

371. Otto von der Pfordten: Zur Condensation der Blausäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 1407) erschienenen Mittheilung habe ich die Entstehung rother Lösungen aus Silbersalzen durch Reduction besprochen. Als ich nun Lösungen von Silberverbindungen in Cyankalium auf ihr Verhalten gegen saure Reduktionsmittel prüfte, erhielt ich stark roth gefärbte, sehr beständige Lösungen. Bald erkannte ich jedoch, dass diese Farbe hier nicht von dem Silbersalz herrührt, sondern mit Cyankalium allein ganz ebenso zu erhalten und deren Entstehung keineswegs gerade an die Einwirkung von Reduktionsmitteln geknüpft ist. Man erhält sie ganz allgemein, wenn man zu einer Cyankaliumlösung eine zu ihrer Zersetzung ungenügende Menge freier Säure zusetzt. Es entweicht Blausäure und beim Stehen färbt sich die Lösung gelb, später roth, endlich prachtvoll dunkel bordeauxroth; hierauf setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit nicht entfärbt wird. Man erhält die Reaction in der Kälte nur mit ganz concentrirter, am besten gesättigter Cyankaliumlösung; hat man sie aber vor dem Zusatz der freien Säure im Wasserbade angewärmt und setzt das Erwärmen danach fort, so treten Färbung und Niederschlag auch bei verdünnten Lösungen und rascher auf.

Die Reaction wird mit allen Cyankaliumsorten des Handels erhalten, auch mit dem durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kali erhaltenen reinsten Handelsproduct¹⁾, welches ich zu allen ferneren Versuchen verwendete; ja aus siedendem verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Cyankalium verhielt sich ebenso; demnach ist die Ursache der Erscheinung nicht etwa in einer Verunreinigung durch einen fremden Körper zu suchen.

Als freie Säure können alle unorganischen und organischen Säuren dienen, welche Cyankalium zu zersetzen im Stande sind; sie entsteht ebenso mit wässriger Blausäure. Daraus ergibt sich, dass lediglich das Auftreten dieser letzteren die Ursache der Erscheinung ist; die Natur der Säure, durch welche Blausäure in Freiheit gesetzt wird, ist gleichgültig und es treten die Erscheinungen nur deshalb bei stärkeren Säuren rascher ein, weil sie die nöthige partielle Zersetzung des Cyankaliums leichter bewirken. Wir haben es also hier augenscheinlich mit einer Condensation der Blausäure zu thun.

¹⁾ Cyank. puriss. via hum. von Schuchardt in Görlitz.

Kocht man eine vollkommen gesättigte Lösung des reinsten Cyankaliums 6 Stunden lang im Wasserbad in einem Reagenzrohr, so scheidet sich allmählich festes Cyankalium ab, die überstehende Flüssigkeit aber färbt sich gelb bis roth. Es muss also freie Blausäure entstanden sein, wahrscheinlich durch die langedauernde Einwirkung der Kohlensäure der Luft.

Ganz ebenso, wie Säuren, wirken ferner deren Ammoniumsalze beim Kochen. Erhitzt man z. B. concentrirte Cyankalium- und Chlorammoniumlösungen, welche man gemengt hat, so tritt Röthung und Abscheidung ein, während Ammoniakgas entweicht. Es setzt sich in der Wärme Cyankalium und Chlorammonium partiell zu Chlorkalium und Cyammonium um; dieses zerfällt, Ammoniak entweicht, und die freie Blausäure lagert sich um. Freies Ammoniak ist ohne die geringste Einwirkung, auch in der Wärme; also ist es jedenfalls unbetheiligt an der Reaction des Chlorammoniums.

Besonders zu betrachten ist noch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankalium. Wallach¹⁾ hat auf diese Weise einen schwefelhaltigen, organischen Körper, das Chrysean, dargestellt. Allein der Schwefelwasserstoff kann auch lediglich als schwache Säure wirken und die neue Condensation bewirken, wie die anderen Säuren. Auch beim Arbeiten nach Wallach's Vorschrift erhält man eine rothe Lösung, wiewohl diess Wallach nicht hervorhebt; ganz leicht entsteht sie, wenn man Schwefelwasserstoff in eine warme Cyankaliumlösung einleitet. Beim Stehen lassen scheidet sich auch der braunschwarze Niederschlag aus, doch nur in geringer Menge; denn Schwefelwasserstoff ist eben nur eine schwache Säure und verdrängt Blausäure aus dem Cyankalium nur schwierig und langsam. Beide Reactionen verlaufen neben einander; unterbricht man das Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme Cyankaliumlösung, wenn die Flüssigkeit schön roth ist, und lässt jetzt stehen, so scheiden sich Wallach's gelbe Krystalle aus.

Mit Schwefelammonium kann man die rothe Reaction nicht erhalten, wie wohl mit den Ammoniumsalzen aller schwachen Säuren nicht. Es setzt sich eben Cyankalium auch in der Wärme nicht mit Schwefelammonium um und somit kann keine freie Blausäure entstehen, ohne welche die Reaction unmöglich ist. Die mit Schwefelammonium erhitzte Cyankaliumlösung färbt sich nur gelb, selbst bei längerem Erhitzen im Wasserbad.

In allen diesen Fällen lagern sich, wie gesagt nach eingetretener Rothfärbung, braune bis schwarze Körper ab, welche einstweilen nur amorph erhalten wurden. Man kennt schon seit langer Zeit die Neigung der Blausäure zur freiwilligen Zersetzung resp. Condensation

¹⁾ Diese Berichte VII, 902.

und fasste die dabei entstehenden dunkelgefärbten Producte unter dem Namen Azulminkörper zusammen. Es ist nun auffallend, dass trotzdem in der einschlägigen Literatur das Auftreten der im Bisherigen besprochenen rothen Farbe nirgends speciell hervorgehoben wird.

Nur L. Habel¹⁾ machte kürzlich Mittheilung über »röthliche Färbung von Cyanidlösungen«; doch lassen die von ihm angeführten Fälle keine Verallgemeinerung zu und eine Ursache der Färbung nicht erkennen. Auch nennt sie Habel »violetröthlich, fast pürsichroth«, während sie bei meiner Reaction dunkelweinroth ist; es muss sonach unentschieden bleiben, ob auch in den von ihm erwähnten Fällen eine Condensation der Blausäure vorlag.

Ist somit die Röthung von Cyankaliumlösungen beim Versetzen mit Säuren noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden, so liegt der Grund davon vielleicht darin, dass man bisher stets Blausäure bei Gegenwart geringer Mengen alkalischer Körper etc. der langsamen Zersetzung überliess. Bei den von mir beschriebenen Reactionen hat zum ersten Mal eine rascher verlaufende Condensation statt, bei welcher die Blausäure nicht zugesetzt, sondern aus Cyankalium entwickelt wird, welches sich im Ueberschuss unzersetzt zugegen befindet. Es scheint das Entstehen der Rothfärbung an die Condensation der Blausäure bei Gegenwart von viel in Lösung befindlichem Cyankalium geknüpft zu sein; ob die dabei entstehenden festen Körper identisch mit den bisher beschriebenen Azulminkörpern sind oder nicht, muss deren weiteres Studium entscheiden.

372. Moritz Traube: Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis, Eisens und Palladiumwasserstoffs.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass die Oxydation unedler Metalle bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft durch Anwesenheit von Wasser wesentlich beschleunigt werde, ist eine längst bekannte Thatsache. Gleichwohl hatte man nicht zu ermitteln versucht, welche Rolle das Wasser hierbei spielt, sondern einfach angenommen, dass die unedlen Metalle auf Sauerstoff direct einwirken, indem sie Oxyde bilden. In der von mir gegebenen Erklärung des Processes der langsamen Verbrennung²⁾ ist die Mit-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2840.

²⁾ Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Oxydationsprocessen. Diese Ber. XV, 663.