



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Ferricyanwasserstoffsäure

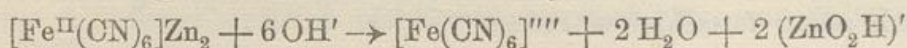
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

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 verfärbt 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 Molybdaten.

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



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

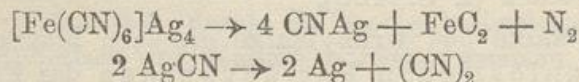
8. Bleisalze fallen weißes Bleiferrocyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

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 geglüht, gibt Ammoniakgeruch.

Das Silbercyanid zerfällt weiter in Metall und Dicyan:

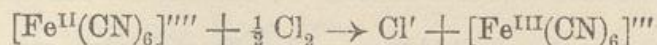


Ferricyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$.

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 Kaliumferri-

cyanid (rotes Blutlaugensalz) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, wird erhalten, indem man die Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Chlor oder Brom oxydiert nach



und die Lösung zur Kristallisation einengt.

Beim Glühen von Ferrocyankalium mit feuchter Soda tritt Ammoniakgeruch auf.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Ferricyanide der Alkalien, alkalischen Erden, der seltenen Erden (Ce, Th, Y, Zr etc.) und das Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure sind löslich in Wasser, die übrigen sind sogar in verdünnten Säuren unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

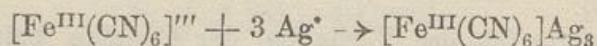
1. **Verdünnte Schwefelsäure** entwickelt in der Kälte nur langsam Blausäure (Unterschied von Cyaniden), wohl aber in der Wärme.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Ferricyanide in der Hitze unter Bildung von Sulfaten und Kohlenoxyd.

Die Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Ferricyaniden (vgl. S. 321) mit dem einzigen Unterschied, daß statt Ferroion Ferriion entsteht.

Das Verhalten der Ferricyanide der Alkalien zu Essigsäure und Kohlensäure ist dasselbe wie bei den Ferrocyaniden.

3. **Silbernitrat** erzeugt orangefarbenes Silberferricyanid:



löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

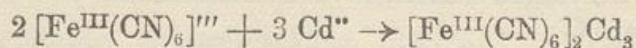
4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Ferrosalze** erzeugen in neutralen und sauren Lösungen Turnbells Blau (vgl. S. 139).

6. **Ferrisalze** erzeugen keine Fällung, sondern eine braune Färbung. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bläut sich die Lösung, indem ein Teil des Ferricyans zu Ferrocyan reduziert wird, so daß sich eine kolloidale Suspension von Berlinerblau bildet (Unterschied von Ferrocyan).

7. **Cuprisalze** erzeugen grünes Ferricyanid.

8. **Cadmiumsalze** erzeugen blaßgelbes, in Säuren unlösliches Cadmiumferricyanid (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure):

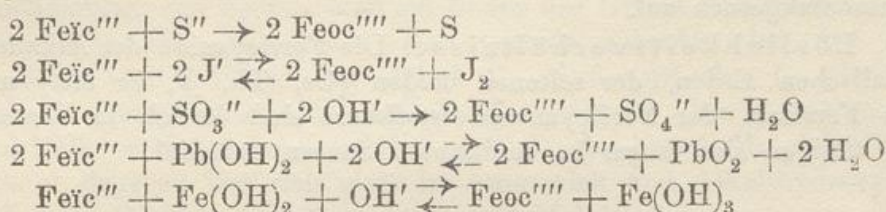


9. **Thoriumnitrat** erzeugt in schwach saurer Lösung keine Fällung (Unterschied von Ferrocyanion).

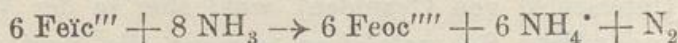
Verhalten der Ferricyanide in alkalischer Lösung. Ferricyanion ist in alkalischer Lösung ein starkes Oxydationsmittel und wird

leicht zu Ferrocyanion reduziert durch: Sulfidion, Jodion, Sulfition, Ferrohydroxyd, Manganhydroxyd, Bleihydroxyd, und viele organische Substanzen wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier) etc.

Bezeichnen wir zur Abkürzung das Ferricyanion mit Feic''' und das Ferrocyanion mit Feoc''' , so lassen sich diese Oxydationen wie folgt darstellen:

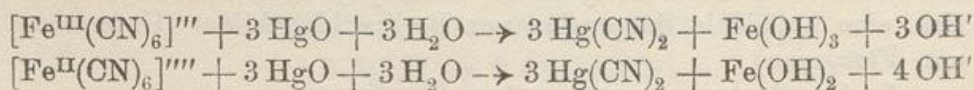


Sogar durch Ammoniak werden die Ferricyanide in der Hitze unter Entwicklung von Stickstoff reduziert:



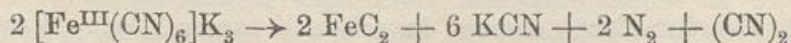
Wegen der leichten Reduzierbarkeit der Ferricyanwasserstoffsäure ist es oft sehr schwer, manchmal unmöglich, ihre Anwesenheit zu erkennen, besonders wenn sie als unlösliches Salz vorkommt. Zersetzt man das unlösliche Turnbulls Blau mit Kalilauge, so erhält man ein Gemisch von Ferro- und Ferrihydroxyd und in Lösung befindet sich Ferrocyanalkalium, weil das entstandene Ferricyanalkalium einen Teil des Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd oxydiert hat (s. S. 140).

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cyanide beim Behandeln mit in Wasser aufgeschlämmtem, gelbem Quecksilberoxyd. Fast alle, sowohl die einfachen als die komplexen Verbindungen (ausgenommen das Kobaltcyanalkalium), werden dabei vollständig zersetzt. Es bildet sich Mercuricyanid und Oxyde der vorhandenen Metalle, welche, wenn unlöslich, durch Filtration vom löslichen Mercuricyanid getrennt werden können; Ferricyan- und Ferrocyanion werden durch Quecksilberoxyd wie folgt zersetzt:



Verhalten der Ferricyanide beim Erhitzen.

Die Ferricyanide zerfallen in Eisenkarbid, Cyanid, Dicyan und Stickstoff:



Beim Erhitzen eines Ferricyanids im Glührohr entwickelt sich ein mit rötlicher Flamme brennbares Gas (Dicyan). Mit feuchtem Alkalikarbonat geglüht, tritt Ammoniakgeruch auf.