

0.4256 g Sbst. verloren über H_2SO_4 0.0093 g H_2O ; für $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O berechnen sich 2.3 pCt., gefunden 2.2 pCt. — 0.2069 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0405 g Cr_2O_3 . — 0.1443 g luftrockne Sbst.: 27.8 ccm N (18° , 725 mm). — 0.1578 g luftrockne Sbst.: 30.2 ccm N (17° , 724 mm).

Wasserhaltige Substanz: Ber. N 21.27. Gef. N 21.17, 21.10.

Wasserfreie Substanz: Ber. Cr 13.46. Gef. Cr 13.40.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, Juni 1903.

343. M. Dittrich und C. Hassel: Ueber eine neue Methode der Analyse von Eisencyaniden.

(Eingegangen am 11. Juni 1903.)

Um in Eisencyaniden und analogen complexen Verbindungen die Metalle zu bestimmen, muss man bekanntlich dieselben mit concentrirter Schwefelsäure abrauchen und dadurch die Cyangruppen zerstören. Dies ist eine in Folge des Entweichens der giftigen Gase und der lästigen Schwefelsäuredämpfe keineswegs angenehme und ausserdem zeitraubende Arbeit, die, wenn es sich um quantitative Bestimmungen handelt, mit grosser Vorsicht — um das Spritzen zu vermeiden — ausgeführt werden muss. Die Metalle hat man dann in dem Abdampfrückstand als Sulfate und kann sie nach den üblichen Methoden trennen und bestimmen. Manchmal bilden sich dabei auch unlösliche Producte, hauptsächlich bei Gegenwart von Chrom, welche dann noch eines weiteren Aufschlusses bedürfen. Weit rascher und ohne die erwähnten Uannehmlichkeiten erfolgt die Zerlegung der Eisencyanide u. s. w. durch Kochen mit Salzen der Ueberschwefelsäure in schwach-saurer Lösung¹⁾, während die Verwendung von anderen oxydirend wirkenden Reagentien in saurer Lösung dabei erfolglos bleibt. In alkalischer Lösung wirken Persulfate nur um ein Geringes stärker als Wasserstoffsperoxyd, also nur durch Sauerstoffabgabe oxydirend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure dagegen entwickeln sich reichliche Mengen von Ozon, die eine wesentlich stärkere Wirkung ausüben. So liefert z. B. Natriumpersulfat und Natronlauge mit Mangansalzen nur einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $Mn_5O_{11} = 5MnO + MnO_2$ entspricht, während Fällung in saurer Lösung fast

¹⁾ Nach Fertigstellung vorliegender Arbeit theilte uns Hr. Prof. Jannasch mit, dass bereits vor einiger Zeit von Hrn. Dr. Storp (z. Z. in Kiantschou) im hiesigen Universitätslaboratorium ähnliche Versuche zur Zerlegung von complexen Cyaniden unternommen waren, die aber durch den Weggang des betr. Herrn unterbrochen wurden.

reines MnO_2 bzw. dessen Hydrat liefert¹⁾. Manche organische Substanzen werden durch Persulfate in saurer Lösung vollständig zerlegt, z. B. Harnstoff, und der Stickstoff darin in Ammoniak verwandelt; ob dies glatt verläuft und zur quantitativen Bestimmung verwendet werden kann, soll demnächst geprüft werden.

Auf die Cyangruppe in Eisencyaniden und ähnlichen complexen Verbindungen wirken Persulfate in schwach-saurer Lösung ebenfalls zerstörend ein, und es hinterbleiben die schwefelsauren Salze der Metalle. — Die Zerlegung der verschiedenen Cyanide erfolgt nicht gleichmässig; bei einigen lässt sich dies in wenigen Minuten ausführen, andere widerstehen der Einwirkung hartnäckig und müssen erst auf Umwegen in eine leicht angreifbare Form gebracht werden.

Analyse von Ferrocyankalium:

Die, wenn es sich um quantitative Bestimmungen handelt, abgewogene Menge Substanz (etwa 0.5 g) wird unter Zusatz von 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:10) in ca. 50 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm einer filtrirten, 10-procentigen Lösung von Ammoniumpersulfat versetzt und in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase oder Erlenmeyer-Kölbchen so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit wieder hell geworden ist. Ferrocyanide gehen dabei durch Oxydation in die Ferriform über, die sich durch die dunklere Färbung bemerkbar macht; dann werden die Ferricyanide zerstört, es scheiden sich basische Ferrisulfate aus, und nach einigen weiteren Minuten lösen sich diese in der bei der allmählichen Zersetzung des Persulfats entstehenden Schwefelsäure klar auf. Der ganze Vorgang ist in ungefähr $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden beendet. Für qualitative Zwecke gelingt die Zerlegung in wenigen Minuten, wenn man die Substanz mit Persulfat und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Asbestdrahtnetz mit mässig hoher Flamme erwärmt. Kochen auf freier Flamme oder im Reagensglase ist nicht zu empfehlen, da dann die Reaction zu stürmisch verläuft und nur schwer zu Ende zu führen ist. Offenbar liegt das Optimum der Wirksamkeit der Persulfate in saurer Lösung etwas unterhalb 100°. Zu der erhaltenen Lösung fügt man 10 ccm concentrirter Salzsäure und erwärmt noch einige Zeit. Sollte hierbei die Flüssigkeit etwas bläulich erscheinen, so kann dies davon herühren, dass anfangs bereits gebildetes Ferrisalz auf noch vorhandenes Ferrocyankalium einwirkte und Spuren Berlinerblau lieferte. Dies lässt sich leicht zerstören, wenn man zu der salzsauren Lösung einige Tropfen Persulfatlösung giebt und etwas kocht. Aus der klaren, gelb

¹⁾ Vergl. hierzu Hassel, Dissertation Heidelberg 1903, S. 18 und 19; diese Berichte 36, 285 [1903] und v. Knorre, Zeitschr. für angew. Chem. 14, 1153 [1901].

gefärbten, stark salzsauren Flüssigkeit fällt man durch Ammoniak in der Wärme das Eisen als Hydroxyd aus und kann, wenn das Ammoniumpersulfat alkalifrei war, im Filtrat in der üblichen Weise auch noch das Kalium bestimmen.

Zur Prüfung der Methode wurden abgewogene Mengen reinsten Ferrocyankaliums (pro analysi von E. Merck in Darmstadt) in der eben beschriebenen Weise behandelt.

I. 0.5614 g Sbst.: 0.1080 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.0756 \text{ g Fe} = 13.47 \text{ pCt. Fe.}$

II. 0.3582 g Sbst.: 0.0686 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.0480 \text{ g Fe} = 13.41 \text{ pCt. Fe.}$

III. 0.5258 g Sbst.: 0.1038 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.0705 \text{ g Fe} = 13.41 \text{ pCt. Fe.}$

Der berechnete Gehalt an Fe ist 13.24 pCt.

Um über die Wirksamkeit des Persulfates und die Zerlegung der Cyangruppe einen Aufschluss zu erhalten¹⁾, haben wir eine Lösung von Ferrocyankalium mit einer solchen von Natriumpersulfat und wenig verdünnter Schwefelsäure in einem mit Zu- und Ab-Leitungsrohr versehenen Kölbchen unter Durchleiten eines kohlenstofffreien Luftstromes erwärmt und die entweichenden Gase zur Absorption gebracht. Bei einem Versuche geschah dies durch angesäuerte Silbernitratlösung: es schieden sich beträchtliche Mengen eines weissen Niederschlages aus, der sich als Cyansilber erwies; die quantitative Bestimmung der gebildeten Cyanwasserstoffsäure ergab in einem Falle 16.74 pCt., in einem anderen 18.77 pCt., während theoretisch 36.97 pCt., also ungefähr die doppelte Menge erhalten werden sollte. Die Einwirkung erfolgt also in der gleichen Weise, wie die von verdünnten Säuren auf Ferrocyankalium, wobei ebenfalls nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge Blausäure entwickelt wird, während die andere Hälfte in dem durch verdünnte Schwefelsäure nicht angreifbaren $\text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)$ festgebunden gehalten wird. Bei der Einwirkung von Persulfat und Säure wird aber auch dieses unlösliche Salz zerstört, ohne dass dabei noch weitere Blausäure entwickelt wurde, wie obige Bestimmungen zeigen; dieselbe zerfällt offenbar weiter.

Bei einem zweiten Versuch wurden die Zersetzungsproducte in filtrirtes, klares Kalkwasser geleitet; es entstand nur ein sehr geringer, feinkörniger Niederschlag, der, mit Essigsäure übergossen, nicht brauste; Kohlenstoff hatte sich also nicht gebildet.

Endlich wurden die Gase in Kupferchlorür und in ammoniakalische Silberoxydlösung geleitet; weder entwich beim Erwärmen der Kupferchlorürlösung ein brennbares Gas, noch schied sich aus der Silberlösung ein braunschwarzer Niederschlag ab; auch Kohlenoxyd bildet sich also nicht beim Zerfall der complexen Cyanverbindung. Dagegen konnte in dem Kolbeninhalt beim Erwärmen mit Natronlauge

¹⁾ Nach Versuchen von Dr. H. Bollenbach.

deutlich Ammoniak nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung desselben ergab 2.2 pCt. Ammoniak, während 24.17 pCt. berechnet waren; es war mithin nur ein kleiner Theil des Cyans in Ammoniak übergegangen. Was sonst noch für Zersetzungsproducte sich gebildet hatten, war nicht festzustellen.

In genau der gleichen Weise wie Ferrocyankalium lässt sich auch Ferricyankalium zerlegen.

0.5358 g Sbst. (Präparat von Kahlbaum): $0.1304 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 17.04 \text{ pCt. Fe}$ (ber. 17.02 pCt.).

Auch für die Analyse des Berlinerblaus ist diese Aufschlussmethode mit Vortheil verwendbar. Zwar wirken Persulfate in saurer Lösung nicht direct, auch nicht nach längerer Zeit auf Berlinerblau zerstörend ein, sondern man muss zunächst durch Kochen mit reiner Natronlauge das Berlinerblau in Eisenhydroxyd und Ferrocyankalium zerlegen. Wenn alles umgewandelt ist, filtrirt man von dem Eisenhydroxyd ab, wäscht gut aus, fügt zu dem Filtrat etwa 30—40 ccm Ammoniumpersulfatlösung, säuert mit verdünnter Schwefelsäure eben an und erwärmt, bis alles Ferrocyankalium zerstört ist. Die beiden Eisenniederschläge müssen natürlich, da ihnen viel Alkali anhaftet, wieder gelöst und noch ein zweites Mal gefällt werden.

Für die Bestimmung der Ferrocyanverbindungen in gebrauchter Gasreinigungsmasse schlug Donath¹⁾ vor einiger Zeit vor, die Zerstörung der Cyanide in der ferrocyanalkaliumhaltigen Lösung durch Kochen mit alkalischer Bromlauge (80 g NaOH im Liter + 20 ccm Brom) herbeizuführen. Durch das Kochen mit der stark alkalischen Flüssigkeit werden die Gefässe leicht angegriffen und dadurch die Eisenniederschläge durch Kieselsäure, Thonerde u. s. w. verunreinigt. Weit besser lässt sich daher auch hierbei die Zerlegung durch Erwärmen mit dem ausserdem noch recht billigen Ammoniumpersulfat in schwach schwefelsaurer Lösung herbeiführen.

In ähnlicher Weise haben wir eine Reihe weiterer complexer Cyanide zerlegt; wir denken, in Kürze darüber Näheres berichten zu können.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 12, 345—347 [1899].