Ferrocyanide und Quecksilbercyanid.

Von

D. STRÖMHOLM.

In der Literatur gibt es eine alte Angabe von KANE¹ über ein Additionsprodukt von Ferrocyankalium und Quecksilbercyanid, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 4H_2O$. Diese Verbindung steht völlig isoliert und Versuche zur Darstellung von analogen Körpern wären daher von Interesse. Ich habe nun Additionsprodukte einer beträchtlichen Menge von Ferrocyaniden mit Quecksilbercyanid dargestellt.

Von 10 Ferrocyaniden habe ich hierhergehörende Verbindungen bekommen, und zwar von folgenden Typen (mit oder ohne Kristallwasser):

$Me_4Fe(CN)_6 : Hg(CN)_2 = 1 : 2$. 2 Repräsentanten, $Me = (CH_3)_3H_3N$ und $(C_2H_5)_2H_2N$.

$Me_4Fe(CN)_6 : Hg(CN)_2 = 1 : 3$. 7 Repräsentanten, $Me = K, Rb, NH_4, (CH_3)_4N, (CH_3)_3S, (CH_3)_2H_2N$ und $(C_2H_5)_3H_3N$.

$Me_4Fe(CN)_6 : Hg(CN)_2 < 1 : 3$. Ähnliche Verbindungen sind bei Triäthylammonium sicher, bei Tetramethylammonium wahrscheinlich vorhanden.

Im allgemeinen ist bei jedem Ferrocyanid nur eine einzige hierhergehörende Verbindung aufgefunden. Bei Triäthylammoniumferrocyanid deutet jedoch die Schwierigkeit, Substanzen von konstanter Zusammensetzung zu bekommen, darauf, daß zwei verschiedene Verbindungen von ziemlich gleicher Löslichkeit sich auscheiden, bei Tetramethylammonium wird neben der gewöhnlichen Verbindung vom Typus 1:3 auch eine unbeständige Verbindung beobachtet. Sonst wurde niemals mehr als eine Verbindung bekommen, auch wenn die Bedingungen innerhalb weiter Grenzen variiert wurden.

Im Aussehen und Habitus sind die Additionsprodukte den Ferrocyaniden selbst ziemlich ähnlich.

Von Ferricyankalium ist keine ähnliche Verbindung erhalten worden.

¹ *Journ. prakt. Chem.* 19 (1840), 405.

Die Ferrocyanide, mit Ausnahme des Kaliumsalzes, sind aus reiner Ferrocyanwasserstoffsäure und reiner, ein wenig überschüssiger Basis bereitet, die Lösungen dann auf gelinde erhitztem Wasserbade verdunstet, bis dann das Salz durch Alkohol ausgefällt werden konnte. Das Triäthylammoniumsalz wurde nur als Sirup bekommen.

Die Darstellungsmethoden der Additionsprodukte variieren natürlich nach den Löslichkeitsverhältnissen. Die schwerlöslichsten, die Kalium- und Rubidiumverbindungen haben ein großes Existenzgebiet, viele andere sind noch aus theoretischen Lösungen erhaltbar, in anderen Fällen müssen Lösungen mit überschüssigem Ferrocyanid benutzt werden. Ziemlich extrem sind die Verhältnisse bei Triäthylammonium, wo hierhergehörende Körper nur aus sirupdicken Lösungen mit sehr großem Überschuß an Ferrocyanid kristallisieren. Bei Tetraäthylammonium sind die Verhältnisse noch ungünstiger, und mit den verwendeten, ziemlich kleinen Substanzmengen konnte keine mit freiem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ unbemengte Ausscheidung erzielt werden. Bei Calcium existiert eine hierhergehörende Verbindung, welche aus sehr konzentrierten Lösungen mit sehr großem Überschuß an Ferrocyanid kristallisierte, aber ihr Existenzgebiet ist ganz klein, und es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das habituell ähnliche freie Ferrocyanid mit ausgeschieden war; die Analysen, welche einigermaßen auf die Formel $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stimmten, werden daher nicht mitgeteilt. Bei Natrium endlich schieden sich Ferrocyanid und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ unverbunden aus.

Bei den Analysen wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, nach dem Ausfällen des Quecksilbers als HgS wurde das Filtrat verdunstet, die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht, im Rückstande Fe und eventuell Alkalien bestimmt. Weil einige von den Basen schwerlösliche saure Ferrocyanide geben, so wurde in manchen Fällen konstatiert, daß das Schwefelquecksilber nichts zur Ammoniakflüssigkeit abgab und beim Abrauchen nur ganz minimale Mengen Eisenoxyd zurückließ.

Kaliumverbindung.

Die Analysenresultate von KANE¹ habe ich bestätigt gefunden. So gab eine Probe, aus theoretischer Lösung kristallisiert, folgende Werte.

¹ l. c.

1.0470 g verloren bei 105° 0.0625 g H_2O , gaben 0.6106 g HgS und 0.0704 g Fe_2O_3 .

Berechnet:	Gefunden:
Hg 50.17	50.27
Fe 4.68	4.71
H_2O 6.02	5.98

Das Existenzgebiet ist, wie folgende Versuche zeigen, bedeutend.

4 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ aq und 12 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1:5) wurden in 100 ccm H_2O gelöst, die ausgeschiedenen Kristalle wurden analysiert. 2.7043 g verloren im Trockenschranke 0.1608 g H_2O ($= 5.95\%$ H_2O). 0.8144 g gaben 0.4771 g HgS ($= 50.50\%$ Hg). — 4 g Blutlaugensalz und 5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1:2) in 30 ccm H_2O gaben Verbindung mit 5.97% H_2O und 50.33% Hg . — 6 g Blutlaugensalz und 4 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1:1) in 30 ccm H_2O . Die Kristalle wurden analysiert. 1.5463 g verloren 0.0915 g H_2O ($= 5.92\%$ H_2O). 0.7068 g gaben 0.4117 g HgS ($= 50.21\%$ Hg). Aus der Mutterlauge schied sich Ferrocyankalium aus. — Es wurde also immer nur diese Verbindung bekommen, keine andere hierhergehörende Verbindung wurde angetroffen.

Rubidiumverbindung.

5 g Ferrocyanid und 12 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1:6) in 80 ccm H_2O Analyse auf die ausgeschiedenen Kristalle. 0.9418 g verloren bei 100° 0.0471 g H_2O ($= 5.00\%$ H_2O), gaben 0.4817 g HgS ($= 44.09\%$ Hg) und 0.0547 g Fe_2O_3 ($= 4.07\%$ Fe).

Aus der Mutterlauge schießt zuerst dieselbe Verbindung (mit 44.56% Hg) dann $\text{Hg}(\text{CN})_2$ an.

5 g Ferrocyanid und 3 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1:1.5) in 20 ccm H_2O . Es fielen kleine hexagonale Kristalle aus. Analyse: 1.0574 g verloren im Luftbade 0.0540 g H_2O ($= 5.11\%$ H_2O), gaben 0.5370 g HgS ($= 43.78\%$ Hg) und 0.0615 g Fe_2O_3 ($= 4.07\%$ Fe). Aus der Mutterlauge wurde mehr von derselben Verbindung erhalten.

Berechnet:	Gefunden:	
Hg 43.42	44.09	43.78
Fe 4.05	4.07	4.07
H_2O 5.21	5.00	5.11

Daß die gefundenen Hg-Werte zu hoch sind, beruht darauf, daß das Rubidiumsalz kaliumhaltig war; die Rubidiumbestimmungen gaben einen Minderwert von über 1^o/₀. Umkristallisierung besserte hieran nichts; in der Tat ist auch die Rubidiumverbindung leichtlöslicher als die Kaliumverbindung.

Ammoniumverbindung.

Aus einer Auflösung von 4 g Ferrocyanid und 4 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1 : 1.5) in 13 ccm H_2O schieden sich Kristalle aus. Analyse: 0.8456 g verloren bei 85° (bis zu beinahe Gewichtskonstanz) 0.0289 g H_2O (welches an der Luft bei Raumtemperatur beinahe vollständig wieder aufgenommen wurde), gaben 0.5470 g HgS und 0.0635 g Fe_2O_3 .

Berechnet:	Gefunden:
Hg 55.76	55.77
Fe 5.21	5.26
H_2O 3.35	3.42

Bei einigen anderen Versuchen wurde ein Fabrikpräparat benutzt, welches sich als stark kaliumhaltig erwies. Hierbei wurden übrigens, wiewohl die Ausgangslösungen ziemlich variiert wurden, nur Substanzen von demselben Verbindungstypus erhalten. Bemerkenswert ist, daß die erhaltenen isomorphen Mischungen von Kalium- und Ammoniumverbindung, wiewohl sie auf 1K mehr als 4NH_4 enthielten, jedoch den Wassergehalt der Kaliumverbindung, $4\text{H}_2\text{O}$, nicht denjenigen der Ammoniumverbindung, $2\text{H}_2\text{O}$, zeigten. So verloren 1.0734 g bei 65° 0.0674 g H_2O (= 6.28^o/₀ H_2O) (wurde bei Raumtemperatur nur teilweise wieder aufgenommen), gaben 0.6634 g HgS (= 53.28^o/₀ Hg), 0.0765 g Fe_2O_3 (= 4.99^o/₀ Fe) und 0.0592 g K_2SO_4 (= 2.48^o/₀ K). Diese Werte stimmen auf $\text{K}_{0.72}\text{NH}_{4.3.28}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welche Formel 53.24^o/₀ Hg, 4.97^o/₀ Fe, 2.49^o/₀ K und 6.39^o/₀ H_2O verlangt.

Tetramethylammoniumverbindungen.

4 g Ferrocyanid (mit 5—6 Mol. H_2O) und 5.3 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1 : 3) wurden in 20 ccm H_2O gelöst. Die Lösung wurde bei schnellem Abkühlen trübe, bei langsamem Erkalten schieden sich kleine Kristallkörner aus, die Ausscheidung sah unter dem Mikroskop völlig homogen aus (Analyse I). — 4 g Ferrocyanid und 2.5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$

(1:1.5) in 12 ccm H_2O ; es wurden dieselben Kristallkörner bekommen (Analyse II). Aus der Mutterlauge wurden mehrere Ausscheidungen von denselben Kristallkörnern erhalten, nur als sie beinahe eingetrocknet war, erschienen auch unregelmäßige gelbe Kristallblätter, wohl Ferrocyanid.

Analysen I. 0.7869 g gaben 0.4355 g HgS ($= 47.71\%$ Hg) und 0.0495 g Fe_2O_3 ($= 4.40\%$ Fe). 0.9747 g gaben beim Glühen 0.0627 g Fe_2O_3 ($= 4.50\%$ Fe).

II. 1.1855 g gaben 0.6500 g HgS ($= 47.26\%$ Hg).

Berechnet:	Gefunden:	
Hg 47.47	47.71	47.26
Fe 4.43	4.40	4.50

Wenn Tropfen von Lösungen 1:3 unter dem Mikroskop verdunsteten, bemerkte ich in einigen Fällen neben den Kristallkörnern der soeben beschriebenen Verbindung auch einige längere gelbe Kristalle. Der mehr gesättigten Farbe wegen vermutete ich zuerst eine niedere Verbindung; die Farbe kann ja doch auf der Dicke der Kristalle beruhen, und aus einer Lösung mit weniger als $3Hg(CN)_2$ auf 1 Ferrocyanid bekam ich, wie gesagt, nur das gewöhnliche Salz (und zuletzt Ferrocyanid). Aus Lösungen mit mehr als 3 Mol. $Hg(CN)_2$ bekam ich dagegen neben dem gewöhnlichen Salz und freiem $Hg(CN)_2$ bisweilen auch die langen gelben Kristalle. Dies deutet darauf, daß diese eine Verbindung Ferrocyanid: $Hg(CN)_2 < 1:3$ darstellen. Es ist nicht gelungen, eine homogene Ausscheidung von diesen Kristallen zu bekommen; wenn die Verbindung überhaupt ein Stabilitätsgebiet besitzt, dürfte es ganz klein sein.

Trimethylsulfonverbindung.

4 g Ferrocyanid und 4 g $Hg(CN)_2$ in 16 ccm H_2O ; die Verbindung ähnelt der Tetramethylammoniumverbindung sehr.

Analyse: 0.9858 g gaben 0.5391 g HgS ($= 47.14\%$ Hg) und 0.0627 g Fe_2O_3 ($= 4.45\%$ Fe).

Aus der Mutterlauge wurde dieselbe Verbindung bekommen. 0.4204 g gaben beim Glühen 0.0264 g Fe_2O_3 ($= 4.40\%$ Fe).

Berechnet:	Gefunden:	
Hg 47.02	47.14	
Fe 4.39	4.45	4.40

Triäthylammoniumverbindungen.

Wenn Lösungen, welche Quecksilbercyanid und viel Ferrocyanid enthielten, im Exsikkator verdunsteten, schied sich im allgemeinen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ aus, aber wenn die Lösung sehr konzentriert geworden, wurden Ausscheidungen bekommen, welche als große gelbe Kristalle oder auch als Kristallkörner erschienen, und welche sich unter dem Mikroskop frei von freiem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ erwiesen. Die Analysen gaben jedoch wechselnde Resultate, was darauf deutet, daß zwei Salze von verschiedenen Typen aber von ähnlichem Habitus und ziemlich gleicher Löslichkeit sich ausschieden. Einige Analysen mögen beigelegt werden. Ein Präparat gab 55.09 % Hg, ein anderes 52.20 % Hg und 2.99 % Fe, ein anderes 53.16 % Hg, ein anderes 54.37 % Hg und 2.84 % Fe. Bei 80° ging neben dem Wasser auch ein wenig Amin weg, im Exsikkator verlor eine Probe (mit 54.37 % Hg) 1.70 % H_2O . Es berechnet sich für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HN}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 52.19 % Hg, 2.92 % Fe, 1.88 % H_2O , dagegen für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HN}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 55.35 % Hg, 2.58 % Fe, 1.66 % H_2O . Da in dem Gemenge neben einem quecksilberärmeren Bestandteil ein Bestandteil vorhanden sein muß, dessen Quecksilbergehalt nicht kleiner als der höchst gefundene Quecksilbergehalt ist, so ist also die Formel mit $5\text{Hg}(\text{CN})_2$ unmöglich, diejenige mit $6\text{Hg}(\text{CN})_2$ dagegen möglich. Sicher läßt sich sagen, daß die Formel mehr $\text{Hg}(\text{CN})_2$ als der sonst so gewöhnliche Typus 1 Ferrocyanid. $3\text{Hg}(\text{CN})_2$ anzeigen muß.

Dimethylammoniumverbindung.

Aus einer Lösung von 3.5 g Ferrocyanid und 4.5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1:2) in 25 ccm H_2O schied sich eine homogene Kristallmasse von rechtwinkligen Tafeln aus (Analyse I), aus der Mutterlauge eine neue Kristallisation von denselben Kristallen (Analyse II). Eine quecksilberreichere Verbindung wurde nicht erhalten.

Analysen I: 1.1493 g gaben 0.6955 g HgS (= 52.17 % Hg) und 0.0800 g Fe_2O_3 (= 4.87 % Fe).

II. 0.5707 g gaben bei Glühen 0.0392 g Fe_2O_3 (= 4.81 % Fe).

Berechnet:	Gefunden:
Hg 52.08	52.17
Fe 4.86	4.87 4.81.

Diäthylammoniumverbindung.

Aus einer Lösung von 9 g Ferrocyanid und 4 g $Hg(CN)_2$ (1:1) in 10 ccm H_2O schieden sich ziemlich große Kristalle ohne Beimischung von $Hg(CN)_2$ aus.

Analyse: 0.8437 g gaben 0.3731 g HgS und 0.0648 g Fe_2O_3 . 1.3655 g verloren im Exsikkator 0.0474 g H_2O ; hiervon ging die erste Hälfte schnell, die zweite langsam. Bei 80° tritt beginnende Zersetzung ein.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 38.17	38.12
Fe 5.34	5.38
H_2O 3.44	3.47

Monomethylammoniumverbindung.

Aus einer Lösung von 6 g Ferrocyanid und 4.5 g $Hg(CN)_2$ (1:1) in 16 ccm H_2O schied sich eine homogene Masse von Kristallkörnern aus (Analyse). Aus der Mutterlauge kristallisierten große quecksilberfreie Kristalle, also Ferrocyanid aus. Eine quecksilberreichere Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Analyse: 0.6279 g verloren bei 100° 0.0527 g H_2O (jedoch unter beginnender Zersetzung), gaben 0.3188 g HgS und 0.0546 g Fe_2O_3 .

Berechnet:	Gefunden:
Hg 43.67	43.77
Fe 6.11	6.09
H_2O 7.86	(8.39)

Monoäthylammoniumverbindung.

Rechtwinkelige Tafeln, teils aus einer Lösung von 5 g Ferrocyanid und 3 g $Hg(CN)_2$ (1:1) in 16 ccm H_2O (Analyse I), teils aus der Mutterlauge (Analyse II), teils aus einer Lösung von 3.5 g Ferrocyanid und 3.5 g $Hg(CN)_2$ in 15 ccm H_2O (Analyse III) bekommen.

Analysen I: 0.7907 g gaben 0.4772 g HgS (= 52.03 % Hg) und 0.0551 g Fe_2O_3 (= 4.88 % Fe).

II. 0.5072 g gaben bei Glühen 0.0348 g Fe_2O_3 (= 4.80 % Fe).

III. 0.6594 g gaben 0.3994 g HgS (= 52.21 % Hg) und 0.0470 g Fe_2O_3 (= 4.99 % Fe).

Berechnet:	Gefunden:		
Hg 52.08	52.03	52.21	
Fe 4.86	4.88	4.80	4.99

Betreffend diese Verbindungen ist eine Tatsache sehr auffallend, nämlich die hervorragende Rolle des Verbindungstypus $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$. Er ist kein Grenztypus, da quecksilberreichere Typen vertreten sind, aber er ist sowohl gegen niedere wie gegen höhere Typen unzweifelhaft begünstigt. Noch schlagender wird diese Begünstigung, wenn man die einzige andere bekannte Reihe von Additionsprodukten hoher Typen von Metallhaloiden betrachtet, nämlich die Additionsprodukte von HgCl_2 zu MeHgCl_3 , welche ich untersucht habe.¹ Diese Reihe, mit $\text{MeCl} \cdot \text{HgCl}_2$ beginnend, endigt mit dem Grenztypus $\text{MeCl} \cdot 6\text{HgCl}_2$; diese beiden Endglieder sind sehr begünstigt. Von den zwischenliegenden Typen nimmt keiner eine besondere Stellung ein, sondern sie werden in der Reihe $\text{RCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$; $\text{RCl} \cdot 3\text{HgCl}_2$; $\text{RCl} \cdot 4$ u. 5HgCl_2 immer seltener vertreten. In der hier untersuchten Reihe nimmt dagegen ein in der Mitte liegendes Glied, $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ eine deutliche Sonderstellung ein. Die zwei Reihen sollen sicherlich durch prinzipiell verschiedene Konstitutionsformeln beschrieben werden.

Für die Verbindungen $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n \text{Hg}(\text{CN})_2$ ist offenbar eine solche Formulierung zu wählen, daß der Typus mit $3\text{Hg}(\text{CN})_2$ eine Sonderstellung bekommen kann, was wahrscheinlich so geschehen soll, daß er eine besonders symmetrische Formel bekommt. Ich will hier von diesem Gesichtspunkte aus nur eine einzige Formulierungsweise betrachten, welche mir als die bei dem jetzigen Stand der Komplexchemie am nächsten liegende erscheint. Für die sogenannten komplexen Säuren fängt die Auffassung an Eingang zu gewinnen, daß bei den Sauerstoffatomen des Anions Moleküle eines Säureanhydrids gebunden sind, so wäre z. B. in $\text{Me}_5\text{JO}_6 \cdot 6\text{MoO}_3$ das komplexe Anion $[\text{OMoO}_3]_6$ anzunehmen. Eine analoge Auffassung würde hier dazu führen, daß das Ferrocyananion $\text{Fe}(\text{CN})_6$ bei den CN-Gruppen die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Moleküle addiert hatte. Wenn jede CN-Gruppe des Ferrocyanions $1\text{Hg}(\text{CN})_2$ addierte, würde man ein komplexes

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 66 (1902), 423 und 517.

Anion $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CN})_3]_6$ bekommen; daß ein ähnlicher Typus vielleicht vertreten ist, haben wir gesehen, begünstigt erscheint er jedenfalls nicht. Zu einer symmetrischen Formel für den Typus $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ kann man leicht in der Weise kommen, daß man annimmt, daß je zwei CN-Gruppen des Ferrocyananions ein Molekül $\text{Hg}(\text{CN})_2$ addieren; der komplexe Anion $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ wäre dann $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CN})_4]_3$ zu schreiben; ringsum das zentrale Fe-Atom wären dann je zwei Koordinationsplätze von einer zweiwertigen $\text{Hg}(\text{CN})_4$ -Gruppe besetzt, und ein vollkommen symmetrisches Gebilde würde bekommen werden.

Upsala, Universitetslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1913.