Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern
Band: - (1869)
Heft: 684-711

Artikel: Beiträge zur Kenntniss einiger Cyanverbindungen
Autor: Schær, E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-318825

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Ed. Schær.

Beiträge zur Kenntniss einiger Cyanverbindungen.

Im Laufe dieses Jahres wurden in unserer schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie [1]) von dem nunmehr verstorbenen Schönbein und dem Schreiber dieser Zeilen die Resultate einiger Untersuchungen über die Pagenstecher'sche Reaction, d. h. die durch Kupfersalze in Verbindung mit Blausäure bewirkte Bläuung der Guajakharzlösung mitgetheilt und dabei von Schönbein in dieser seiner letzten Arbeit, die in ihrer vollständigen Form erst nach dessen Tode zum Druck gelangte, die ausserordentliche, kaum übertroffene Empfindlichkeit dieser Reaction auf Blausäure sowohl, als auf Kupfer dargethan. Hatte sich nun dabei als Hauptresultat die Thatsache ergeben, dass die Bläuung des Guajakharzes auch hier, wie in allen andern Fällen, als Oxydationsprocess zu betrachten und auf einen, im thätigen Zustande befindlichen Antheil des Sauerstoffs im Kupferoxyde zurückzuführen sei, so war dagegen die der Blausäure zukommende Rolle nicht von vornherein klar und deutlich erkannt. In meiner ersten Mittheilung hatte ich mit Rücksicht auf ein höchst eigenthümliches Verhalten, welches nach Schönbein's Beobachtungen die Blausäure gegen eine Reihe organischer, mit katalytischem Vermögen begabter Substanzen zeigt, die Ansicht gehegt,

*) Nr. 18 und 19. Ueber den Kupfer- und Blausäuregehalt des Kirschwassers etc. — Nr. 22. Ueber den thätigen Zustand der Hälfte des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs.

dass diese Säure das unter gewöhnlichen Umständen nicht unmittelbar als Ozonid wirkende Kupferoxyd zu bestimmen vermöge, seinen Sauerstoff mit eben der Leichtigkeit und in demselben Zustande abzugeben, wie Mangan- oder Bleisuperoxyd. Diese Auffassung wurde berichtigt und überflüssig gemacht durch die in dem genannten Aufsatze enthaltene Darlegung Schönbein's, der die Bläuung der Guajaktinctur durch Kupferoxyd in Gegenwart von HCy aus der grossen Neigung dieses Oxydes ableitete, mit Blausäure ein Kupfercyanürcanid zu bilden, bei welchem Vorgang selbstverständlich ein Antheil des im Kupferoxyde enthaltenen Sauerstoffs frei werden muss nach der Gleichung

$$3\,CuO + 2\,HCy = (Cu^2Cy.\ CuCy) + 2\,HO + O$$

Nun erhalten wir aber bei der Behandlung von Kupferoxyd mit Blausäure keinen freien Sauerstoff, vielmehr ist es eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass Kupferoxyd und einzelne unlösliche Kupferoxydsalze (wie z. B. das Carbonat), mit Blausäure zusammengebracht, unter Entbindung von Cyangas das erwähnte Cyanürcyanid bilden. Daraus ergibt sich, dass jenes frei werdende Sauerstoffatom in statu nascendi 1 Atom gleichzeitig vorhandenen Cyanwasserstoff durch Oxydation des H in freies Cyan überführt. Anders verhält es sich, wenn bei Behandlung von CuO mit HCy Substanzen gegenwärtig sind, die wie das Guajakharz, die schweflige Säure u. a., sich durch bedeutende Verwandtschaft zum thätigen Sauerstoff auszeichnen; hier tritt kein freies Cyan auf, sondern es bildet sich im erstern Falle die blaue Guajakverbindung (Guajakozonid); bei Anwendung von SO^2 erhalten wir statt des Cyanürcyanids reines Cyanür nach der Gleichung $2CuO + HCy + SO^2 = Cu^2Cy + HO + SO^3$.

So sehr nun diese Erklärung der Bläuung des Guajaks für alle die Fälle hinreicht, wo wir durch Zusammenbringen von Kupferoxydsalz, Blausäure und Guajakharz die Reaction unmittelbar erzeugen, so wenig kann sie zur Deutung des Factums genügen, dass auch altes Kirschwasser (Kirschbranntwein), in welchem sehr geringe Mengen von HCy und Spuren von Kupferoxyd lange Zeit nebeneinander vorhanden waren, die Guajaktinctur energisch zu bläuen vermag und ebenso ein lange aufbewahrtes Gemenge sehr verdünnter Lösungen von Cyankalium und Kupferoxydsalz. Es lässt sich leicht einsehen, dass hier nur zwei Möglichkeiten gegeben sind, denn entweder findet in beiden angeführten Fällen beim ersten Zusammentreffen des Kupferoxyds mit Blausäure oder Cyankalium die Bildung von $Cu^2Cy.CuCy$ statt und wir dürfen dann kaum annehmen, dass der dabei frei werdende *thätige* Sauerstoff längere Zeit in jenen Flüssigkeiten aufgelöst bleiben könnte, ohne mit der Blausäure Cyan oder mit dem Alkohol Essigsäure zu bilden, oder aber es bleiben in verdünnten Lösungen Kupferoxydsalze und Blausäure oder Cyankalium unverändert und ohne gegenseitige Reaction nebeneinander bestehen und eine Bildung von Kupfercyanür-cyanid tritt erst dann ein, wenn Guajakharz oder andere ozonbegierige Substanzen dazu gebracht werden. Diese Annahme erscheint aber desshalb unrichtig, weil das Kupfercyanid, sowie das Cyanür-cyanid unlöslich sind und in einer nicht allzusehr verdünnten CuO-Lösung durch ein Cyanalkali stets ein Niederschlag entsteht, wenn letzteres nicht im Ueberschuss zugesetzt wird; wir müssen uns daher wohl denken, dass auch in einer Verdünnung, wo Cyankupfer gelöst bleibt, die Bildung desselben aus CuO und HCy dennoch erfolgt, selbst in allen den Fällen, wo nicht gebundene,

sondern freie Blausäure zu verdünnten Kupferlösungen tritt, in welchen das Kupferoxyd an stärkere Säuren, wie SO^3 oder No^5 gebunden ist. Hier mögen wohl ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei den Bleisalzen, von denen, wie längst bekannt, das essigsaure Blei in verdünnter Lösung durch die schwächere CO^2 zersetzt wird, während das kohlensaure Bleioxyd sich in Essigsäure auflöst.

Eine durchaus befriedigende Erklärung für alle Fälle der Guajakkupferreaction ist uns nun aber durch die nachträglichen Beobachtungen Schönbein's geworden. Im weitern Verlaufe seiner Arbeit über diesen Gegenstand fand er nämlich, dass sowohl das Kupfercyanid als das Cyanürcyanid an und für sich die Bläuung der Guajaktinctur, also die am meisten charakteristische Ozonreaction, zeigen. Diese Thatsache steht in vollkommenstem Einklang mit einigen schon früher bekannten Eigenschaften des Cyankupfers. Schon seit geraumer Zeit weiss man, dass das gelbbraune Cyankupfer eine ausserordentlich unbeständige Verbindung ist, die in feuchtem oder trockenem Zustande schon in mässiger Wärme die Hälfte Cyan abgibt und zu weissem Kupfercyanür (Cu^2 Cy) reducirt wird. Ebenso war bekannt, dass in einer Kupferoxydsalzlösung, wenn dieselbe SO^2 enthält, durch Cyankalium oder Blausäure nicht Kupfercyanid, sondern sofort weisses Kupfercyanür gefällt wird. Diese Thatsachen sind durch die Arbeit Schönbein's insofern wesentlich ergänzt worden, als er darin nachweist, dass das Cyanid und das Cyanür-cyanid des Kupfers nicht nur die schweflige Säure, sondern namentlich auch das Guajakharz zu oxydiren vermögen, dass dabei beide Verbindungen in Cyanür übergehen und dass endlich in diesem Processe Blausäure frei wird, was nicht nur durch

den Geruch, sondern auch durch die Bläuung eines mit Guajakharz und verdünnter Kupferlösung imprägnirten Papierstreifens sofort angezeigt wird. Zugleich hat Schönbein nicht nur durch Behandlung von wasserfreiem und hydratirtem CuO und allen unlöslichen und löslichen Kupferoxydsalzen mit wässeriger Blausäure, sondern namentlich auch durch Schütteln des Cu Cy und des Cu^2Cy. Cu Cy mit reinem Wasser Flüssigkeiten erhalten, die das Guajakbläuende Vermögen in hohem Grade besitzen und durch SO^2 in Folge der Ausscheidung von Cu^2 Cy opalescirend werden, wobei So^3 und HCy auftreten.

Es ergibt sich hieraus, dass die beiden Verbindungen Kupfercyanid und Cyanür-cyanid in Wasser, wenn auch sehr spärlich, doch noch merklich löslich sind und dass wohl in allen Fällen die Bläuung der Guajaktinctur durch eine der erwähnten beiden Cyanverbindungen bewirkt wird. Es mag daher auch ziemlich gleichgültig erscheinen, ob wir in einer Guajak bläuenden, kupferhaltigen Flüssigkeit das Cyanid oder das Cyanür-cyanid dieses Metalls anzunehmen haben, da die Einwirkung auf Guajak beiden in demselben Maasse zukommt. Neben der grossen Neigung des Kupfercyanids und Cyanürs, sich zu jener grünen, auch in crystallinischem Zustand bekannten Doppelverbindung Cu^2 Cy. Cu Cy 5 HO zu vereinigen, scheinen noch andere Verhältnisse es zu entscheiden, ob beim Zusammentreffen von CuO und HCy entweder nur das Cyasid oder das Cyanür-cyanid oder ein Gemenge beider entsteht; so namentlich die Concentration der Lösungen, insofern sich das Cyanid um so beständiger zeigt, je grösser die Verdünnung, und sodann der Umstand, ob sich CuO und HCy in freiem oder im Salzzustande befinden, wie denn z. B. bei Einwirkung von

freier Blausäure auf freies CuO stets das Cyanür-cyanid gebildet wird, während Cyankaliumlösung die Bildung von Kupfercyanid bewirkt, welche Verbindung sich ebenfalls durch energische Bläuung des Guajakharzes kennzeichnet. Wird dagegen KCy im Ueberschusse zu CuO gebracht, so entsteht die Doppelverbindung Kalium-Kupfercyanid, welche, ohne Zweifel in Folge der zwischen KCy und Cu Cy bestehenden Verwandtschaft, sich gegen Guajaktinctur indifferent verhält.

An die Auffindung der oben mitgetheilten Facta musste sich für Schönbein unmittelbar die Frage reihen, welches die consequenteste, den Vorgang am besten erklärende Formulirung jener Reaction sei. Während die gewöhnliche Annahme der Formeln Cu Cy und Cu^2 Cy für Kupfercyanid und Kupfercyanür die bei der Erwärmung des Cyankupfers (Cu Cy) erfolgende Entwicklung von Cyan und Bildung von Cyanür einfach durch die Gleichung $2\,Cu\,Cy = Cu^2\,Cy + Cy$ erklärt, ist sie anderseits genöthigt, zur Deutung jener oxydirenden Wirkungen des Cyankupfers auf Guajak, SO^2 oder andere oxydirbare Substanzen die Wasserzersetzung zu Hülfe zu nehmen. Nach dieser Ansicht würde demnach aus Cu Cy ein Antheil Cyan frei werden, dieses Cyan mit Wasserstoff aus HO Cyanwasserstoff bilden, der Sauerstoff dagegen in statu nascendi an das Guajak (oder die schweflige Säure) übergeführt werden. Eine derartige Wasserzersetzung und mittelbare Oxydation erschien jedoch Schönbein aus mehreren Gründen höchst zweifelhaft und er spricht daher in seiner Arbeit die Annahme aus, dass das Kupfercyanid und Kupfercyanürcyanid als eigentliche Verbindungen von Blausäure mit Metalloxyd, d. h. als cyanwasserstoffsaures Kupferoxyd und Kupferoxydul-oxyd aufgefasst werden müssen. Die

Möglichkeit dieser Auffassung wird schon durch den Umstand gegeben, dass weder die eine noch die andere Cyanverbindung in wasserfreiem Zustand bekannt ist, sondern beide bisher als Hydrate angesehen werden mussten; sodann aber erscheint diese Ansicht besonders desshalb geboten, weil das Cyankupfer nicht nur durch So^2 unter Bildung von HCy und SO^3 zu Cyanür reducirt wird, sondern sowohl den Jodkaliumstärkekleister als die Guajaklösung energisch bläut, somit gerade die für den ozonisirten Sauerstoff bezeichnendsten Reactionen hervorbringt. Nun ist daran zu erinnern und kann überhaupt nicht oft genug wiederholt werden, dass der Sauerstoff in statu nascendi nie wie das Ozon wirkt, es sei denn in Gegenwart solcher Substanzen, die wie das feinvertheilte Platin oder Eisenoxydul das Vermögen besitzen, neutralen Sauerstoff in den activen Zustand überzuführen, denn in diesem Zustande allein verbindet er sich z. B. mit Guajakharz zu jener charakteristischen blauen Substanz, die sich durch Schönbein's Beobachtungen entschieden genug als organisches Ozonid herausgestellt hat. Wir werden daher in unserer Reaction die Wirkung des thätigen Sauerstoffs wohl auf das Vorhandensein von Kupferoxyd zurückzuführen haben, und wenn die vollkommene Identität in den oxydirenden, ozonidischen Wirkungen der Eisenoxydsalze mit denen des Eisenchlorids, welche die gewöhnliche Annahme ebenfalls nur durch HO-Zersetzung erklären kann, uns zu Schlüssen über die Zusammensetzung des Eisenchlorids führt, die, weil naheliegend, hier kaum erörtert zu werden brauchen, so ist gewiss eine Wasserzersetzung durch Cyan noch weniger unsern chemischen Vorstellungen entsprechend, als eine HO-Zersetzung durch Chlor; vielmehr scheint die Thatsache, dass Eisenoxydsalze die

Guajakbläuung und andere Ozonreactionen um so leichter und energischer hervorbringen, je schwächer die Säure ist, entschieden darauf hinzudeuten, dass ein ähnliches Verhältniss auch bei den Kupferoxydsalzen obwalten könne. Dies ist denn auch die Ansicht Schönbein's, wenn ich seine Darlegung nicht unrichtig aufgefasst habe; als eine Stütze dieser Annahme führt er die Thatsache an, dass die Kupferoxydsalze mit schwächern Säuren, wie essigsaures und ameisensaures Kupferoxyd, die Guajaktinctur auch in wenig concentrirter Lösung ebenso wie Kupfercyanid zu bläuen vermögen. Da nun die Blausäure als eine der schwächsten bekannten Säuren anzusehen ist, so folgt von selbst, dass Cyankupfer oder nach seiner Schreibweise blausaures Kupferoxyd auch in sehr verdünnten Lösungen jene oxydirenden Eigenschaften zeigt. Schönbein setzt daher für die Guajakreaction statt der gewöhnlichen Gleichung:

$$2\,CuCy + HO + \text{Guajak} = Cu^2Cy + HCy + (O\ \text{Guajak})$$

die Formel:

$$2\,(CuO.HCy) + \text{Guajak} = Cu^2Cy + HCy + HO + (O.\ \text{Guajak})$$

indem er annimmt, dass Cyankupfer (blausaures Kupferoxyd) sich mit Guajak in Kupfercyanür, Cyanwasserstoff, Wasser und die blaue Guajakverbindung umsetzen. Soll aber die Formel — und dies ist ja ihre einzige Bedeutung — ein möglichst getreuer Ausdruck dnr Thatsachen sein, so scheint mir eine noch etwas genauere Bezeichnung geboten, d. h. wir dürfen auf Grund der Arbeit Schönbein's und auch anderweitiger Facta das Kupferoxyd als Ozonid durch die Formel $Cu^2O.\bar{O}$ bezeichnen, wodurch sich für das Kupfercyanid $Cu^2O\bar{O}.2HCy$ ergibt; ja ich sehe sogar in dem Umstande, dass sich das Cyanid

so leicht mit dem Cyanür verbindet, die Nothwendigkeit, noch einen Schritt weiter als Schönbein zu gehen und auch dem Kupfercyanür die Formel $Cu^2O.HCy$ beizulegen, und schreibe nun für mich die obige Gleichung in folgender Weise: ($\overline{O}$ als Zeichen des ozonisirten Sauerstoffs)

$$(Cu^2O.\overline{O}.2\,HCy + \text{Guajak} = Cu^2O.HCy + HCy + (\overline{O}.\text{Guajak}).$$

In welcher Art diese Gleichung modificirt werden muss, wenn wir statt dem Cyanid das Cyanür-cyanid mit Guajakharz zusammenbringen, ergibt sich hieraus von selbst und ich muss es dem Urtheile der Leser überlassen, inwiefern diese Formel im Einklang mit dem Vorgange selbst steht. So viel zur nähern Beleuchtung der Beobachtungen meines hochverehrten Lehrers. Es schien mir nun nicht ganz ohne Interesse zu sein, einige andere Cyanverbindungen in Bezug auf ihr Verhalten zu Guajak zu prüfen und zugleich die Eisenpräparate in dieser Beziehung mit den Verbindungen des Kupfers einigermassen zu vergleichen.

Im Folgenden erlaube ich mir, einige bis jetzt gemachte bezügliche Beobachtungen mitzutheilen.

Was vorerst die Wirkungen der Kupferoxydsalze betrifft, so hat Schönbein, nachdem er die Bläuung der Guajaklösung und des Jodkaliumkleisters in Gegenwart selbst der minimsten Mengen von Blausäure und Kupferoxyd nachgewiesen, auch wieder an die damit in Beziehung stehende, aber längst bekannte Thatsache erinnert, dass concentrirte Lösungen eines CuOsalzes das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Cu^2J zersetzen, während nur wenig verdünnte Lösungen ganz ohne Wirkung sind, wie denn auch reines

Kupferoxyd weder die Guajaktinctur noch den KJ-Kleister zu bläuen vermag. Ich habe als Ergänzung hier beizufügen, dass ganz concentrirte Lösungen von CuO nicht nur den KJ-Kleister, sondern auch die Guajaktinctur, wenn auch schwächer, verändern, wenn sich die Kupferlösung im Ueberflusse befindet. In Bezug auf die Intensität beider Reactionen bei gleicher Verdünnung glaube ich in aufsteigender Linie folgende Reihenfolge wahrgenommen zu haben: schwefelsaures, salpetersaures Oxyd, Chlorid, essigsaures und ameisensaures Oxyd. Ausserordentlich energischer aber, als selbst die letztgenannten Salze wirken, wie hinreichend erwähnt, die beiden Cyan-Verbindungen, insofern auch die verdünntesten Salzlösungen die Reactionen bei Zusatz einer Spur HCy sofort eintreten lassen. Zugleich möge hier erwähnt werden, dass ausser Guajakharz durch das CuO in Verbindung mit HCy auch die Pyrogallussäure, das Anilin, Hämatoxylin und Brasilin verändert, resp. braun und röthlich gefärbt werden.

Verschiedene theoretische Gründe liessen mich vermuthen, dass neben den oben besprochenen Cyaniden des Kupfers auch diejenigen Verbindungen die Ozonid-Reactionen des Kupferoxydes zeigen werden, in denen die zusammengesetzten Radicale Cfy (Ferrocyan $= FeCy^3$) und Cfdy (Ferridcyan $= Fe^2Cy^6$) enthalten sind; diese Annahme ist durch die Versuche bestätigt worden. Ich finde in der That, dass das bekannte braune *Ferrocyan-Kupfer*, wie es durch Behandlung von Ferrocyankalium mit überschüssiger Kupferlösung erhalten wird, die Guajaktinctur ebenso schnell und intensiv zu bläuen vermag, wie das Kupfercyanid; in gleicher Weise verhält sich auch das *Ferridcyan-Kupfer* (erhalten durch Fällung einer Kupferoxydlösung mit Ferridcyankalium);

welches Präparat sich ausserdem namentlich durch sehr energische Bläuung des Jodkaliumkleisters auszeichnet. Aus diesem Verhalten des Ferro- und Ferridcyankupfers erklärt sich unmittelbar auch die fernere Beobachtung, dass in farblosen Gemengen sehr verdünnter Kupferlösungen mit Guajakharztinctur durch Zufügen einer verdünnten Lösung von Ferrocyankalium sofort eine starke Bläuung eintritt, gleich wie durch Blausäure oder Cyankalium, und dass umgekehrt farblose Gemenge von Guajakharztinctur und 2 K. Cfy oder von KJ -Kleister mit 3 K. Cfdy beim Zufügen auch sehr verdünnter Lösungen eines CuO-Salzes ebenfalls sich bläuen. Diese Bläuung bei Anwendung von Ferridcyankalium tritt in stärkerem Masse und bei merklich grösserer Verdünnung noch ein. Da beide Kupferverbindungen durch Wärme weit weniger zersetzbar sind, als das Cyankupfer, was schon daraus erhellt, dass auch scharf getrocknetes 2 Cu. Cfy und 3 Cu. Cfdy noch ebenso deutlich wie in feuchtem Zustande auf Guajak und Jodkalium-Kleister einwirken, während scharf getrocknetes Kupfercyanid keine Wirkung mehr zeigt, so erscheint hier die Erklärung des Vorganges durch die gewöhnlichen Formeln eher noch weniger befriedigend, als in dem besprochenen Falle des Kupfercyanids. Betrachten wir, wie sich dies aus den Verbindungen ergibt, das Ferrocyan als 2atomiges, das Ferridcyan als 3atomiges Radical, die Ferrocyanwasserstoffsäure (2 H. $FeCy^3$) als 2-basische, die Ferridcyanwasserstoffsäure (3 H. Fe^2Cy^6) als 3-basische Säure, so haben wir, um hier nur den Vorgang bei Ferrocyankupfer und Guajak zu besprechen, anzunehmen, dass von 2 Atomen des Körpers 2 Cu. Cfy sich ein Atom Cfy lostrenne, um mit 2 Atom Wasser Ferrocyanwasserstoff und freien Sauerstoff zu bilden, welch' letzterer oxydirend

auf Guajak oder andere Körper wirkt; es würde dies durch die Gleichung ausgedrückt:

$$2\,(2\,Cu.\,Cfy) + 2\,HO = 4\,Cu.\,Cfy + 2\,H.\,Cfy + 2\,O.$$

Da nun meines Wissens, wie das Kupfercyanid und Cyanür-cyanid, so auch das Ferro- und Ferridcyankupfer Wasser enthalten, welches ohne beginnende Zersetzung nicht ausgetrieben werden kann, so kann ich kaum Anstand nehmen, auf die erwähnten Facta gestützt, diese Verbindungen als ferrocyanwasserstoffsaures und ferridcyanwasserstoffsaures Kupferoxyd zu betrachten, was um so eher erlaubt sein dürfte, als wir in andern Fällen durch andere Gründe ebenfalls genöthigt werden, Wasserstoffsäure als solche mit sauerstoffhaltigen Basen sich vereinigen zu lassen, wie z: B. bei den O.-haltigen Alcaloiden. Es würde sich daher für das Ferrocyankupfer die Formel $Cu^2O.\,\overline{O}.\,2\,HCfy$, für das Ferridcyankupfer $3\,(Cu^2\,O\,\overline{O}).\,2\,(3\,HCfdy)$ ergeben, indem wir dabei das Kupferoxyd (CuO) als Ozonid in seiner Formel verdoppeln und selbstverständlich dem Körper $Cu^2\,O\,\overline{O}$ den chemischen Wirkungswerth von 2 Atomen des alten CuO oder NaO oder HO beimessen So schreiben wir dann an die Stelle des obigen Schema's die Gleichung:

$$2\,(Cu^2\,O\,\overline{O}.\,2\,H.\,Cfy) + 2\,HO = 2\,(Cu^2\,O)\,2\,HCfy + 2\,HCfy + 2\,\overline{O}.$$

und nehmen an, dass bei der Reaction auf Guajak das ferrocyanwasserstoffsaure Kupferoxyd unter Freiwerden von 2 H. Cfy und Bildung des Guajakozonids zu ferrocyanwasserstoffsaurem Kupferoxydul reducirt werde. In durchaus analoger Weise haben wir den Vorgang bei dem Ferridcyankupfer aufzufassen; es sei daher in Betreff beider Kupferverbindungen nur noch erwähnt, dass ich bis jetzt noch keine direkten Versuche über ihre

Löslichkeitsverhältnisse bei Behandlung mit Wasser unternommen habe; inwiefern aber sich dasselbe oder ähnliches zeigen würde wie bei den beiden Kupfercyaniden, scheint schon aus zwei oben angeführten Thatsachen hervorzugehen.

Wenden wir uns von den Verbindungen des Kupfers zu denjenigen des Eisens, so tritt uns bei Vergleichung des Eisenoxyduls und Oxyds mit dem Kupferoxydul und Oxyd vor Allem die Thatsache entgegen, dass, während die beiderseitigen niedrigsten Oxydationsstufen (FeO und Cu^2O) sich gleich, d. h. neutral gegen oxydirbare Körper verhalten, das Eisenoxyd in seinen Salzen eine weit deutlicher sich bethätigende ozonidische Natur besitzt, als Kupferoxyd, daher auch, wie diess namentlich Schönbein nachgewiesen, durch eine Reihe oxydirbarer Substanzen leicht zu Oxydul reducirt wird, wogegen CuO diese Eigenschaft nicht unter allen Umständen und in weniger durchgehendem Masse zeigt. In irgend einem sichern Zusammenhange mit diesen Verhältnissen scheint mir das eigenthümliche Factum zu stehen, dass das Eisenoxydul in so hohem Grade das Vermögen besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur neutralen Sauerstoff in seine thätige Modification überzuführen und sich damit zu Fe^2O^3 ($F^2O^2\overline{O}$) zu vereinigen, während Kupferoxydul nicht unter gleichen Umständen in Oxyd übergeht, wenn auch seine Salze ähnlich wie die Eisenoxydulsalze an der Luft sich in basische Oxydsalze umwandeln.

So zeigt sich denn auch in Bezug auf die Bläuung des Jodkaliumkleisters oder der Guajakharzlösung bei den Eisenoxydsalzen nicht ein so bedeutender Unterschied wie bei den Kupferoxydsalzen. Während von letzteren z. B. das Sulfat seine Wirkungen nicht oder nur sehr schwach, das Acetat weit stärker, das Cyanid

und Ferrocyanid aber sehr energisch hervorbringt, vermögen die Eisenoxydsalze die Guajaktinctur und den KJ.-Kleister auch in ziemlicher Verdünnung noch sehr augenscheinlich zu bläuen, obwohl auch hier, die Intensität der Reaction betreffend, sich analoge Verschiedenheiten, wie bei den Kupfersalzen, zeigen, insofern das an die starke Säure SO^3 gebundene Eisenoxyd schwächer zu wirken scheint, als das Acetat, Chlorid und Nitrat. Es musste sich nun darum handeln, die Cyanverbindungen des Eisens in nähere Beobachtung zu ziehen; da aber weder das Eisencyanür noch das Eisencyanid in ganz isolirtem und reinem Zustande hinlänglich genau bekannt sind, so glaubte ich mich darauf beschränken zu müssen, die dem Ferro- und Ferridcyankupfer entsprechenden Präparate, d. h. das Ferro- und Ferridcyaneisen zu prüfen; doch will ich hier nicht unerwähnt lassen, dass die in einem Gemenge von Eisenoxydul- und Oxydsalz durch Blausäure in alkalischer Lösung gefällte blaue Verbindung sich auch in Bezug auf die hier in Frage kommenden Verhältnisse ganz so wie das Berlinerblau verhält, welches durch Behandlung von Eisenoxydlösungen mit gelbem Blutlaugensalz entsteht. Dieses Berlinerblau oder Ferrocyaneisen, welchem die Formel 4 Fe-3 Cfy gegeben wird, vermag nach meinen Versuchen die Guajaktinctur in fast ebenso energischer Weise, als das Ferrocyankupfer zu bläuen. Hier wird die unmittelbare Beobachtung, die unter Umständen durch Aufschwemmung des Berlinerblaus in der Flüssigkeit irre geleitet werden könnte, dadurch bestätigt, dass die filtrirte, durchaus klare Flüssigkeit ebenso deutlich blau erscheint und dass diese Färbung durch alle jene reducirenden Reagentien, welche das Guajakozonid zerstören, ebenfalls verschwindet.

Anders verhält sich das sog. Turnbull'sblau oder Ferridcyaneisen mit der Formel 3 Fe. Cfdy. Diese Verbindung bleibt Guajak gegenüber indifferent, so ähnlich sie auch in so manchen Beziehungen dem Berlinerblau sein mag. Suchen wir nun nach einer befriedigenden Erklärung dieses eigenthümlichen Factums, so scheint mir eine solche nicht unmöglich, wenn wir, gestützt auf die bei den Kupferverbindungen erörterten Verhältnisse, auch hier unsere Ansicht über die Constitution dieser Cyanverbindungen einigermassen modificiren. Ohne wiederholt auf die Gründe einzugehen, welche in der Bläuung des Guajaks durch Eisenchlorid und Ferrocyaneisen eine Wasserzersetzung durch Chlor, Cyan oder Ferrocyan für mich wenig wahrscheinlich machen, möge nur darauf hingewiesen werden, dass selbst die Ansicht, welche das Berlinerblau als Verbindung von Eisencyanür-cyanid ($3\,FeCy + 2\,Fe^2Cy^3$) betrachtet, keine bessere Deutung seines Verhaltens zu geben vermag; denn auch das Ferridcyaneisen oder Turnbullsblau besteht dann aus Cyanür und Cyanid ($3\,FeCy + Fe^2\,Cy^3$) und es müssten nach Analogie mit dem Kupfercyanür-cyanid, sowohl das eine als das andere Eisencyanür-cyanid oxydirend auf Guajak einwirken.

Wohl aber glaube ich, geleitet durch die wohlbekannte Thatsache, dass das Ferrocyaneisen (Berlinerblau) durch Ferrocyankalium in *Eisenoxydsalzen*, das Ferridcyaneisen (Turnbullsblau) dagegen durch Ferridcyankalium in *Eisenoxydulsalzen* entsteht, annehmen zu müssen, dass wir in der ersten Verbindung ein wirkliches Eisenoxydsalz, in der zweiten aber ein Eisenoxydulsalz vor uns haben. Nach dem gleichen Schema, wie bei den Kupfercyanverbindungen, würde sich so für das Ferrocyaneisen die Formel ergeben: $2\,Fe^2\,O^3.\,3\,(2\,H\,Cfy,$

statt 4 Fe. 3 Cfy; für das Ferridcyaneisen dagegen 3 FeO. 3 HCfdy, statt 3 Fe. Cfdy. Auch hier möge wieder an die 2Atomigkeit des Ferrocyans (Cfy) und an die 3Atomigkeit des Ferridcyans (Cfdy) erinnert werden. Diese Anschauungsweise erklärt uns nicht nur, dass das Eisenoxydsalz (Berlinerblau), nicht aber das Oxydulsalz (Turnbullsblau) Guajaktinktur zu bläuen vermag (wie diess sämmtliche Ozydsalze, nie aber die Oxydulsalze thun), sondern sie steht auch in ausserordentlich einfacher Beziehung zu dem Umstande, dass das Berlinerblau, welches nach obiger Formel als Oxydsalz auf 2 Atome Oxyd die gesetzmässigen 3 Atome einer 2basischen (statt 6 Atome einer 1 basischen Säure) enthält, durch Kali oder Natron in Ferrocyankalium oder -natrium und *Eisenoxyd* übergeht, während anderseits das Turnbullsblau als Oxydulsalz durch die gleichen Agentien Ferrocyankalium und Eisenoxydul-oxyd bildet. Kaum dürfte es nothwendig sein, auch hier wieder zu erwähnen, dass beide Cyanverbindungen ihr chemisch gebundenes Wasser nicht ohne Zersetzung gänzlich zu verlieren vermögen, daher über die wirkliche Vertheilung des H und O verschiedene Hypothesen möglich sind; wohl aber möge hier an einige Verbindungen erinnert werden, die ebenfalls als Ferrocyaneisen aufzufassen sind, in denen das Eisen theilweise durch K oder H ersetzt ist, deren Formeln aber noch zur Stunde verschieden gefasst werden. Es sind diess 1°. Fe K. Cfy, entstehend durch Einwirkung von verdünnter SO^3 auf Blutlaugensalz, 2°. 3 Fe. K. 2 Cfy oder 2 Fe. Cfy, das sogen. weisse Cyaneisen, entstehend durch Vermischung oxydfreier FeO-Lösungen mit Ferrocyankalium, und 3°. 3 Fe 2 H. 3 Cfy, d. h. die durch Berührung von Berlinerblau mit HS, SO^2, Zn und andern reducirenden Substanzen entstehende Verbindung. Diese

in ursprünglichem, reinen Zustande weisslich gefärbten Ferrocyanüre sind durch die Eigenschaft charakterisirt, an der Luft von selbst, weit schneller jedoch durch oxydirende Agentien sich blau zu färben und dabei in Berlinerblau überzugehen, welches ebenso, wie das auf gewöhnlichem Wege erhaltene Ferrocyaneisen, oxydirend auf Guajaktinctur einwirkt. In's Besondere zeichnet sich in dieser Beziehung das unter 2⁰ angeführte sog. weisse Cyaneisen aus, welches sich bekanntlich nur dann weiss erhalten lässt, wenn die Fällung mit ganz luftfreien Lösungen von Eisenoxydulsalz und Blutlaugensalz vorgenommen und nach Luftzutritt sofort abgeschlossen wird. Geschieht diess nicht, so tritt sehr rasch eine Bläuung des weissen Niederschlages ein. Durch freies Ozon und ozonführende Körper, namentlich durch Blei- und Mangansuperoxyd in Verbindung mit verdünnter SO^3, durch Chromsäure und rothes chromsaures Kali, durch Uebermangansäure u. s. w. wird das weisse Ferrocyaneisen beinahe augenblicklich in die blaue Verbindung umgewandelt. Diess geschieht auch, wie schon vor längerer Zeit Schönbein nachwies, durch Eisenoxydsalze, welche dabei in Oxydulsalz übergehen, so dass eine gegebene Quantität salpetersaures Eisenoxyd mit der hinreichenden Menge der weissen Verbindung vermischt, sofort und gänzlich in Eisenoxydulsalz übergeführt wird. Ich kann nicht umhin, hier darauf hinzuweisen, dass in der Chemie kaum eine grössere, deutlichere Analogie in dem Verhalten zweier Substanzen besteht, als diejenigen unsers weissen Cyaneisens mit dem kohlensauren Eisenoxydul oder dem Oxydulhydrat, welche durch den atmosphärischen Sauerstoff und durch dieselben Oxydationsmittel in ebenso eigenthümlicher Weise verändert, d. h. zu Eisenoxyd oxydirt werden. Vereinige ich mit dieser

Betrachtung das Ergebniss einer Anzahl neuerer Versuche, nach welchen das feuchte, frisch gefällte Berlinerblau durch dieselben Substanzen langsamer oder schneller entfärbt und reducirt wird, welche die Eisenoxydsalze in Oxydulsalze umzuwandeln vermögen und wohin unter Anderm besonders SO^2, H^5, feinzertheiltes As, Sb, Zn, Cd, Pb, Fe, sowie Phosphor, H in statu nascendi, PH^3 AsH^3, Ameisensäure, Harnsäure, Carbolsäure, Morphium u. s. w. gehören, so kann ich mich kaum der Annahme entschlagen, dass jene drei angeführten weissen Cyanverbindungen, welche sich neutral gegen Guajak verhalten, als FeO-Salze, d.h. als Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisenoxydul aufzufassen seien und nicht nur durch oxydirende Agentien in Berlinerblau (Oxydsalz) übergehen, sondern auch mit dem Manganoxydul- und Eisenoxydulhydrat das merkwürdige Vermögen theilen, eine allotropische Veränderung des neutralen Sauerstoffs der Luft, d. h. eine Verwandlung von O in $\overline{O}$ zu bewirken und so von selbst in Oxyd überzugehen. Nach dieser Voraussetzung würde sich die oben erwähnte Verwandlung des weissen Cyaneisens in Berlinerblau durch Eisenoxydsalze dadurch erklären, dass in der weissen Cyanverbindung das Oxydul durch das Oxyd ersetzt wird, während ersteres sich mit der Säure des Oxydsalzes verbindet, denn eine Oxydation des Oxyduls durch das Oxyd desselben Metalls ist selbstverständlich nicht annehmbar. Diess führt uns darauf, im Interesse des Verständnisses der angedeuteten Beziehungen des Berlinerblaues zum Eisenoxyd, daran zu erinnern, dass, wenn wir auch in Verbindungen thätigen Sauerstoff oder Ozon anzunehmen berechtigt sind, das Eisenoxyd nothwendig als Ozonid mit der rationellen Formel $Fe^2O^2\overline{O}$ angesehen werden muss, was zum Theil schon durch die

oxydirende Wirkung desselben auf die oben aufgezählten Materien, die auch freies $\overline{O}$ begierig aufnehmen, nahegelegt wird, namentlich aber durch das Factum, dass selbst Kupfer, Quecksilber und Silber, wenn auch langsamer, Eisenoxydsalz zu Oxydulsalz zu reduciren vermögen, eine Thatsache, welche die Oxydationsverhältnisse dieser zum Theil edlen Metalle keineswegs voraussehen lassen, die aber mit der oxydirenden Wirkung des freien Ozons auf Hg und Ag im Einklange steht, wenn auch in Fe^2O^3 thätiger O angenommen wird.

Was die Einwirkung von Cyankalium auf Eisensalze betrifft, so sei noch bemerkt, dass der in Oxydullösungen durch K Cy entstehende gelb-röthliche Niederschlag (vielleicht eine Verbindung von Fe Cy mit K Cy) Guajaklösung unverändert lässt; in Eisenoxydsalz entsteht bekannter Maassen durch K Cy unter Bildung von Blausäure ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der schwach bläuend auf Guajak wirkt und daher wohl von etwas basischem Eisenchlorid begleitet wird. Dass in dieser Reaction des K Cy auf $Fe^2 O^3$-Salz kein Eisencyanid niederfällt, sondern neben HCy Oxyd ausgeschieden wird, scheint mir mit manchen andern dieses Oxyd betreffenden Dingen nicht in grossem Widerspruche zu stehen; vielmehr erinnert diese Thatsache daran, dass unter gewöhnlichen Bedingungen Eisenoxyd auch mit Kohlensäure sich nicht verbindet, und meinerseits glaube ich, dass aus ähnlichen, obwohl uns nicht bekannten Gründen, auch HCy als sehr schwache Säure sich mit Fe^2O^3 nicht zu vereinigen vermag, dass aber Eisencyanid, das ich als $Fe^2 O^2 . \overline{O} . 3 HCy$ auffassen müsste, die Guajak-bläuende Eigenschaft noch in höherem Grade als $Cu^2 O \overline{O} . 2 HCy$ (Kupfercyanid) besitzen würde, wenn es in freiem Zustande bekannt wäre.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen über Kupfer-

und Eisenoxydsalze erwähne ich noch, dass unter den Cyanverbindungen des Silbers ganz besonders das Cyansilber (Ag Cy) und Ferridcyansilber (3 Ag. Cfdy) die Guajakharzlösung sehr entschieden bläuen, während die Silbersalze mit stärkern Säuren, wie die entsprechenden Kupferoxydsalze, nur von schwacher Wirkung sind, obgleich verschiedene Gründe auch in dem Silberoxyd thätigen O anzunehmen zwingen. Was die Cyanide des Goldes und Platins betrifft, so habe ich keinen Grund, daran zu zweifeln, dass $Au\,Cy^3$ und $Pt\,Cy^2$, wenn in isolirtem Zustande bekannt, gleichermaassen bläuend auf Guajak einwirken würden, insofern die entsprechenden Gold- und Platinsalze (Chloride) ebenfalls sich als energische Ozonide ausweisen. Endlich bleibt mir zu bemerken, dass die aus den Salzen der nicht ozonirten Basen, wie Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Manganoxydul u. s. w. dargestellten Cyan- und Ferrocyanverbindungen sich gegen die Guajaktinctur, wie zu erwarten war, gänzlich neutral verhalten. So veranlassen mich denn die im Vorstehenden besprochenen Erscheinungen, die Vermuthung auszusprechen, dass wenigstens bei denjenigen Metallen, die mit Sauerstoff Oxydationsstufen von ozonidischer und zugleich basischer Natur bilden, die einfachen und zusammengesetzten Wasserstoffsäuren des Cyans sich als solche mit den Oxyden zu wirklichen Salzen vereinigen; selbstverständlich kann diese Ansicht damit noch keineswegs für die übrigen Cyanide gelten, da ja z. B. Cyankalium durch Einwirkung des Cyangases auf Kalium erhalten werden kann. Dagegen glaube ich das eigenthümliche chemische Verhalten jener Stoffe um so eher besprechen zu dürfen, als die Kupfer-, Silber- und Eisensalze zu den wichtigsten pharmaceutischen Präparaten gehören nnd ausserdem die meisten Cyan-

verbindungen dieser Metalle in der analytischen Chemie eine nicht geringe Bedeutung besitzen. Wenn ich nun aber das Kupfercyanid, das braune Ferrocyankupfer, das grüne Ferridcyankupfer und das blaue Ferridcyaneisen als Ozonide zu betrachten geneigt bin und auch wohl einige bezügliche neue Formeln angeführt habe, so bin ich mir dabei nur zu wohl bewusst, dass chemische Formeln, deren einzig wahre Bedeutung in ihrer Uebereinstimmung mit chemischen Thatsachen liegt, nur bei dringender Nothwendigkeit zu verändern sind, und halte mit vielen Andern die oft allzu willkürliche Umänderung der Formeln nicht für den heilbringendsten Theil der modernen Chemie. Dagegen will mir scheinen, als ob eine etwas modificirte Anschauung über unsere Cyanide nicht nur durch diese neuesten Erfahrungen, sondern auch durch eine Reihe längst gemachter Beobachtungen nahegelegt werde, unter welchen eine der frühesten die ist, dass an der positiven Electrode der galvanischen Säule Eisenoxydulsalz und weisses Cyaneisen sehr schnell in Oxydsalz und Berlinerblau übergehen. In welcher Weise dieser Vorgang zu deuten sei, kann aber nach den Forschungen Schönbein's über den Einfluss electrischer Funken und Strömungen auf den Sauerstoff kaum mehr zweifelhaft sein.

Langenthal, im Dezember 1868.