



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Dicyan

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

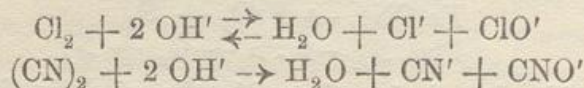
Die Säuren von der allgemeinen Formel: $[R^{III}(CN)_6]H_3$ und $[R^{II}(CN)_6]H_4$ sind im Gegensatz zu den vorigen verhältnismäßig beständig und können meist aus ihren Salzen durch kalte Mineralsäure ohne erhebliche Blausäureentwicklung abgeschieden werden; in der Hitze dagegen entwickeln sie reichlich Blausäure.

Als typische Repräsentanten dieser Säuren haben wir die Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure und die Kobaltcyanwasserstoffsäure¹⁾ (siehe diese).

Dicyan.

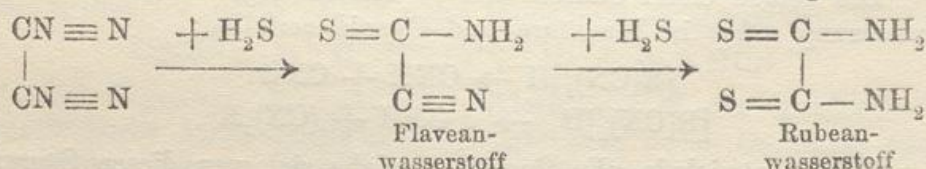
Das Dicyan, welches durch Erhitzen der Cyanide der edlen Metalle erhalten wird, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, brennt mit rötlicher Flamme und ist in Wasser löslich (25 Teile Wasser lösen 100 Volumteile Dicyan).

Wie das Chlor auf Alkalihydroxyd unter Bildung von Chlorid und Hypochlorit einwirkt, so das Dicyan unter Bildung von Cyanid und Cyanat:



Die wässrige Lösung hält sich indessen nicht lange, sondern scheidet nach und nach braune Flocken (Azulmsäure) ab. Dabei entsteht durch Hydrolyse des Dicyanmoleküls Cyanwasserstoff und Cyansäure einerseits und Oxalsäure und Ammoniak andererseits unter Beibehaltung der (C-C)-Bindung. Durch Hydrolyse der Cyangruppe entsteht Ammoniak und Ameisensäure. Ammoncyanat lagert sich dabei noch in den isomeren Harnstoff um.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Dicyan, so entsteht zunächst der gelbe Flaveanwasserstoff, der mit mehr Schwefelwasserstoff in roten kristallinischen Rubeanwasserstoff übergeht.



Vgl. Seite 217 und 224.

Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Erhitzt man ein wenig einer stickstoffhaltigen Substanz mit etwas metallischem Natrium oder Kalium in einem engen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen bis zum Weichwerden des Glases,

¹⁾ Die Kobaltocyanwasserstoffsäure ist äußerst unbeständig, ebenso die Mangano- und Manganicyanwasserstoffsäure. Ihre Salze entwickeln mit verdünnter kalter Mineralsäure Blausäure.

so verbindet sich der Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Natrium unter Bildung von Cyannatrium. Nach zwei Minuten langem Erhitzen taucht man das noch heiße Röhrchen in ein wenig Wasser, wobei das Gläschen zerspringt und der Inhalt sofort vom Wasser benetzt wird. Man filtriert die Lösung, welche das Natriumcyanid enthält, von Kohlenstoff und Glassplittern ab, fügt etwas Ferrosulfat hinzu, kocht und säuert mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht eine Fällung von Berlinerblau.

Bemerkung. Manche stickstoffhaltige Substanzen zersetzen sich, unter Entwicklung von Stickstoff, bevor die Temperatur, welche zur Cyanidbildung erforderlich ist, erreicht wird,¹⁾ so daß die Lassaignesche Reaktion nicht gelingt; bei anderen Substanzen mißlingt die Reaktion wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz.²⁾

Nach E. A. Kehler³⁾ läßt sich die Lassaignesche Reaktion in allen Fällen anwenden, wenn man das Natrium vorher zum Glühen erhitzt und dann die Dämpfe der organischen Substanz darüber leitet. Man führt den Versuch in einer ausgezogenen Glasröhre, wie sie zur Prüfung auf Arsen verwendet wird, aus (vgl. S. 239, Fig. 22). Die Substanz bringt man in die ausgezogene Spitze der Röhre und in den weiteren Teil, kurz vor die Verjüngung, ein kleines Stück zwischen den Fingern zusammengerolltes Natrium, welches vorher durch Betupfen mit Fließpapier vom Steinöl befreit wird. Nun erhitzt man das Natrium zum Glühen und dann, mittels einer zweiten kleinen Flamme, die Substanz, so daß sie zuerst schmilzt und die Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens können die Dämpfe wieder verdichtet und wieder an das glühende Metall vorgetrieben werden. Im übrigen verfährt man weiter, wie oben angegeben.

Nachweis von Cyanwasserstoff neben Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff.

Da die Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanalkalien bei Gegenwart von Natriumbikarbonat durch Kohlensäure bei Siedehitze nicht zersetzt werden, die Cyanide der Alkalien aber leicht, so läßt sich die Blausäure in Gegenwart der oben genannten Verbindungen wie folgt sicher nachweisen. Man bringt die zu prüfende Lösung in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, fügt 0.5—1 g NaHCO_3 hinzu, verschließt den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Gummipfropfen, der mit einer bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsröhre und einer dicht unter dem Pfropfen mündenden Gasentbin-

¹⁾ Gräbe, B. 17 (1884), S. 1178.

²⁾ Feist, B. 35 (1902), S. 1559.

³⁾ B. 35 (1902), S. 2523.

dungsröhre versehen ist. Nun leitet man Kohlendioxyd, das vorher durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickten Waschflasche¹⁾ geht, durch die Flüssigkeit in dem Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht nach sehr kurzer Zeit in der Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silbercyanid. Zur Bestätigung gießt man die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag (AgCN) einige Male durch Dekantation mit Wasser, fügt etwas gelbes Schwefelammonium hinzu, kocht, filtriert, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Blausäure an.

Ferrocyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{H}_4$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist ein weißer, fester Körper, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich an der Luft infolge teilweiser Oxydation und Zersetzung rasch bläut unter Bildung von Berlinerblau.

$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zählt zu den starken Säuren. Alkalikarbonate werden von ihr stürmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt. Die Alkalisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure reagieren neutral. Das Kaliumsalz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$, auch gelbes Blutlaugensalz genannt²⁾, ist das wichtigste Ferrocyanid des Handels.

Löslichkeitsverhältnisse der Ferrocyanide.

Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, schwer löslich ist dagegen das gemischte Calcium-Kaliumsalz $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Die Ferrocyanide der Schwermetalle, auch diejenigen der seltenen Erdmetalle und von Thorium und Zirkon sind weder in Wasser noch in kalten verdünnten Säuren löslich. Charakteristisch für die Ferrocyanide der Schwermetalle ist die Leichtigkeit, mit der sich ein Teil des Schwermetalls durch Alkali ersetzen läßt, wobei die Schwerlöslichkeit des Niederschlages noch zunehmen kann. Es sind die stark hydratisierten Schwermetallkationen, welche sich durch die wenig hydratisierten Alkalionen Cäsium, Rubidium und Kalium teilweise ersetzen lassen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Die Ferrocyanide der Alkalien werden durch verdünnte kalte Schwefelsäure nur langsam, bei Siedehitze unter starker Entwicklung von Blausäure zersetzt:

¹⁾ Vgl. Seite 311 sub Bemerkung.

²⁾ Nach seiner Darstellung durch Schmelzen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit Pottasche und metallischem Eisen bei Luftabschluß und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.