dass es zur Zeit kein Bedürfniss sei, die typischen oder auch die empirischen Formeln statt der bisherigen in die Mineralogie einzuführen.

XVI.

Ueber Hatchettsbraun und über ein Trinatriumkaliumferrocyanür.

Von

Franz Reindel.

Von der allgemein geltenden Anschauung ausgehend, das mit überschüssiger Kupferlösung gefällte Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy , benutzte ich dasselbe zur Darstellung von mehreren Pfunden prachtvoller Krystalle von vermeintlichem Natriumferrocyanür. Nach mehr als einjährigem Aufbewahren konnte ich an den Krystallen nichts von der in Gerhardt's Lehrb. der org. Chemie Bd. 1, 374 angegebenen leichten Verwitterbarkeit bemerken und das machte mich einigermaassen bedenklich. Ich sah mich veranlasst mehrere Wasserbestimmungen und eine Prüfung auf Kali vorzunehmen. Diese letztere führte ich auf eine Weise aus, welche ich für die beste hielt, die aber vollkommen geeignet war, das etwa vorhandene Kali *nicht* zu finden. Ich fällte nämlich das Ferrocyanür mit überschüssigem Chlorkupfer, filtrirte, schlug das Kupfer mit HS nieder, dampfte ein und suchte das Kali mit Platinchlorid. Ich habe mich überzeugt, dass mit Zuhilfenahme des Mikroskops auch die geringsten Spuren von Kali erkannt werden können durch das äusserst charakteristische Aussehen des KCl.PtCl_2 *); im vorliegenden Falle war kein Kalium zugegen. Die Formel $\text{Na}_4\text{Cfy}, 24\text{H}_2\text{O}$ erfordert 40,16 p.C. Wasser, mein Natriumferrocyanür dagegen lieferte folgende Ergebnisse:

*) Die Krystalle sind wirklich Oktaëder und nicht, wie ich vor einiger Zeit angegeben, hexagonale Doppelpyramiden.

I. Ueber Schwefelsäure.

1) 1,5924 Subst. wog nach 25 Stdn.	1,2759		
" 43 "	1,1129		
" 85 "	1,0209	} Verlust 0,5715	
" 100 "	1,0209		= 35,90 p.C.
2) 0,918 Subst. wog nach 25 Stdn.	0,726		
" 45 "	0,6261		
" 75 "	0,588	} Verlust 0,330	
" 100 "	0,588		= 35,94 p.C.

II. Getrocknet bei 110°.

- 1) 0,7528 verlor 0,271 = 36,23 p.C.
- 2) 0,5955 verlor 0,216 = 36,28 p.C.

Dieses abweichende Verhalten veranlasste mich, durch die Annahme, das Natriumferrocyanür krystallisire mit verschiedenen Quantitäten Wasser, mein chemisches Gewissen zu beruhigen.

Aus dem Berlinerblau, $\text{K} \left\{ \text{Cfy}, \text{Fe}_2 \right\}$, suchte ich nun durch Behandlung mit Aetznatron das Salz $\text{Na}_3 \left\{ \text{Cfy}, \text{K} \right\}$ zu erhalten.

Dieser Körper konnte leicht gewonnen werden in schönen Krystallen, welche vollständig mit denen des oben erwähnten Natriumferrocyanürs übereinstimmten und zwar nicht bloss im äusseren Aussehen, sondern auch im procentischen Wassergehalt. In 100 Stunden verloren die Krystalle über Schwefelsäure 36,03 und 36,05, durch Trocknen bei 110° 36,51 und 36,40 p.C. Wasser. Ich muss gestehen, dass ich durch diese Thatsachen im ersten Momente nicht gerade angenehm überrascht wurde. Ein bedeutender Kaligehalt konnte dadurch nachgewiesen werden, dass die Verbindung geglüht, der Rückstand mit etwas heissem Wasser ausgezogen, filtrirt, und dann mit Platinchlorid versetzt wurde. Bei der oben angegebenen Methode mit überschüssigem Chlorkupfer ergab sich wieder kein Kali. Dieser Umstand führte mich endlich auf die rechte Bahn; das wirklich vorhandene Kali konnte nur dadurch scheinbar verloren gegangen sein, dass es in den Atomencomplex des Hatchettsbraun eintrat. Zur Erledigung dieser Frage behandelte ich 0,418 von dreimal umkrystallisirtem Kalium-

ferrocyanür mit 0,337 von chemisch reinem Kupferchlorid ($K_4Cfy6HO : 4CuCl_2HO = 0,418 : 0,337$) einige Stunden in gelinder Wärme und untersuchte den andern Tag das Filtrat. Dieses enthielt Kupfer und zwar *so viel*, dass es 0,13 $K_4Cfy6HO$ völlig zersetzte. Nun wurden auf dieselbe Weise 0,5 $K_4Cfy6HO$ und 0,302 $CuCl_2HO$ mit einander in Berührung gebracht ($K_4Cfy6HO : 3CuCl_2HO = 0,5 : 0,302$) und das Resultat war, dass weder von Blutlaugensalz noch von Kupferchlorid eine Spur gefunden werden konnte. Das Hatchettsbraun ist also, auch wenn es mit einem Ueberschuss von Kupferlösung gefällt worden ist, nicht Cu_4Cfy , sondern $\left. \begin{smallmatrix} Cu_3 \\ K \end{smallmatrix} \right\} Cfy$. Um dessen

Wassergehalt zu bestimmen, wurde es mehrere Wochen mit heissem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Nach 14 Tagen ergab sich im Mittel 26,7 p.C. Aq. nach 4 Wochen 24,21 und nach 2 Monaten 24,17 p.C. Wasser, Die Formel:

welche ich für das Hatchettsbraun aufstelle, erfordert 23,78 p.C. Wasser. Beim Trocknen muss eine über 110° gehende Temperatur unbedingt vermieden werden, weil bei 130—140° theilweise Zersetzung eintritt.

Dass ich bei meinen bisherigen Bestimmungen des Cyan-gehalts von Ferrocyanüren befriedigende Resultate erhalten konnte, trotzdem ich immer der Ansicht war, das Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy , erklärt sich einfach aus der Ursache, dass Cu_4Cfy und $\left. \begin{smallmatrix} Cu_3 \\ K \end{smallmatrix} \right\} Cfy$ in ihren Aequivalenten 338,8 und 346,3 sehr wenig verschieden sind. Bei Anwendung von 0,1 bis 0,15 Substanz betrug der Berechnungsfehler nur $\frac{1}{3}$ p.C. Es war mir jetzt neuerdings interessant, mit reinem $K_4Cfy6HO$ (das eine Wassermenge von 12,71 statt 12,77 ergab) einige Cyanbestimmungen vorzunehmen:

0,1412 $K_4Cfy6HO$ ergaben 0,1162 Hatchettsbraun

0,1483 „ „ 0,1210 „

Berechnet man diese Zahlen auf $\left. \begin{smallmatrix} K \\ Cu_3 \end{smallmatrix} \right\} Cfy$, so ergeben

sich 36,93 und 36,75 p.C. Cyan; das K_4Cfy_6HO verlangt davon 36,89. Vor 14 Jahren, als ich zum ersten Male das Kali in Ferrocyanüren bestimmen musste, wählte ich zwei Wege, nämlich die Fällung mit Kupferchlorid und die Zerstörung mit salpetersaurem Ammoniak. Im ersteren Falle erhielt ich, ohne mir davon Rechenschaft geben zu können, immer zu *wenig* Kali. — Sehr gespannt bin ich auf das Verhalten des reinen Natriumferrocyanürs zu Kupferlösungen und zu Eisenchlorid.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden:

- 1) durch Behandlung von $\left. \begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix} \right\} Cfy$ mit NaO;
- 2) durch Behandlung von Hatchettsbraun mit NaO oder NaS;
- 3) durch Behandlung von Trizinkkaliumferrocyanür mit NaO;
- 4) durch Behandlung von Na_3Cfy mit Kali und Milchwasser oder Weingeist.

Die Identität dieser durch so verschiedene Darstellungsarten gewonnenen Producte habe ich unzweifelhaft nachgewiesen:

- a) durch Wasser- und Cyanbestimmungen;
- b) durch die Krystallisation unterm Mikroskop. Wohl wenige Körper möchten schöner und leichter als $\left. \begin{matrix} K \\ Na_3 \end{matrix} \right\} Cfy$ krystallisiren;

c) durch das Verhalten zu Weingeist. Löst man das auf irgend eine Weise gebildete Trinatriumkaliumferrocyanür in heissem Wasser auf und setzt Weingeist zu, so scheidet sich im ersten Augenblick eine ölartige Schichte aus, welche sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter und löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer hatten 0,565 nach 4 Tagen 0,0005 am Gewichte verloren; in flachen Uherschalen wird schon nach 48 Stunden der

ganze Wassergehalt, im Betrage von 36,07 p.C., von Schwefelsäure aufgenommen. Die Cyananalysen entzifferten:

$$0,2142 \text{ Substanz} = 0,1545 \frac{\text{K}}{\text{Cu}_3} \left\{ \text{Cfy} = 31,13 \text{ Cyan oder } 42,30 \text{ Ferrocyen.} \right.$$

$$0,163 \text{ Substanz} = 0,1175 \frac{\text{K}}{\text{Cu}_3} \left\{ \text{Cfy} = 30,91 \text{ Cyan oder } 42,00 \text{ Ferrocyen.} \right.$$

Die Formel $\frac{\text{K}}{\text{Na}_3} \left\{ \text{Cfy} 18\text{HO} \right.$ erfordert:

36,00 Wasser,

31,20 Cyan.

In folgenden Ferrocyantüren ist bemerkenswerth das Steigen der Krystallwasserquantitäten mit zunehmendem Natriumgehalte:

$$\frac{\text{K}_3}{\text{Na}_2} \left\{ \text{Cfy} . 7\text{HO} ; \right.$$

$$\frac{\text{K}_2}{\text{Na}_2} \left\{ \text{Cfy} . 16\text{HO} ; \right.$$

$$\frac{\text{K}}{\text{Na}_3} \left\{ \text{Cfy} . 18\text{HO} ; \right.$$

$$\text{Na}_4 \text{Cfy} . 24\text{HO} .$$

Notizen.

1) K_3Cfy und BaO, NO_5 . Löst man 1 Aeq. rothes Blutlaugensalz und 3 Aeq. von salpetersaurem Baryt in möglichst wenig heissem Wasser auf und lässt krystallisiren, so scheidet sich nur salpetersaurer Baryt ab.

2) K_3Cfy und MgO, NO_5 . Diese zwei Körper zersetzen einander auf krystallochemischem Wege mit grösster Leichtigkeit. Es scheidet sich Salpeter ab; beim Verdunsten oder Eindampfen bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Kruste, welche trotz aller Mühe nicht krystallisirt werden konnte. Unterm Mikroskop zeigt die verdunstete

Lösung kleine Körnchen. Der Körper ist jedenfalls $\frac{\text{K}}{\text{Mg}_2} \left\{ \text{Cfy} ; \right.$

er zeigt nämlich nach 4maliger Auflösung und Abscheidung noch entschiedenen Kaliumgehalt. Dieser kann, wie in allen

kaliumhaltenden Ferrocyanverbindungen dadurch auch einfach nachgewiesen werden, dass man Weinsäurelösung auf ein Objectglas bringt, und in dieselbe ein kleines Körnchen der Verbindung wirft. Es zeigen sich sogleich die Weinsteinkrystalle.

3) K_3Cfy und NH_3 . Die Angabe von Monthiers*), dass bei der Behandlung von K_3Cfy mit Ammoniak Stickstoffgas entwickelt werde, kann ich bestätigen. Ich brachte 54 Grm. K_3Cfy in fester Form in einen Kolben, füllte denselben mit Aetzammoniak und verband diesen durch eine Gasleitungsröhre mit einem Messcylinder. Es waren gebildet:

nach 50 Stunden : 122 C.C. Stickgas

„ 100 „ : 155 „ „

„ 14 Tagen : 460 „ „

Es stimmt diess so ziemlich mit der Theorie. Ob dabei $\left. \begin{matrix} K_3 \\ NH_4 \end{matrix} \right\} Cfy$ oder mehrere Ferrocyanüre entstehen muss ich erst noch näher prüfen.

4) K_3Cfy und KO . Auf gleiche Weise wie K_3Cfy und NH_3 behandelt ergab sich nach vielen Tagen keine Spur von Gasentwicklung. Da es mir einmal gelang aus Cu_3Cfy und KO,HO , beim Erhitzen in einer Proberöhre so viel Sauerstoff zu entwickeln, dass ich einen glimmenden Span entflammen konnte, so erschien mir Auftreten von O nicht unmöglich. Aber auch im Sonnenlichte wurde kein Sauerstoff erhalten. Nach längerer Zeit konnte Bildung von K_4Cfy beobachtet werden; dieses verdankt seine Entstehung höchst wahrscheinlich einer theilweisen Zersetzung des K_3Cfy ; es scheidet sich wenigstens Eisenoxyd ab. Das Eisen des Kaliumferrocyanids wird also wohl das Reductionsmittel abgegeben haben. In offenen Gefässen ist der Gehalt der Atmosphäre an organischen Materien und Ammoniak nicht ohne Einfluss.

5) Na_3Cfy und NH_3 . Behandelt man diese beiden Stoffe ohne Reductionsmittel, so scheidet sich zunächst ein Ferrocyanür aus, welches kein NH_3 enthält. Die Mutterlauge gibt unterm Mikroskope sehr schöne Quadratoktaëder; diese werden wohl $4NH_4Cfy$ sein.

*) Jahresber. 1847/48, p. 479; dies. Journ. 41, 118.