse Cyaneisen.*

Wenn der weisse, mit Wasser versetzte Niederschlag, den man mit Kaliumeisencyanür und einer Eisenoxidul-

salzlösung erhält, an der positiven Electrode sich blau färbt, so begreift sich ein solches Resultat sehr leicht, da schon gasförmiger Sauerstoff eine gleiche Wirkung auf das weisse Cyaneisen ausübt.

Bemerkenswerth dagegen und meines Wissens unbekannt ist die Thatsache, dass unter gegebenen Umständen der in mehreren Verbindungen vorhandene Sauerstoff sich sofort aus derselben abtrennt, und das fragliche weisse Cyaneisen plötzlich blau färbt.

Wird weisses, in Wasser zertheiltes Cyaneisen mit geschlemmtem Bleihyperoxid vermengt, so scheinen beide Körper weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur aufeinander zu wirken. Säuert man aber das besagte Gemenge nur mit einigen Tropfen Schwefelsäure an, so wird dasselbe sehr rasch in das tiefste Blau umgewandelt.

Aus dieser Thatsache wird die folgende begreiflich: Wendet man zur Erzeugung des weissen Cyaneisens schwefelsaures Eisenoxidul an, das nicht vollkommen neutral ist, und fügt man dem fraglichen Niederschlag geschlemmtes Bleihyperoxid zu, so wird jener plötzlich blau gefärbt.

Manganhyperoxid wirkt unter gleichen Umständen gerade so auf das weisse Cyaneisen ein, wie das braune Bleioxid. Fügt man dem in Wasser zertheilten weissen Cyaneisen eine Lösung von Chromsäure zu, so wird es plötzlich in Blau verwandelt; das gelöste doppelt chromsaure Kali aber nur dann, wenn das Wasser, in welchem das Cyaneisen suspendirt ist, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt worden.

Der Erwähnung werth sind auch noch folgende zwei Thatsachen. Giesst man die Lösung eines Eisenoxidsalzes über weisses Cyaneisen, so wird dieses plötzlich tiefblau gefärbt, und filtrirt man die Flüssigkeit ab, so fällt aus ihr die Kaliumeisencyanidlösung Berlinerblau, welcher Umstand beweist, dass unter den angegebenen Umständen das im Eisensalz enthaltene Oxid in Oxidul zurückgeführt wird. Vermischt man mit einem gegebenen Quantum, z. B. von gelöstem salpetersaurem Eisenoxid weisses Cyaneisen in hinreichender Menge, so wird das Eisenoxidsalz gänzlich und augenblicklich in Oxidulsalz verwandelt.

Auf eine ganz ähnliche Weise verhält sich auch die Lösung des Kaliumeisencyanides gegen das weisse Cyaneisen; denn mengt man beide Materien im gehörigen Verhältniss zusammen, so wird der letztgenannte Körper sofort in das schönste Berlinerblau verwandelt.

Filtrirt man nach stattgefundener Reaction die Flüssigkeit ab, so erscheint diese anstatt tiefgelb beinahe farbelos, und versetzt man sie mit der Lösung eines Eisenoxidsalzes, so erzeugt sich ein tiefblauer Niederschlag, während die Lösung eines Oxidulsalzes die Fällung des weissen Cyaneisens veranlasst.

Hieraus ergibt sich, dass unter den angegebenen Umständen das Kaliumeisen in das Cyanür umgewandelt wird.