



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Ferrocyanwasserstoffsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

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 sturmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt. Die Alkalosalze 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.

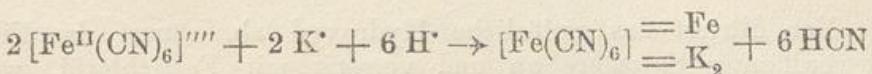
Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, schwer löslich ist dagegen das gemischte Calcium-Kaliumsalz $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Die Ferrocyanide der Schwermetalle, auch diejenigen der seltenen Erdmetalle und von Thorium und Zirkon sind weder in Wasser noch 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:

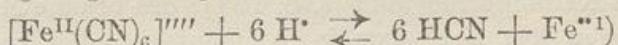
¹⁾ Vgl. Seite 311 sub Bemerkung.

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

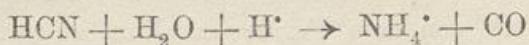


Die Ferrocyanide der Alkalien werden nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure und sogar durch Kohlendioxyd in der Hitze unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Versetzt man aber die Lösung des Alkaliferrocyanids mit genügend Natriumbikarbonat, so wird beim Durchleiten von CO_2 bei Siedehitze keine Blausäure in Freiheit gesetzt (Unterschied von Alkalicyaniden).

2. Konzentrierte Schwefelsäure setzt aus allen Ferrocyaniden Blausäure in geringer Menge frei im Sinne der reversiblen Reaktion:

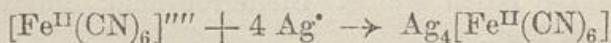


Die entstehende Blausäure wird aber in der Wärme durch die Schwefelsäure hydrolysiert und dadurch aus obigem Gleichgewicht entfernt, wodurch die Reaktion im Sinne von obiger Gleichung von links nach rechts fortschreiten kann:



Das entweichende Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme.

3. Silbernitrat erzeugt eine weiße Fällung von Ferrocyanisilber:



unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium. Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Ferrocyanisilber orange, indem es zu Ferricyanisilber oxydiert wird; es ist alsdann löslich in Ammoniak.

4. Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

5. Ferrisalze erzeugen in neutralen oder sauren Lösungen Berlinerblau (s. S. 143).

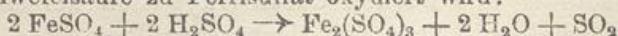
6. Ferrosalze erzeugen hellblaue Fällungen, die an der Luft dunkelblau werden (s. S. 138).

7. Cuprisalze und Uranylsalze erzeugen braune Fällungen.

Um in unlöslichen Ferrocyaniden das Ferrocyan nachzuweisen, kocht man sie mit Kali- oder Natronlauge, wobei meistens unlösliches Metallhydroxyd und Ferrocyanion entsteht. So zerfällt z. B. Berlinerblau unter der Einwirkung von Alkalien wie folgt:



¹⁾ Hierbei wird stets SO_2 entwickelt, indem ein Teil des Ferrosulfats durch die Schwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert wird:

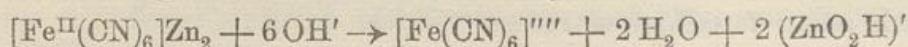


Man filtriert das unlösliche Hydroxyd ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid, wobei von neuem Berlinerblau entsteht.

Berlinerblau wird häufig zum Färben von Tapeten verwendet. Will man es darin nachweisen, so schneidet man 100 cm^2 der Tapete in kleine Stücke, kocht mit Kalilauge, filtriert und verfährt mit dem Filtrat, wie oben geschildert. Nach einigen Stunden wird ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau am Boden des Glases zu erkennen sein.

Nicht alle unlöslichen Ferrocyanide scheiden bei der Behandlung mit Kalilauge das Metall als Hydroxyd ab. So gibt das braune Uranylferrocyanid unlösliches gelbes Kaliumuranat und lösliches Kaliumferrocyanid (s. S. 151); das braune Molybdänferrocyanid dagegen löst sich glatt in Ammoniak und Alkalihydroxyden auf unter Bildung von Ferrocyan- und Molybdation.

Das unlösliche Ferrocyanzink löst sich in Laugen glatt auf, unter Bildung von Zinkat- und Ferrocyanion:



Um das Zink von dem Ferrocyanalkalium zu trennen, leitet man Kohlensäure in die Lösung ein, kocht und filtriert das entstandene Zinkkarbonat ab. Das Filtrat enthält Ferrocyanalkalium, das, wie oben ausgeführt, nachgewiesen wird.

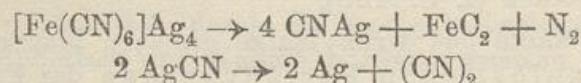
8. Bleisalze fallen weißes Bleiferrocyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

9. Thoriumnitrat erzeugt mit Ferrocyanion in schwach saurer Lösung eine weiße, unlösliche, schwerfiltrierbare Fällung (Unterschied von Ferricyan- und Rhodanion).

Verhalten der Ferrocyanide beim Glühen.

Die Ferrocyanide geben beim Glühen Eisenkarbid, Cyanid und Stickstoff. Alkaliferrocyanid mit feuchtem Alkalikarbonat gegläut, gibt Ammoniakgeruch.

Das Silbercyanid zerfällt weiter in Metall und Dicyan:



Ferricyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$.

Der Ferricyanwasserstoff bildet braune, in Wasser leicht lösliche Nadeln von stark saurem Charakter. Die freie Säure ist wenig beständig; sie zersetzt sich rasch unter Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, die Ferricyanide, sind sehr beständig und werden durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanide erhalten. Das wichtigste derselben, das Kaliumferricyanid,