**XIII. Ueber einige eigenthümliche Verbindungen
der Doppelcyanüre mit Ammoniak;
von Dr. R. Bunsen in Göttingen.**

Der Gegenstand der nachstehenden Arbeit umfaßt eine Reihe von Verbindungen, welche das Ammoniak mit einigen Doppelcyanmetallen einzugehen die Eigenschaft besitzt. Dieselben beschränken sich vorzugsweise auf diejenigen Metalle, deren Oxyde die Rolle einer Säure gegen das Ammoniak spielen, oder mindestens die eine vorherrschende Neigung besitzen, mit diesem Körper Tripelverbindungen einzugehen. Mit Kupfer, Zink, Nickel, Quecksilber etc. habe ich diese Körper erhalten, während indessen wieder andere Metalle, welche doch jene Eigenschaften in einem hohen Grade besitzen, wie z. B. das Silber, nicht im Stande zu seyn scheinen ähnliche Tripelsalze zu bilden. Ich lasse es dahin gestellt seyn, ob diese Verbindungen als denen sich anreihend betrachtet werden müssen, welche ein großer Theil der Sauerstoffsalze mit dem Ammoniak einzugehen im Stande ist, wenn man sie in diesem Gase erhitzt, und die als Verbindungen zweier basischer Salze anzusehen sind. Gegen eine solche Betrachtungsweise würde in sofern nichts einzuwenden seyn, als das Cyan ganz dieselbe Rolle in diesen Körpern spielt, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen. Der Wassergehalt erreicht bei einigen dieser Körper die Menge, welche den neutralen Ammoniaksalzen zukommt; bei anderen nicht. Nie aber ist es hinreichend, um das Doppelcyanmetall in ein cyanwasserstoffsaurer Salz umzuändern.

Ehe ich zu der speciellen Beschreibung dieser Salze übergehe, wird es nöthig seyn einige Worte über die

Methoden voranzuschicken, deren man sich bedienen kann, um die Analyse dieser Verbindungen anzustellen.

In den meisten Fällen reicht es hin sie beim Zutritt der Luft zu glühen. Sobald sie einen Theil ihres Wassers, Cyans und Ammoniaks verloren haben, verglimmen sie sehr leicht meistens ohne weitere Unterstützung der Wärme mit einem zischenden Geräusche wie Feuerschwamm.

Wo die Glühhitze vermieden werden muß, ist die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure zu ihrer Zersetzung der der Salpetersäure vorzuziehen, welche letztere meistens einen großen Aufwand an Zeit und Material erfordert, während die Schwefelsäure noch unter ihrem Kochpunkt die Zersetzung dieser Körper in wenigen Augenblicken bewirkt. Man hat bisher geglaubt, daß eine vollständige Zersetzung erst dann eintrete, wenn die zu untersuchende Substanz bis zur völligen Verjagung der Schwefelsäure erhitzt würde — ein Irrthum, der selbst in Rose's analytisches Werk mit übergegangen ist, und der wahrscheinlich dem Umstande seine Entstehung verdankt, daß das gebildete neutrale schwefelsaure Eisenoxyd als ein weißes, in der Säure unauflösliches Pulver, das dem unzersetzten Cyaneisen im Aeußern sehr ähnlich ist, zu Boden fällt.

Bekanntlich lösen sich die Doppelcyanmetalle in concentrirter Schwefelsäure auf, ohne zersetzt zu werden. Erhitzt man aber diese Auflösungen, so findet eine heftige Gasentbindung statt, und die in der Verbindung erhaltenen Metalle werden sämmtlich in schwefelsaure Salze umgeändert, ohne daß dabei eine Spur von Cyan oder Blausäure frei wird. Denn leitet man die sich entwickelnden Gasarten in Aetzammoniak, so wird dieses eben so wenig gebräunt, als sich überhaupt ein Geruch nach Blausäure bemerken läßt. Es absorbiert dabei die sich in bedeutender Menge entwickelnde schweflichte Säure. Wird es so lange mit braunem Bleihyperoxyd versetzt,

bis dieser Körper durch Umänderung in schwefelsaures Blei seine Farbe nicht mehr verliert, so findet man in der Flüssigkeit noch eine bedeutende Menge Kohlensäure, welche auf Zusatz von Säuren entweicht. Das vom Ammoniak nicht absorbirte Gasgemenge giebt sich als Stickstoff und Kohlenoxydgas bei einer näheren Prüfung zu erkennen. Da gleiche Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxydgas gleiche Mengen Kohlenstoff enthalten, so würde dieß Verhalten der Doppelcyanüren das einfachste und sicherste Mittel abgeben, ihren Cyangehalt aus dem entwickelten Gasvolum zu bestimmen, wenn nicht zugleich noch eine kleine Menge Ammoniak gebildet würde, das als schwefelsaures Salz zum Theil überdestillirt, zum Theil in der Schwefelsäure zurückbleibt. Ich habe es indessen überhaupt nicht für nöthig gehalten die Menge des Cyans in den unten beschriebenen Verbindungen durch einen Versuch zu ermitteln, da aus ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien zur Genüge hervorgeht, daß die Metalle in ihnen mit derselben Menge Cyan verbunden sind, wie in den einfachen Cyanverbindungen.

Um die Menge des Ammoniaks in denselben zu ermitteln, wurde eine bestimmte Menge dieser Salze in einer mit einer Entbindungsröhre versehenen Digerirflasche mit Kaliauflösung übergossen, und die Flüssigkeit in eine andere kalt erhaltene Digerirflasche, deren Boden mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bedeckt war, in welche das Rohr mündete, bis etwa zwei Drittel ihres Volumens überdestillirt. Die Flüssigkeit wurde sodann in dieser Flasche zu einem kleinen Volumen eingedampft. Das fernere Verrauchen der Flüssigkeit in einer Platinschale vorzunehmen, ist nicht rathsam, weil ein Theil des Salmiaks bei dem Austreiben der letzten Antheile von freier Chlorwasserstoffsäure schon unter dem Kochpunkt mit den Dämpfen derselben entweicht, und weil überhaupt bei der größten Vorsicht ein Verlust durch Verspritzen gegen das Ende der Operation kaum zu ver-

meiden ist. Ich habe es vortheilhafter gefunden einen kleinen Apparat zu diesem Zwecke anzuwenden, dessen ich mich schon lange bediene, um sehr hygroskopische Substanzen mit Genauigkeit zu wägen. Er besteht aus zwei tiefen, etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser habenden Uhrgläsern, deren Ränder genau auf einander geschliffen sind, und die durch Einschieben in einen elastischen Ring auf einander gedrückt und zusammengehalten werden. In dieser kleinen Kapsel, die genau tarirt und mit einem Haken zum Aufhängen an dem elastischen Ring versehen ist, lassen sich die allerhygroskopischsten Substanzen längere Zeit aufbewahren, ohne im Geringsten durch Anziehen von Feuchtigkeit an Gewichte zuzunehmen.

Ist die Flüssigkeit auf einem dieser Uhrgläser bis zur angehenden Trockenheit verbraucht, so bedeckt man es mit dem anderen und fährt mit dem Erhitzen fort. Haben sich an dem oberen Glase einige Tropfen der Säure condensirt, so nimmt man es ab und entfernt sie durch gelindes Erwärmen. Die auf diese Art verflüchtigte Säure hinterläßt stets einen Fleck von Chlorwasserstoff-Ammoniak, das ohne diese Vorsichtsmaßregel sich der Bestimmung würde entzogen haben. Setzt man diese Operation so lange fort, bis auf dem oberen kalten Glase keine Chlorwasserstoffsäure mehr condensirt wird, und sich bei stärkerem Erhitzen nur weißer Nebel zeigen, so läßt sich die quantitative Bestimmung des Ammoniaks mit einer Genauigkeit bewerkstelligen, welche nichts zu wünschen übrig läßt.

Cyaneisen-Kupfer-Ammoniak und Wasser.

Fällt man ein Kupferoxydsalz durch Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, und versetzt man die verdünnte Auflösung mit vielem Ammoniak, so bringt Cyaneisen-Kalium nicht sogleich einen Niederschlag in der Auflösung hervor, sondern färbt dieselbe olivengrün, und bewirkt erst nach einiger Zeit oder beim Kochen die

Ausscheidung eines braunen krystallinisch feinschuppigen Körpers, der, wenn man die Flüssigkeit bei auffallendem Lichte bewegt, mit einem seidenartigen Glanze vom Gelbbraunen bis in das Schwarzbraune schillert. Nach dem Trocknen bildet der Körper eine gelbbraune Masse, die sich leicht zerdrücken läßt, keine hydratische Beschaffenheit besitzt, und an der die krystallinische Natur kaum mehr zu erkennen ist. Dasselbe ist nur im Ammoniak, nicht aber in Wasser und Alkohol auflöslich.

In einer Glasröhre erhitzt, färbt es sich zuerst blau, dann purpurroth; endlich nimmt es eine dunkle schmutzige Farbe an, indem zugleich Kupfer mit seiner natürlichen Farbe reducirt wird. Es giebt dabei viel Cyanammoniak aus, aber kein Wasser, und zeigt im Uebrigen die den Doppelcyanüren eigenthümlichen Zersetzungserscheinungen. Durch ätzende Alkalien wird es in Kupferoxydhydrat und Cyaneisen-Alkali zersetzt.

Von Säuren wird es in Cyaneisen-Kupfer und in Ammoniaksalz zerlegt.

Das zur Analyse verwandte Salz war in einem durch Chlorkalium entwässerten Luftstrom getrocknet.

A. 1,002 Grm. desselben lieferten auf die oben beschriebene Weise mit Aetzkali behandelt 0,505 Grm. Salniak, welche 16,14 Proc. Ammoniak entsprechen.

B. Das ausgeschiedene Kupferoxyd entsprach nach dem Glühen 32,3 Proc. Kupfer in dem Salze. Bei einer näheren Untersuchung desselben zeigte sich indessen, daß es noch etwas Eisenoxyd enthielt.

C. 1,721 Grm. wurden in einem Porcellantiegel beim Zutritt der Luft geglüht. Man darf sich bei diesem Veruche nicht eines Platingefäßes bedienen, weil es kaum zu vermeiden ist, daß ein Theil des Kupfers reducirt wird. Die geglühte Masse löste sich ohne allen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf. Das Kupfer wurde aus derselben durch Schwefelwasserstoff gefällt, vom Filter in Salpetersäure getragen, und, nachdem es bei

Unterstützung der Wärme völlig zersetzt war, noch mit dem Filter selbst einige Zeit digerirt. Die filtrirte und mit viel Wasser verdünnte Auflösung wurde durch Aetzkali kochend gefällt, und lieferte 0,654 Grm. Kupferoxyd, welches 30,33 Proc. Kupfer entspricht.

D. Da von der Auflösung *C*, aus welcher das Kupfer geschieden war, etwas verloren ging, so wurde zur Bestimmung des Eisens ein besonderer Versuch angestellt. 1,115 Grm. bis zur völligen Zersetzung beim Zutritt der Luft geglüht, lieferten 0,636 Grm. eines schwarzbraunen Rückstandes, der weder vom Magnete gezogen wurde, noch, mit Salpetersäure versetzt und dann stark geglüht, etwas am Gewichte zunahm. Dieser Rückstand enthielt nach dem Versuche *C*. 0,4237 Grm. Kupferoxyd. Zieht man diese Menge von dem Rückstande ab, so bleiben 0,2123 Grm. Eisenoxyd, welche 0,1472 oder 13,20 Proc. Eisen entsprechen.

Berechnet man den Cyangehalt für das Eisen und Kupfer, und betrachtet man den sich ergebenden Verlust als Wasser, so würde die Zusammensetzung dieses Salzes folgende seyn:

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Eisen	13,20	2	13,02
Kupfer	30,33	4	30,37
Cyan	38,08	12	37,99
Ammoniak	16,14	4	16,46
Wasser	2,25	1	2,16
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Nach der Berzelius'schen Bezeichnung würde ihm aber die Formel $2(\text{FeCy} + 2\text{CuCy}) + 4\text{NH}^3 + \text{H} = 4419$ zukommen.

2) Cyaneisen-Zink-Ammoniak und Wasser.

Die Bereitung dieses Salzes ist dieselbe, wie die des analogen Kupfersalzes. Man muß besondere Sorge tra-

gen, weder einen zu grofsen noch zu geringen Ueberschufs an Ammoniak anzuwenden; denn ist derselbe zu grofs, so findet gar keine Fällung statt, ist er indessen zu gering, so läuft man Gefahr ein mit Cyaneisen-Zink verunreinigtes Salz zu erhalten. Um es in möglichster Reinheit darzustellen, mufs eine solche Menge Ammoniak angewandt werden, dafs erst einige Augenblicke, nachdem man das Cyaneisen-Kalium hinzugesetzt hat, eine Fällung entsteht. Hat man diese Vorsichtsmafsregel befolgt, so zeigt der Körper, wenn er im Wasser suspendirt und bei auffallendem Lichte betrachtet wird, dieselbe krystallinische Beschaffenheit wie das Kupfersalz. Nach dem Trocknen bildet derselbe eine weisse, leicht zerreibliche, nicht hydratische Masse, welche die Hitze des kochenden Wassers, ohne sich zu zersetzen, erträgt.

Der Körper giebt beim Erhitzen etwas Wasser aus, und zeigt im Uebrigen ein dem Kupfersalze ganz analoges Verhalten.

A. 1,122 Grm. des in einem entwässerten Luftstrome bei 100° getrockneten Salzes lieferte, auf die beschriebene Weise mit Kali behandelt, 0,403 Salmiak. Da die Flüssigkeit bei diesem Versuche bis in den Hals der Digerirflasche gestiegen war, so wurde, der gröfseren Sicherheit wegen, der Salmiak auf eine mögliche Verunreinigung untersucht. Er verflüchtigte sich aber vollständig beim Glühen in einem Platintiegel mit Zurücklassung eines höchst unbedeutenden schwarzen Flecks.

Nach diesem Versuche wären demnach 11,50 Proc. Ammoniak in diesem Salze enthalten.

B. 1,291 Grm. des Salzes wurden in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, und hinterliessen ein röthlichgelbes Pulver, welches nicht vom Magnete gezogen wurde, und sich zu einer völlig klaren Flüssigkeit in Salzsäure auflöste. Die Auflösung wurde in der Wärme sehr genau mit Ammoniak neutralisirt, dann mit Wasser

verdünnt, und endlich durch bernsteinsaures Natron gefällt. Um zu erfahren, ob das Eisenoxyd vollständig geschieden sey, wurden einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit mit Aetzammoniak versetzt. Der entstehende weißse Niederschlag löste sich völlig in einem Uebermaafs des Ammoniaks wieder auf. Die Probe wurde mit Salzsäure versetzt und der übrigen filtrirten Flüssigkeit wieder beigegeben. Das bernsteinsaure Eisenoxyd lieferte nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0,245 Grm. Eisenoxyd, welche 0,1698 oder 13,15 Proc. Eisen entsprechen.

C. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Aetzkali versetzt, bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Volumens in einem Kolben unter starkem Kochen verdampft, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und dann durch kohlenaures Natron kochend gefällt. Das erhaltene kohlenaure Zink betrug nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0,520 Grm. Diese entsprechen 0,416 oder 32,27 Proc. Zink. Ergänzt man daher den Cyangebalt und bringt das Fehlende als Wasser in Rechnung, so ergibt sich, daß das Salz aus 2 At. Cyaneisen-Zink, 3 At. Ammoniak und 2 At. Wasser besteht, die procentische Zusammensetzung desselben aber folgende ist:

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Eisen	13,15	2	13,21
Zink	32,27	4	31,38
Cyan	39,04	12	38,52
Ammoniak	11,50	3	12,52
Wasser	4,04	2	4,37
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Die diesem Salze zukommende Formel würde demnach $2(\text{FeCy} + 2\text{ZnCy}) + 3\text{NH}_3 + 2\text{H} = 5138$ seyn.

Der Wassergehalt reicht daher gerade hin, um $\frac{1}{4}$ der Cyanverbindung in ein cyanwasserstoffsäures Salz umzuändern, während bei dem analogen Kupfersalze das

Wasser gerade hinrichte, um bei $\frac{1}{2}$ diese Veränderung zu bewirken.

Cyaneisen-Quecksilber-Ammoniak und Wasser.

Die Darstellung dieses Körpers ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Bekanntlich hat Mitscherlich der jüngere die Beobachtung gemacht, daß salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak sich in salpetersaurem Ammoniak bei einem Ueberschuß des Alkalis auflöst. Versetzt man diese Auflösung mit Cyaneisen-Kalium, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der sich, wenn die Auflösung den gehörigen Grad der Verdünnung besitzt, in kleinen, sehr glänzenden, durchsichtigen, weingelben Krystallen, welche die Form geschobener vierseitiger Säulen zu besitzen scheinen, an den Wänden des Gefäßes absetzt. Bei dieser Bereitung sind mehrere Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Auf der einen Seite muß die Auflösung so wenig Wasser als möglich enthalten, weil die Gegenwart desselben eine unmittelbare Zersetzung des Salzes zur Folge hat. Wendet man auf der andern Seite die Auflösung zu concentrirt an, oder nimmt man die Fällung in der Wärme vor, so wird ein Theil des Quecksilbers reducirt, und der erhaltene Körper besitzt eine schmutzig graue Farbe. Es ist am besten, nachdem man durch einige Präliminärversuche den gehörigen Grad der Concentration der Auflösung bestimmt hat, die Fällung in einem Gefäße vorzunehmen, das mit Eis umgeben ist, und die Flüssigkeit dabei stark zu bewegen. Fängt dieselbe an eine gelbliche Trübung zu erleiden, welche einen Stich in's Röthliche besitzt, so läßt man den Niederschlag, welcher eine bedeutende Schwere besitzt, sich zu Boden setzen, gießt dieselbe ab und bedeckt die Fällung mit einer Schicht concentrirten Ammoniaks. Das Ausstüßen muß mit concentrirtem Ammoniak geschehen, und alles Wasser, so wie alle Unterstützung der Wärme sorgfältig vermieden wer-

den. So lange das Salz noch mit Ammoniak imprägnirt ist, besitzt es eine reine hell citronengelbe Farbe und krystallinische Beschaffenheit. Beim Trocknen an der Luft erleidet dasselbe eine partielle Zersetzung. Einige Theile lassen sich indessen unter Vermeidung von Wärme, ohne zersetzt zu werden, trocknen. Bei längerem Aufbewahren an der Luft nimmt es indessen unvermeidlich einen Stich in das Bläuliche an. Nur die unzersetzten Theile wurden zu der nachstehenden Untersuchung benutzt.

Mit Wasser behandelt, färbt sich dieser Körper roth, indem er in Cyanquecksilber, Ammoniak und Eisenoxyd, welches hartnäckig eine geringe Menge Cyanquecksilber zurückhält, zerlegt wird.

Schwefelsäure verbindet sich beim Erwärmen mit dem Cyaneisen-Quecksilber, welches dieser Körper enthält, und bildet ein gelbes Salz, das sich nur auf diesem Wege darstellen läßt. Andere Säuren zersetzen den Körper sehr leicht, indem sich dabei Berlinerblau bildet.

In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt sich metallisches Quecksilber und Cyanammoniak.

Beim Glühen an der Luft verbrennt der Körper mit lebhaftem Funkensprühen und hinterläßt reines Eisenoxyd.

A. 1,487 Grm. dieses Salzes wurden zur Bestimmung des Ammoniaks auf die beschriebene Weise mit Kali behandelt. Es war dabei etwas metallisches Quecksilber mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergegangen. Bei dem Verrauchen der salmiakhaltigen Flüssigkeit wurde dasselbe aber wieder vollständig verflüchtigt. Der erhaltene Salmiak betrug 0,241, welche 0,077 oder 5,19 Proc. Ammoniak entsprechen.

B. Um den Quecksilbergehalt zu ermitteln, wurden 1,374 Grm. in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und einige Minuten, bis zur völligen Zerstörung des Cyans gekocht, mit etwas Wasser verdünnt, und endlich so

lange mit etwas Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd, welches als ein unauflösliches Pulver am Boden lag, zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit aufgelöst war. Aus dieser wurde das Quecksilber durch Zinnsolution reducirt, und, da es als Pulver niederfiel, nachher durch Decantation der Flüssigkeit und Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu einer Quecksilberkugel vereinigt, welche 0,812 Grm. wog und 59,09 in dem Salze angiebt.

C. 0,662 Grm. des mit Wasser angefeuchteten Salzes lieferten, nach dem anhaltenden Glühen beim Zutritt der Luft in einem Platintiegel über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, 0,082 reines Eisenoxyd, das nicht vom Magnete gezogen wurde und sich vollständig in Salzsäure auflöste. Dasselbe entspricht 0,0568 oder 8,58 Proc. Eisen. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist daher folgende:

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Eisen	8,58	1	8,10
Quecksilber	59,09	2	60,45
Cyan	23,74	6	23,64
Ammoniak	5,19	1	5,13
Wasser	3,40	1	2,68
	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

Demnach würde das Salz aus gleichen Atomen Cyaneisen - Quecksilber, Ammoniak und Wasser bestehen. Eine Zusammensetzung, die der folgenden Formel entspricht: $(\text{FeCy} + 2\text{HgCy}) + \text{NH}^3 + \text{H} = 4,187$.

Die Quantität des Wassers reicht daher gerade hin, um $\frac{1}{3}$ des Doppelcyanmetalls in ein cyanwasserstoffsaurer Salz, oder um das Ammoniak in Ammoniumoxyd umzuändern. Dieser Körper ist in sofern bemerkenswerth, als er ein Quecksilberdoppelcyanid enthält, welches für sich nicht dargestellt werden kann. Vielleicht beruht das Be-

stehen dieser Verbindung auf dem geringen Wassergehalt derselben, der nicht hinreicht, um die in ihr enthaltenen Metalle vollständig zu oxydiren.

Cyaneisen-Talcium-Ammoniak und Wasser.

Schon vor längerer Zeit hatte ich die Bemerkung gemacht, daß Baryterde- und Talkerde-Salze, welche mit Cyaneisen-Kalium versetzt sind, durch Ammoniak als weisse unauflösliche Verbindungen gefällt werden. Als ich die beschriebenen Tripelverbindungen auffand, vermuthete ich daher, daß jene Fällungen eine analoge Zusammensetzung haben könnten. Eine nähere Untersuchung derselben zeigte aber, daß sie mit den von Mosander erhaltenen Tripelverbindungen identisch sind. Da indessen die Talkerde eine so vorherrschende Neigung besitzt, mit Ammoniaksalzen Tripelsalze zu bilden, so habe ich den Versuch auch mit Talkerde wiederholt, und eine Verbindung von Cyaneisen-Talcium-Ammoniak und Wasser dargestellt, welche sich durch ihre chemische Zusammensetzung wesentlich von den bisher betrachteten Salzen unterscheidet. Man erhält dieselbe, wenn man die Auflösung eines Talkerde-Salzes mit so viel Salmiak versetzt, daß Ammoniak, im großen Ueberschuss hinzugefügt, keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und wenn man diese stark ammoniakalische Auflösung mit Cyaneisen-Kalium versetzt. Der Niederschlag pflegt erst nach einigen Stunden zu entstehen, oder erscheint sogleich, wenn man die Auflösung kocht, als ein schweres weisses Pulver, das sich sehr leicht zu Boden setzt. Beim Kochen der Auflösung läuft man nicht Gefahr das Salz zu verunreinigen, indem die ammoniakalische Talkerde-Auflösung dadurch keine Fällung erleidet, und das Salz eine Temperatur von 100° sehr gut erträgt.

Nach dem Trocknen bildet der Körper ein weisses stäubendes Pulver, das sich etwas sandig zwischen den Fingern anfühlen läßt.

Im Wasser ist der Körper etwas auflöslich. 178 Th. kochendes Wasser lösen 1 Th. desselben auf. Bei 0° werden 260 Th. erfordert. Die Auflösung besitzt einen widerlich salzigen Geschmack und gelbliche Farbe.

In einer Glasröhre erhitzt, giebt der Körper Cyanammoniak, Cyan und etwas Wasser aus, indem er ein schwarzes Pulver hinterläßt, das selbst bei dem stärksten Glühen noch einen Antheil Cyan zurückhält. Ich habe vergeblich versucht aus diesem Pulver das Talcium durch Kalium zu reduciren.

A. Zur Ermittlung des Ammoniakgehaltes wurden 1,212 Grm. des bei 100° C. in einem entwässerten Luftstrom getrockneten Salzes mit Kali behandelt. Der erhaltene Salmiak betrug 0,357 Grm., welche 0,1143 Grm. oder 9,43 Proc. Ammoniak entsprechen.

B. 1,842 Grm. lieferten, in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft geglüht, 0,898 eines hellgelben Pulvers, das nicht vom Magnete gezogen wurde. Um das in demselben enthaltene Kali als Hydrat zu erhalten, wurde das Pulver mit Wasser befeuchtet und darauf wieder geglüht. Es zeigte sich indessen keine Gewichtszunahme.

C. 0,438 Grm. dieser geglühten Masse wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei sich weder eine merkliche Effervescenz noch ein Rückstand zeigte. Die Auflösung wurde so viel als möglich, ohne die Trockenheit zu erreichen, verdampft, mit einer frisch bereiteten Auflösung von Platinchlorid in Alkohol versetzt, und der gebildete Niederschlag mit Alkohol ausgesüßt. Er betrug 0,279 Grm. und entspricht 0,0432 oder 4,81 Proc. Kalium.

D. Um den Gehalt an Eisen zu ermitteln, wurden 1,313 Grm. geglüht. Die rückständige Masse betrug 0,64. Diese wurden in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure völlig aufgelöst und durch Ammoniak gefällt. Das erhaltene Eisenoxyd wog nach dem Glühen

und nach Abzug der Filterasche 0,331, welches 0,229 oder 17,44 Proc. Eisen entspricht.

E. Die sub Lit. *D* erhaltenen 0,64 Grm. enthielten demnach 0,0919 Grm. Kalihydrat und 0,331 Grm. Eisenoxyd, welche, von 0,64 Grm. abgezogen, 0,217 Grm. für die Talkerde übrig lassen. Diese entspricht daher 0,129 oder 9,82 Proc. Talcium.

F. Die Auflösung in *D*, von der das Eisen abgeschieden war, wurde zu einem kleineren Volumen verdampft, und lieferte, durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt, 0,36 phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. Beim abermaligen Verrauchen wurden noch 0,262 und durch ein drittes noch 0,074, also im Ganzen 0,697 dieses Salzes erhalten. Die rückständige Auflösung enthielt nur noch Spuren von Talkerde. 0,602 Grm. dieses Niederschlags wogen nach dem Glühen noch 0,505 Grm. Die gesammte Menge der phosphorsauren Talkerde beträgt demnach 0,5846 Grm. Diese entsprechen aber 0,1313 oder 10,00 Proc. Talcium, wenn man 36,67 Proc. Talkerde in dem Salze annimmt. Im Mittel dieser beiden Versuche also 9,91 Proc.

Nimmt man an, daß die bisher ermittelten Bestandtheile als Cyanmetalle in der Verbindung enthalten sind — eine Annahme, die sich aus dem Verhalten des Salzes gegen Säuren und Alkalien, und aus der in derselben enthaltenen Menge des Eisens vollkommen rechtfertigt — so würde die Zusammensetzung desselben folgende seyn:

		Cyangehalt.
Eisen	17,44	16,92
Magnesium	9,91	20,61
Ammoniak	9,43	14,51
Kalium	4,81	3,23
Cyan	55,27	
Wasser	3,14	
	<hr/>	
	100,00.	

Der Cyangehalt des Eisens, Magnesiums und Ammoniaks kommt dem Verhältniß von 8:10:7 am nächsten. Der des ersteren verhält sich aber zur Summe des der beiden letzteren wie 1:2.

Würde man den Cyangehalt des Kaliums dieser Summe noch hinzufügen, so würde kein einfaches Verhältniß zwischen diesen Gröfsen mehr stattfinden. Daraus ergibt sich, dafs das Cyaneisen nur hinreicht, um die anderen Cyanmetalle zu neutralisiren. Verbindet man mit diesem Verhalten die Beobachtung, dafs fast alle Doppelcyanüre eine geringe Quantität der zur Fällung verwandten Verbindung hartnäckig zurückhalten, so wird es mehr als wahrscheinlich, dafs der Gehalt an Cyankalium als nicht wesentlich zur Mischung dieses Salzes gehörig betrachtet werden mufs.

Die Zusammensetzung des folgenden Salzes spricht ebenfalls für diese Annahme. Berechnet man demzufolge die Atomenzahlen, so erhält man folgende Formel für diese Verbindung:

$7(\text{Fe Cy} + 2\text{Mg Cy}) + 5(\text{Fe Cy} + 2\text{NH}^3 \text{ Cy}) + 6\text{H} = 20983$,
welche nachstehender Zusammensetzung entsprechen würde:

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Eisen	18,86	12	19,39
Magnesium	10,72	14	10,57
Ammoniak	10,75	10	10,22
Cyan	56,27	72	56,61
Wasser	3,40	6	3,21
	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

Cyaneisen - Calcium - Ammoniak und Wasser in einem anderen Verhältnisse der Bestandtheile.

Die Bereitung dieses Körpers ist dieselbe, wie die des eben beschriebenen, nur dafs statt des Cyaneisen-Kaliums Cyaneisen-Calcium angewendet wurde. Er unterscheidet sich schon durch seine äufsere Beschaffenheit

wesentlich von dem vorhergehenden. Während jener eine blendend weiße Farbe besitzt, zeigt dieser einen lebhaften Stich in das Pfirsichblüthrothe. Außerdem ist er nicht so locker, specifisch leicht und stäubend, wie der vorher beschriebene.

A. Aus 0,902 wurden 0,39 Salmiak erhalten. Da aber bei dem Abrauchen einige Flocken Asche in die Auflösung gefallen waren, so wurden 0,378 des erhaltenen Salzes geglüht, und hinterließen einen Rückstand von 0,06, welcher fast vollständig aus Chlorkalium bestand. Demnach beträgt die Menge des Ammoniaks 10,86 Procent.

B. 1,226 Grm. lieferten nach dem Glühen 0,514 eines völlig in Chlorwasserstoffsäure auflöslichen gelbbraunen Rückstandes. Aus der stark sauren Auflösung wurden durch Ammoniak 0,306 reines Eisenoxyd gefällt, welches 17,30 Proc. Eisen entspricht.

C. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und Glühen des Niederschlags wurde 0,033 Kalk erhalten.

D. Zieht man das Eisenoxyd und den Kalkgehalt $= 0,339$ von dem Rückstande in *B* $= 0,514$ ab, so erhält man für die Talkerde 0,175.

E. Um die Talkerde direct zu bestimmen, wurde die Auflösung verbraucht, bis zur völligen Verjagung des Salmiaks geglüht, und dann das Chlorcalcium in schwefelsaure Talkerde verwandelt. Da aber bei diesem Versuche ein kleiner Verlust durch Verspritzen der Masse stattgefunden hatte, so wurden nur 0,344 schwefelsaure Talkerde erhalten, welche 0,1169 Talkerde entsprechen. Beim Auflösen dieses Salzes in verdünntem Alkohol wurden noch 0,009 Grm. Gyps erhalten, welche 0,0037 Kalk entsprechen. Berechnet man den Kalkgehalt für 0,175, so ergibt eine Menge von 0,0055. Diese von dem Talkerdegehalt abgezogen und der Talkerde hinzugefügt, ergeben für die erstere 0,1695, und für die letztere 0,0385. Nach diesem Versuche wären also 8,47 Proc. Talcium

und 2,25 Calcium in dem Körper enthalten, und die Zusammensetzung in 100 wurde folgende:

Eisen	17,30	16,82
Magnesium	8,47	17,64
Ammoniak	10,84	16,67
Calcium	2,25	2,90
Cyan	54,03	
Wasser	7,11	
	<hr/>	<hr/>
	100,00.	

Betrachtet man auch hier den Gehalt an Cyancalcium als unwesentlich, so würde der Cyangehalt der beiden basischen Metalle ungefähr gleich, die Summe desselben aber doppelt so groß seyn, als der Cyangehalt des Eisens. Dieses Verhältniss und die berechneten Atomenzahlen ergeben für diesen Körper die Formel:

Der folgenden berechneten Zusammensetzung in 100 Theilen entspricht:

	Gefunden.	Atomenzahl.	Berechnet.
Eisen	18,24	2	18,70
Magnesium	8,93	2	8,73
Ammoniak	11,43	2	11,82
Cyan	53,91	12	54,55
Wasser	7,49	2	6,20
	<hr/>		<hr/>
	100,00		100,0.

Diese beiden letzteren Verbindungen reihen sich den von Mosander entdeckten Tripelcyanüren an, und lassen sich, wie diese, unter die generelle Formel

zusammenfassen.

Göttingen, den 14. Februar 1834.