Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber die Eisencyanverbindungen;

von *K. A. Hofmann*.

(In Gemeinschaft mit *H. Arnoldi* und *H. Hiendlmaier*.)

[Vierte Mittheilung.]

(Eingelaufen am 23. October 1906.)

Als Hauptresultat der bisherigen Arbeiten¹⁾ auf diesem Gebiete mag der Nachweis gelten, dass alle blauen Eisencyanide als Ursache ihrer Farbe mindestens zwei verschiedenwerthige Eisenatome im selben Molekül enthalten. Warum die Anwesenheit von zwei verschiedenen Oxydationsstufen eines Elementes im Molekül hier und auch in vielen anderen Fällen charakteristisch farbgebend wirken kann, lässt sich wohl dahin deuten, dass den als Valenzen wirkenden Elektronen in Folge der Möglichkeit einer Verschiebung von einem zum anderen Atom desselben Elementes eine die Lichtabsorption bedingende oscillatorische Beweglichkeit verliehen wird. Hierauf des Näheren einzugehen wird Gegenstand späterer Mittheilung sein.

Wenn nun auf Grund solcher Vorstellungen zugegeben wird, dass in den als Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure

¹⁾ Diese Annalen **337**, 1; **340**, 267; **342**, 364.

erkannten blauen Cyaniden unter der Einwirkung des Lichtes ein Wechsel der Valenz im Sinne der Gleichung

vorübergehend eintritt, so entspricht doch nach meinen Untersuchungen der Ausgangs- und Ruhepunkt solcher Oscillationen der Configuration $\overset{\text{II}}{[\text{FeCy}_6]}\overset{\text{III}}{\text{FeK}}$.

Für diese Ansicht sollen in der folgenden Mittheilung aus den Reductionsvorgängen gemischter Lösungen von Ferricyanalkalium und Ferrisalz nähere Begründungen erbracht werden.

Ausserdem schien es geboten, der bisher kaum berührten Frage nach der Existenz von Eisencyanür und Eisencyanid experimentell näher zu treten, um so mehr, als hierüber in der Literatur nur wenige und zum Theil sehr widersprechende Angaben zu finden sind.

Für Eisencyanid allerdings liegt der Sachverhalt insofern einfach, als nach Fresenius²⁾ und Haidlen durch Einwirkung von Cyankalium auf gelöste Ferrisalze nur Eisenhydroxyd entsteht und demnach Ferricyanid, falls es vorübergehend entstehen sollte, vollkommen hydrolysirbar ist.

Ueber Eisencyanür jedoch sind positive Angaben gemacht worden, die es begreiflich erscheinen lassen, dass in anorganischen und analytischen Lehrbüchern mit der Existenz dieses einfachsten Gliedes der Eisencyanverbindungen gerechnet wird.

Zur Darstellung von Eisencyanür fällten Fresenius³⁾ und Städeler⁴⁾ Ferrosulfatlösungen mit Cyankalium in wechselnden Verhältnissen, erhielten aber stets kaliumhaltige Niederschläge von der annähernden Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CN})_5\text{K}$, die sich an der Luft bläuten.

Auch nach unseren Versuchen gelingt es nicht, auf diesem Wege Eisencyanür zu fassen, selbst dann nicht, wenn man, um

²⁾ Diese Annalen **43**, 133.

³⁾ Diese Annalen **106**, 210.

⁴⁾ Diese Annalen **151**, 1.

die Betheiligung von Alkali auszuschliessen, zu Mischungen von Ferrosalzlösung mit Blausäure schwache Basen wie Ammoniak, Hydroxylamin oder Pyridin fügt. Alle diese Niederschläge gehen nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch neutrale Oxydationsmittel wie Luftsauerstoff oder Hydroperoxyd in tiefblaues Ferriferrocyanid, $\text{FeCy}_6^{\text{II}}\text{FeH}^{\text{III}}$ + Wasser, über, worin der Wasserstoff in Folge seines sauren Charakters noch Basen binden kann. Wäre das primäre Fällungsproduct das gesuchte Eisencyanür, FeCy_2 , so müsste daraus durch nachträgliche Oxydation mit neutralen Mitteln ein *basisches* Cyanid entstehen.

Das schliessliche Auftreten der Säure $\text{FeCy}_6^{\text{II}}\text{FeH}^{\text{III}}$ oder ihrer Salze lässt schliessen, dass sich das im ersten Reaktionsmomente bildende Eisencyanür sehr schnell polymerisirt und dann Blausäure oder Cyansalz anlagert nach dem Schema $\text{FeCy}_2 \cdot \text{FeCy}_2 \cdot 2 \text{CyH}$, woraus durch Umlagerung (Coordination) und Oxydation ein Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs, $\text{FeCy}_6^{\text{III}}\text{FeH}$, hervorgeht.

Berzelius⁵⁾ glaubte durch Erhitzen von Ferrocyanammonium und Posselt⁶⁾ durch Zersetzen von Ferrocyanwasserstoff bei Luftabschluss Eisencyanür erhalten zu haben.

Nach unseren Erfahrungen sind so auf trockenem Wege einheitliche Producte überhaupt nicht zu gewinnen und aus wässrigen Lösungen entstehen nur Complexe vom Typus des Ferrocyanwasserstoffs.

So liefert Ferrocyanwasserstoff beim Erhitzen in wässriger Lösung auf 100° unter Luftabschluss eine krystalline Substanz von der Formel $\text{FeCy}_6\text{FeH}_2$ + Wasser, die durch Oxydation mit neutralem Hydroperoxyd ein Blau $\text{FeCy}_6^{\text{III}}\text{FeH}$ + Wasser giebt.

Aus Ferrocyanammonlösung fällt in der Hitze ein leicht oxydirbarer Niederschlag, der schliesslich einem Ferriammon-

⁵⁾ Schweigger's Journ. Chem. Phys. **30**, 28.

⁶⁾ Diese Annalen **42**, 166.

salze des Ferrocyanwasserstoffs, $\text{FeCy}_6\text{FeNH}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$, entspricht und mit dem sogenannten ammoniakalischen Blau von Monthiers⁷⁾ übereinstimmt.

Geht die Zersetzung von Ferrocyanwasserstoff oder seiner Salze in mineralsaurer Lösung vor sich, so entstehen ganz unlösliche, schwer oxydierbare, farblose oder blass grünliche, würfelig krystalline Producte vom Typus des Rückstandes der Blausäurebereitung, $\text{FeCy}_6\text{FeK}_2$, die durch schliessliche Oxydation Williamson's Violet, $(\overset{\text{II}}{\text{FeCy}_6}\overset{\text{III}}{\text{FeK}})_2$, oder dessen ammoniumhaltiges Analogon, $(\overset{\text{II}}{\text{FeCy}_6}\overset{\text{III}}{\text{FeNH}_4})_2$, liefern. Hierbei kann eigenthümlicher Weise Kalium oder Ammonium nicht durch Natrium ersetzt werden, denn aus Ferrocyanatrium und Salzsäure in der Hitze resultirt schliesslich die Verbindung $(\overset{\text{II}}{\text{FeCy}_6}\overset{\text{III}}{\text{FeNH}_4})_2$, wobei das Ammonium aus gespaltener Blausäure stammt.

Auch in Gegenwart von Oxalsäure führt der Zerfall von Ferrocyanatrium zu einem hellgrünen Product, $(\text{FeCy}_6\text{FeK}_2)_n$, das wahrscheinlich mit dem Rückstande der Blausäurebereitung identisch ist.

Nach Robiquet⁸⁾ soll die Reduction von Berlinerblau durch Schwefelwasserstoff oder fein vertheiltes Eisen das Eisencyanür liefern. Wir fanden, dass die drei Sorten⁹⁾ von löslichem Blau, $\overset{\text{II}}{\text{FeCy}_6}\overset{\text{III}}{\text{FeMe}}$, bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff in eine Leukoverbindung $\text{FeCy}_6\text{FeHMe}$ übergehen. Auch unter dem von uns beobachteten reducirenden Einflusse von Ammoniumoxalatlösung im Sonnenlichte entstanden solche Leukokörper, ohne dass auch nur eine Andeutung für die Bildung von Eisencyanür, FeCy_2 , bemerkt werden konnte.

Aus all' diesen Resultaten muss für das von der Theorie geforderte primäre Eisencyanür, FeCy_2 , eine eminente Fähig-

⁷⁾ Monthiers, Berzelius Jahresbericht **27**, 172; siehe Seite 70.

⁸⁾ Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. 1893, III, 364.

⁹⁾ Diese Annalen **342**, 364.

keit zur Polymerisation und zur Bildung von theilweise (vergl. Williamson's Violett) enorm beständigen Complexen gefolgert werden.

Auf Grund der folgenden Thatsachen lässt sich dann noch weiter schliessen, dass das hypothetische einfache Eisencyanür in Wasser löslich ist und durch Säuren, auch durch Essigsäure, leicht in Ferrosalz und Cyanwasserstoff gespalten wird.

Reine fünfprocentige, wässrige Blausäure fällt nämlich aus der nur schwach sauren Ferrosulfat- oder Ferrochloridlösung, wie auch aus einer, dreiprocentige freie Essigsäure enthaltenden Ferroacetatlösung keinen Niederschlag, zeigt auch sonst keine sichtbare Einwirkung. Entweder handelt es sich hier um einen Uebersättigungszustand oder um eine Verhinderung durch die Mineralsäure resp. Essigsäure. Erstere Annahme trifft nicht zu, denn die Beifügung des mit Hülfe von Alkali gefällten vermeintlichen Eisencyanürs bewirkt keine vermehrte Ausscheidung. Wohl aber ist die Anwesenheit von Säure, d. h. von Wasserstoffionen, Schuld an dem Ausbleiben der Reaction, da man durch Einlegen von Magnesitstückchen bald das Eintreten einer allmählich fortschreitenden Fällung herbeiführen kann. Das so oder durch Zusatz von Alkali abgeschiedene vermeintliche Eisencyanür ist aber in weit stärkeren Säureconcentrationen als den hier in Frage kommenden unlöslich und unzersetzbar, müsste sich also unter den hier gegebenen Bedingungen bilden und ausscheiden können, wenn ihm nicht eine lösliche und durch Säuren zersetzbare erste Reactionsphase vorausginge. Diese kann aber nach den einfachen stöchiometrischen Grundsätzen nur das Eisencyanür, FeCy_2 , sein, dessen primäres Auftreten ja auch aus der Zusammensetzung der schliesslich fassbaren vorhin erwähnten Fällungen zu schliessen ist.

*Reduction gleichmolekularer gemischter Lösungen von Ferri-
cyankalium und Ferriammoniumalaun durch Wasserstoffsupper-
oxyd und durch Hydroxylamin.*

Schon früher¹⁰⁾ wurden qualitative Versuche mitgetheilt, die den Nachweis bezweckten, dass die blauen Eisencyanide sich vom Ferro-, nicht vom Ferricyanwasserstoff ableiten, dass also das intraradicale, im Complex befindliche Eisen in der niederen, das extraradicale Eisen in der höheren Oxydationsstufe sich befinde. Zunächst liess sich beweisen, dass in den blauen Verbindungen mindestens zwei Eisenatome in jedem Molekül enthalten sind und dass von diesen Eisenatomen eines der Ferro- und eines der Ferristufe entsprechen muss, da durch Alkali bei Ausschluss von Oxydations- oder Reductionsprozessen immer neben Eisenhydroxyd Ferrocyankalium in proportionaler Menge auftritt. Dass die höhere Oxydationsstufe dem durch Cyan complex gebundenen intraradicalen Eisen und die niedere dem ziemlich locker aussenstehenden Eisenatom zukomme, ist nicht anzunehmen, weil sonst Wasserstoffsupperoxyd das letztere oxydiren könnte, was nicht der Fall ist.

Die Thatsache, dass die blauen Eisencyanide auch nach Behandlung mit überschüssigem Wasserstoffsupperoxyd neben Ferri- noch Ferroeisen enthalten, führt also zu der Annahme, dass aussen Ferrieisen und im Complex Ferroeisen sitzt. Damit im Einklang steht die Bildung blauer Eisencyanide aus Ferricyankalium und Ferrichlorid oder Eisenalaun auf Zusatz von Hydroperoxyd, das wohl Ferricyankalium, nicht aber Ferrichlorid oder Eisenalaun reducirt.

Hier war noch der exacte Nachweis zu erbringen, dass auf diesem Wege der wichtigste und einfachste Repräsentant der blauen Eisencyanide, nämlich das aus Ferrocyankalium (ein Mol.) und Ferrisalz (ein Mol.) oder aus Ferricyankalium (ein Mol.) und Ferrosalz (ein Mol.) gleichermassen entstehende

¹⁰⁾ Diese Annalen **337**, 29.

lösliche Berlinerblau¹¹⁾, $\text{FeCy}_6\text{FeK} + \text{Wasser}$, oder seine Wasserstoffverbindung, $\text{FeCy}_6\text{FeH} + \text{Wasser}$, erhalten werden kann.

Wir mischten gleiche Volumina $\frac{1}{10}$ n-Ferricyankalium- und $\frac{1}{10}$ n-Ferriammoniumalaunlösung und fällten aus der braunen Flüssigkeit durch allmählichen Zusatz von Hydroperoxyd einen blauen Niederschlag. Dieser wurde in üblicher¹²⁾ Weise gereinigt und analysirt.

0,2800 g gaben 0,1426 g Eisenoxyd.

0,2079 g „ 50 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.

0,2119 g „ 0,1775 CO₂ und 0,0423 H₂O.

0,2395 g „ 0,1993 CO₂ „ 0,0525 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{Fe}_2\text{C}_6\text{N}_6\text{H} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		
Fe	35,67	35,63	—
N	26,75	25,81	—
C	22,93	22,84	22,70
H	1,91	2,22	2,43

Bis auf die geringfügige Differenz im Wassergehalte, die aber bei solch schwer zu trocknenden Substanzen ohne Belang ist, stimmt dieses Blau vollkommen überein mit dem aus löslichem Berliner Blau nach Entziehen von Alkali durch verdünnte Säure entstehenden Producte¹³⁾. Auch qualitativ liess sich nicht die geringste Verschiedenheit erkennen, so dass an der Identität beider und der Anwesenheit des Ferrocyancomplexes im löslichen Blau nicht mehr gezweifelt werden kann.

Mit dem löslichen Berlinerblau aus Ferrocyankalium (ein Mol.) und Ferrisalz (ein Mol.) ist identisch das lösliche Turnbull's Blau aus Ferricyankalium (ein Mol.) und Ferrosalz (ein Mol.). Diese von H. Skraup gemachte und von uns¹⁴⁾ bestätigte Annahme liess sich nun in folgender Weise controlliren.

¹¹⁾ Diese Annalen **337**, 4.

¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ Diese Annalen **340**, 272.

¹⁴⁾ Diese Annalen **337**, 6.

Wäre, wie man früher glaubte, das Turnbull's Blau ein Ferrosalz des Ferricyanwasserstoffs und das Berlinerblau ein Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs, so müssten aus einem äquimolekularen Gemisch von Ferricyankalium und Ferrisalz durch ein Reductionsmittel, das die beiden gelösten Stoffe angreift, Gemische von Turnbull's Blau und Berlinerblau entstehen.

Wir fanden aber, dass dieses letztere allein in reiner Form auftritt, wenn das beide Componenten reducirende Hydroxylamin auf die Ferricyan-Ferrisalzlösung wirkt.

8 g Ferricyankalium und 12 g Ferriammoniumalaun in 500 ccm Wasser gelöst wurden mit einer durch Kalilauge genau neutralisirten Lösung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abfiltriren liessen wir den blaugrünen Niederschlag in Wasser längere Zeit mit Luft in Berührung, um eine völlig gleichmässige Oxydationsstufe zu erzielen, fällten dann mit verdünnter Chlorkaliumlösung und reinigten durch Waschen mit 70-procentigem Spiritus.

0,2907 g gaben 0,1370 Eisenoxyd und 0,0790 Kaliumsulfat.

0,1347 g „ 0,1018 CO₂ und 0,0245 H₂O.

0,1501 g „ 0,1145 CO₂ „ 0,0281 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	Fe ₃ C ₆ N ₆ K + 2H ₂ O		
Fe	32,57	32,97	—
K	11,41	12,20	—
C	20,98	20,61	20,80
H	1,16	2,08	2,09

In Wasser löst sich dieses Präparat mit schön leuchtend blauer Farbe, desgleichen in gesättigter Oxalsäure. Vierprocentiges Ammoniak zersetzt in wenigen Secunden zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanammonium, Ammoniumoxalat wirkt ziemlich langsam ausflockend. Diese völlige Uebereinstimmung mit gewöhnlichem löslichem Blau gestattet den Schluss, dass auch unter diesen Bedingungen *keine* Anzeichen dafür gefunden werden konnten, dass ein als Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure aufzufassendes, vom gewöhnlichen Berlinerblau verschiedenes, Turnbull's Blau existirt.

Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf Mischungen von Ferrochlorid und Blausäure in wässriger Lösung.

Zu diesen Versuchen wurden verwendet: eine fast neutrale Ferrochloridlösung mit 14 g Eisen pro Liter, eine 12-procentige reine, wässrige Blausäure und einprocentiges Ammoniakwasser.

Stets liess man das Ammoniak tropfenweise unter Umrühren zu der Mischung von Blausäure und Ferrosalz hinzutreten. Der nach acht Tagen auf einem Filter gesammelte Niederschlag oxydirte sich an der Luft zu rasch, als dass er in der ursprünglichen Oxydationsstufe hätte gefasst werden können und wurde deshalb vollkommen einheitlich oxydirt durch mehrtägiges Behandeln mit überschüssigem neutralem, einprocentigem Hydroperoxyd, dann abermals abfiltrirt, mit zweiprocentigem Salmiakwasser und schliesslich mit 70-procentigem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

- I. Molekularverhältniss: $1 \text{ Fe} - 3 \text{ HCN} - 1 \text{ NH}_3$.
Atomverhältniss nach der Analyse: $1 \text{ Fe} : 3,1 \text{ N} : 3,2 \text{ C} : 5,2 \text{ H}$.
- II. Molekularverhältniss: $1 \text{ Fe} - 3 \text{ HCN} - 2 \text{ NH}_3$.
Atomverhältniss nach der Analyse: $1 \text{ Fe} : 3,3 \text{ N} : 3,1 \text{ C} : 4,2 \text{ H}$.
- III. Molekularverhältniss: $1 \text{ Fe} - 6 \text{ HCN} - 2 \text{ NH}_3$.
Atomverhältniss nach der Analyse: $1 \text{ Fe} : 3 \text{ N} : 2,9 \text{ C} : 4,4 \text{ H}$.
- IV. Molekularverhältniss: $1 \text{ Fe} - 6 \text{ HCN} - 4 \text{ NH}_3$.
Atomverhältniss nach der Analyse: $1 \text{ Fe} : 3,8 \text{ N} : 3 \text{ C} : 5 \text{ H}$.

In diesem Falle IV stimmen die analytischen Werthe befriedigend auf die Formel:

0,1026 g	gaben	0,0512 Eisenoxyd.
0,1432 g	„	0,0712 Eisenoxyd.
0,1746 g	„	53,6 ccm Stickgas bei 21° und 723 mm Druck.
0,1561 g	„	47,8 ccm Stickgas „ 21° „ 723 mm Druck.
0,1568 g	„	0,1339 CO ₂ und 0,0446 H ₂ O.
0,1666 g	„	0,1414 CO ₂ „ 0,0464 H ₂ O.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{Fe}_3\text{C}_6\text{N}_6\text{NH}_4 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$		
Fe	35,70	34,91	34,78
N	31,31	33,20	33,12
C	23,00	23,28	23,14
H	2,24	3,09	3,16

Im Falle III ergibt sich die Formel:

0,0961 g	gaben	0,0508	Eisenoxyd.
0,0915 g	„	0,0477	Eisenoxyd.
0,1137 g	„	28,9 ccm	Stickgas bei 21° und 720 mm Druck.
0,1350 g	„	0,1145	CO ₂ und 0,0357 H ₂ O.
0,2024 g	„	0,1719	CO ₂ „ 0,0529 H ₂ O.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{Fe}_3\text{C}_6\text{N}_6\text{H} + 2 \text{ H}_2\text{O}$		
Fe	36,72	36,97	36,46
N	27,54	27,37	—
C	23,61	23,13	23,16
H	1,64	2,93	2,90

V. Molekularverhältniss: 1 Fe — 6 HCN — 6 NH₃, fast alles gelöst unter Bildung von Ferrocyanammonium.

Die unter I mit IV erhaltenen vacuumtrocknen Präparate sind blaue Pulver, die sich in reinem Wasser nicht lösen, wohl aber in gesättigter, wässriger Oxalsäure; vierprocentiges Ammoniak zersetzt binnen vier Minuten bei 15° unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd und Lösung von Ferrocyanammonium.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die durch Fällung von Ferrochlorid mit Cyanammonium entstehenden Niederschläge keinesfalls Eisencyanür vorstellen, denn solches könnte nach dem Abfiltriren und nachfolgendem Oxydiren nur Stoffe vom Atomverhältniss Fe:C = 1:2 geben, während wir stets Fe:C = 1:3 fanden. Vielmehr muss man aus den Analysenformeln der nach dem Abfiltriren durch Oxydation erhaltenen Producte folgern, dass diese sich von der Ferrocyanwasserstoffsäure durch theilweisen Ersatz der Wasserstoffatome gegen Eisen und Ammoniak ableiten. Das im ersten Momente der

Reaction entstehende lösliche und leichtveränderliche Eisencyanür polymerisirt sich und nimmt noch Blausäure oder Cyanammonium auf nach dem Schema

woraus durch Umlagerung und Oxydation die Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs $\overset{\text{II}}{\text{FeCy}}_6\overset{\text{III}}{\text{FeH}}$ und $\overset{\text{II}}{\text{FeCy}}_6\overset{\text{III}}{\text{FeNH}}_4$ hervorgehen. Steigt das Verhältniss Ammoniak:Eisen auf 6, Versuch V, dann tritt das Eisencyanür mit vier Mol. Cyanammonium zu Ferrocyanammonium, $\text{FeCy}_6(\text{NH}_4)_4$, zusammen.

Ob in diesen Fällen der Complexbildung der Ionenzustand der addirbaren Moleküle (HCy resp. H_4NCy) von Bedeutung ist, erscheint sehr zweifelhaft, da Blausäure nur ganz minimal dissociirt sein kann, sich aber doch anlagert. Cyanammonium enthält eine deutlich ausgeprägte Base, lässt aber keinen nennenswerthen Unterschied hinsichtlich der Addirbarkeit wahrnehmen. Pyridin verhält sich bei der hier untersuchten Reaction dem Ammoniak analog.

Verwendet man das sehr schwach basische Hydroxylamin an Stelle von Ammoniak als Fällungsmittel für die Ferrosalz-Blausäuremischung, so entstehen gleichfalls vollkommen ähnliche Producte.

Zu diesen Versuchen wurde $1/13$ n-Ferrochloridlösung allmählich unter Umrühren zu Mischungen von $1/2$ n-Cyankalium- und $1/2$ n-Hydroxylaminchlorhydratlösungen gefügt. Qualitativ liessen die unter zahlreichen Variationen der Mengenverhältnisse erzielten Producte keine beachtenswerthen Verschiedenheiten erkennen: nach der Oxydation blaue Pulver, wasserunlöslich, oxalsäurelöslich, durch Ammoniakwasser schnell zersetzt zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanammonium. Quantitativ untersucht wurden zwei Präparate.

I. Molekularverhältniss: 1 Fe — 2 KCN — 6 HCINH_2OH .

Atomverhältniss nach der Analyse: 1 Fe : 2,9 N : 2,7 C : 5,3 H.

II. Molekularverhältniss: 1 Fe — 3 KCN — 6 HCINH_2OH .

Atomverhältniss nach der Analyse: 1 Fe : 2,8 N : 2,7 C : 4,2 H.

Also auch in diesem Falle, wo eine sehr schwache Base anwesend war, erreichten die nach dem Abfiltriren und nachfolgenden Oxydiren gewonnenen Producte nahezu die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{H} + \text{Wasser}$, woraus zu schliessen ist, dass unabhängig von der die Fällung der Blausäure-Ferrosalzmischung bewirkenden Base das hypothetische Eisencyanür sich polymerisirt und durch Bindung von Blausäure zum Ferrocyancomplex ergänzt.

Zersetzung von Ferrocyanwasserstoff und seiner Salze in heisser wässriger Lösung.

Wie schon früher¹⁵⁾ mitgetheilt wurde, entsteht bei längerem Erhitzen von Ferrocyanwasserstoff in wässriger Lösung unter Luftabschluss ein grünlichgelbes Krystallpulver, dessen Analyse auf die Formel $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{H}_2$ führt.

Neuerdings stellten wir das zugehörige Blau dar durch vollständige Oxydation mit einprocentig salzsaurem, verdünntem Hydroperoxyd. Das im Vacuum über Phosphorpentoxyd völlig getrocknete Präparat entsprach der Zusammensetzung

0,1677 g gaben 0,0881 Eisenoxyd.

0,1682 g „ 0,0887 Eisenoxyd.

0,1530 g „ 0,1342 CO_2 und 0,0408 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$		
Fe	36,72	36,75	36,89
C	23,61	23,92	—
H	1,64	2,98	—

In Wasser, Oxalsäure und Ammoniumoxalatlösung ist dieses Blau ganz unlöslich und erscheint in suspendirter Form bei durchfallendem Lichte grünlichschwarz, zeigt also Aehnlichkeit mit Williamson'schem Violett, ohne jedoch dessen ausgeprägten violettrothen Schimmer oder dessen Widerstandsfähigkeit gegen Ammoniak zu besitzen.

¹⁵⁾ Diese Annalen **337**, 25.

Williamson's Violett¹⁶⁾ und sein ammoniumhaltiges Analogon entstehen nach dem Erhitzen von Ferrocyanalz in mineral-saurer Lösung durch schliessliche Oxydation der in würfel-ähnlichen Krystallen ausfallenden, blassgrünlichen Leukoverbindungen $(\text{FeCy}_6\text{FeMe}_2)_2$.

Die Bildung des hierher gehörigen Ammoniumvioletts, $(\text{FeCy}_6\text{FeNH}_4)_2$, neben Nitroprussidsalz aus Ferro- oder Ferri-cyankalium in heisser, wässriger Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat wurde schon an anderem Orte¹⁷⁾ beschrieben. Hier ist nur noch zu ergänzen, dass aus Ferrocyanammonium und heisser, verdünnter Schwefelsäure durch nachträgliche Oxydation mit Hydroperoxyd ebenfalls das Ammoniumviolett entsteht.

Ein natriumhaltiges Violett konnte nicht dargestellt werden, da aus Ferrocyanatrium durch Kochen mit überschüssiger fünfprocentiger Salzsäure und Oxydation der Fällung mittelst Hydroperoxyd gleichfalls nur das Ammoniumviolett zu Stande kam, indem das Ammoniak aus der bekannten Spaltung von Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure stammte. Die analytisch bestimmten Verhältnisszahlen sind:

die Reactionen gleichen vollkommen denen, die Williamson's Violett giebt. Offenbar eignet sich das Natrium nicht zum Eintritt in das Violettmolekül oder eine derartige Verbindung ist im Gegensatz zum Kalium und Ammoniumsalz in Wasser und Säuren löslich.

Durch Zersetzung von Ferrocyankaliumlösung mit überschüssiger Oxalsäure in der Hitze entsteht derselbe grünlich-weiße, krystallinische Körper wie bei Anwendung von Mineralsäuren. Eine Beimengung von Ferrooxalat lässt sich durch kurzes Behandeln mit angesäuertem, verdünntem Hydroperoxyd

¹⁶⁾ Diese Annalen **337**, 21.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2204 (1906).

entfernen, ohne dass hierbei das Cyanür mehr als oberflächlich oxydirt wird.

0,1588 g gaben 0,0727 Eisenoxyd und 0,0782 Kaliumsulfat.

0,1962 g „ 0,1517 CO₂ und 0,0065 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	Fe ₂ C ₆ N ₆ K ₂	
Fe	32,27	32,03
K	22,63	22,11
C	20,81	21,09
H	0,0	0,37

Hieraus wie aus dem directen Vergleiche folgt die Identität dieses Präparates mit dem längst bekannten Rückstande von der Blausäurebereitung¹⁸⁾.

Nach alledem kann durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoff oder seinen Salzen in wässriger Lösung niemals Eisencyanür selbst, sondern immer nur sein complexpolymeres Fe₂Cy₆H₂ erhalten werden.

Versuche, durch trocknes Erhitzen auch nur annähernd einheitliche Präparate zu gewinnen, schlugen, wie zu erwarten stand, fehl.

Reduction der wasserlöslichen Eisencyansalze FeCy₆^{III}FeMe
durch Schwefelwasserstoff oder durch Ammoniumoxalat im
Sonnenlichte.

Nach Robiquet¹⁹⁾ soll bei der Reduction von Berlinerblau durch Schwefelwasserstoff das Ferrocyanid entstehen.

Wir fanden, dass die löslichen blauen Verbindungen der allgemeinen Formel FeCy₆FeMe + Wasser in Lösung durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und weissem, fein suspendirtem Pulver reducirt werden, wobei sich insofern ein Unterschied zeigt, als das gegen Ammoniak verhältnissmässig beständige Blau²⁰⁾ (gewonnen aus 1 FeCy₆K₄, 1 FeSO₄^{II},

¹⁸⁾ Diese Annalen **337**, 21.

¹⁹⁾ Dammer, Handbuch III, 364 (1893).

²⁰⁾ Diese Annalen **340**, 269.

in saurer Lösung durch Oxydation) durch Schwefelwasserstoff viel langsamer entfärbt wird als die anderen Formen. Das in Wasser unlösliche Williamson'sche Violett wird auch nach tagelangem Zuleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Suspension nicht merklich angegriffen.

Die durch Zusatz von zweiprocentigem Chlorkalium zum Absitzen gebrachten weissen Reactionsproducte bläuten sich beim Abfiltriren und Auswaschen nach Art typischer Leukoverbindungen. Indem nämlich durch Schwefelwasserstoff das extraradicale Eisen in die Ferroform übergeht, ist die farbgebende Ursache: das Vorhandensein von Ferro- und Ferrieisen im selben Molekül beseitigt. Durch nachfolgende Einwirkung von Luftsauerstoff wird das extraradicale Eisen wieder oxydirt und damit die blaue Farbe hergestellt.

Nach vollständiger Oxydation mit neutralem zweiprocentigem Hydroperoxyd erwiesen sich die tiefblauen Producte verschiedener Herkunft als identisch: in Wasser mit blauer Durchsicht und emailleblauem Reflexe löslich, desgleichen in gesättigter Oxalsäure; durch vierprocentiges Ammoniak binnen drei Minuten zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanammonium zersetzlich. Danach und nach dem Verhalten gegen Ammoniumoxalat gleichen diese Stoffe dem später²¹⁾ zu beschreibenden Blau von Montthiers, $\text{FeCy}_6\text{FeNH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Dass die von uns als verschieden erkannten Sorten von löslichem Blau $\text{FeCy}_6\text{FeMe} + \text{Wasser}$ nach Reduction und Oxydation schliesslich identisch werden, ist leicht zu verstehen, da die Ursache²²⁾ der Verschiedenheit in den löslichen blauen Verbindungen, nämlich die Art, wie das extraradicale Ferrieisen in das Molekül kam, durch Bildung des gleichen Reductionsproductes $\text{FeCy}_6\text{FeHMe}$ beseitigt wurde. Von einer quantitativen Untersuchung dieser Präparate mussten wir Abstand nehmen, da sie durch beigemengten Schwefel verunreinigt waren.

²¹⁾ Seite 70.

²²⁾ Diese Annalen **340**, 269; **342**, 365.

Dagegen erwies sich Ammoniumoxalat als ein im Sonnenlichte wirkendes Reductionsmittel, das nach schliesslicher Oxydation keine Beimengung hinterlassen konnte, weil Ferroxalat in Ferrioxalatlösung leicht löslich ist.

Zunächst werden alle Sorten von löslichem Blau, allerdings verschieden schnell, durch Ammoniumoxalat als blaue Niederschläge ausgeflockt, die dann im directen Sonnenlichte allmählich heller und schliesslich gelblichweiss werden. Nach dem Auswaschen mit Ammoniumoxalatlösung, Oxydiren mit Hydroperoxyd und Trocknen im Vacuum über Phosphorperoxyd stimmten diese Präparate im Verhalten gegen Wasser, Oxalsäure, Ammoniak mit den aus der Reduction durch Schwefelwasserstoff erhaltenen überein, waren also unter sich identisch und glichen vollkommen dem später zu beschreibenden Blau von Monthiers:

Da aber die Einwirkung von Ammoniumoxalat auf die kaliumhaltigen Blausorten einen theilweisen Ersatz von Kalium durch Ammonium bewirkt und dadurch die analytischen Ergebnisse getrübt werden, mussten wir uns damit begnügen, das völlig einheitlich zu gewinnende Blau von Monthiers genauer zu untersuchen. Wurde dieses durch Reduction mit Ammoniumoxalat und nachfolgende Oxydation unverändert wieder zurückgehalten, dann war entscheidend nachgewiesen, dass aus löslichem Blau weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Ammoniumoxalat das Eisencyanür entsteht, dass vielmehr die Reduction ohne Aenderung des Ferrocyancomplexes nur das extraradicale Eisenatom betrifft.

In der That wurde Monthier's Blau nach Reduction mit Ammoniumoxalat, Auswaschen und nachträglichem Oxydiren wieder unverändert zurückgebildet.

0,1020 g gaben 0,0545 Eisenoxyd.

0,0867 g „ 0,0740 CO₂ und 0,0270 H₂O.

0,4402 g, mit Natronlauge erhitzt, gaben 13,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{Fe}_2\text{C}_6\text{N}_6\text{NH}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$	
Fe	36,84	37,42
C	23,68	23,28
H	1,97	3,46
NH ₃	5,60	5,37

Hierdurch, wie durch den directen Vergleich der qualitativen Reactionen wurde die Identität dieses Präparates mit der Ausgangssubstanz erwiesen. Wäre nun das Reductionsproduct Eisencyanür, FeCy_2 , so könnte hieraus durch nachfolgende Oxydation in neutraler Flüssigkeit nur ein Oxycyanid, aber niemals ein Blau der obigen Zusammensetzung entstehen.

Das ammoniakalische Berlinerblau von Monthiers.

Dieses Blau von der unwahrscheinlichen Zusammensetzung

beschrieb Monthiers²³⁾ als blauviolettes, in weinsaurem Ammonium unlösliches Pulver, das auch bei 160° kein Ammoniak abgibt. Es entsteht durch Oxydation des weissen, aus ammoniakalischer Lösung von Ferrochlorid und Ferrocyankalium gefällten Niederschlages an der Luft und Entfernung des gleichzeitig gebildeten Eisenhydroxydes durch Digestion mit weinsaurem Ammonium.

Wir erhielten auf folgendem Wege ein einheitliches Präparat:

95 g Ferrocyankalium, 50¹/₂ g Salmiak und 100 ccm concentrirtes Ammoniak wurden in 1,5 Liter Wasser gelöst, filtrirt und hierzu eine gleichfalls filtrirte Lösung von 10 g Blumen- draht in 150 ccm 20-procentiger Salzsäure allmählich unter Umrühren gefügt, wobei schliesslich Ammoniak im Ueberschusse blieb. Die abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene grünliche Fällung färbte sich beim Behandeln mit überschüssigem, reinem, zweiprocentigem, säurefreiem Hydroperoxyd intensiv emailleblau. Zur Entfernung von eventuell beigemengtem Eisenhydroxyd

²³⁾ Berzelius Jahresbericht **27**, 172.

wurde mit verdünnter Lösung von neutralem Ammoniumtartrat extrahirt, das Blau durch Zusatz von Salmiak zum Absitzen gebracht und durch wiederholtes Waschen mit zweiprocentiger Salmiaklösung und schliesslich mit 70-procentigem Alkohol gereinigt. Nach langem Trocknen im Vacuum über Phosphor-pentoxyd entsprach die Zusammensetzung der Formel:

0,2303 g	gaben	0,1214 Eisenoxyd	und	0,0034 Kaliumsulfat.
0,2157 g	„	0,1136 Eisenoxyd.		
0,1451 g	„	41,8 ccm Stickgas bei 14°	und	726 mm Druck.
0,1585 g	„	45,8 ccm Stickgas	„ 15° „	726 mm Druck.
0,1982 g	„	0,1684 CO ₂	und	0,0510 H ₂ O.
0,2264 g	„	0,1916 CO ₂	„	0,0542 H ₂ O.
0,2075 g	„	beim Destilliren mit Lauge	0,01224 Ammoniak.	

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{Fe}_2\text{C}_6\text{N}_6\text{NH}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$		
Fe	36,84	36,86	36,85
N	32,24	32,35	32,30
C	23,68	23,17	23,08
H	1,97	2,82	2,65
NH ₃	5,6	5,89	—

Unter dem Mikroskop erscheint dies Präparat als tiefblaues, feinblättriges Pulver. Wasser löst mit blauer Farbe und emailleblauem Reflex, desgleichen Oxalsäure. Ammoniumoxalat wirkt auf die wässrige Lösung sogleich ausflockend. Vierprocentiges Ammoniakwasser zersetzt die Lösung langsam, binnen fünf bis sieben Minuten. Ammoniumtartrat löst nicht.

Demnach unterscheidet sich dieses Blau nicht nur durch seinen Ammoniumgehalt von dem aus Ferrocyankalium (ein Mol.) und Ferrisalz (ein Mol.) entstandenen löslichen²⁴⁾ Berlinerblau und dem damit isomeren grünstichigen, in Oxalsäure unlöslichen Blau²⁵⁾ aus Ferrocyankalium (ein Mol.) und Ferrosalz (ein Mol.) durch nachträgliche neutrale Oxydation — sondern auch durch Farbe, Löslichkeitsverhältnisse und Beständigkeit.

²⁴⁾ Diese Annalen **337**, 4.

²⁵⁾ Diese Annalen **342**, 367.

Mit dem aus saurem Gemisch von Ferrocyankalium (ein Mol.) und Ferrosalz (ein Mol.), schliesslich erhältlichen Blau²⁶⁾ stimmt aber das soeben beschriebene ammoniakalische Blau so nahe überein, dass für beide analoge Structur angenommen werden darf, also auf Grund früherer Erörterungen²⁷⁾ wahrscheinlich die Doppelformel $(\text{FeCy}_6\overset{\text{III}}{\text{FeMe}})_2 + \text{Wasser}$.

Die für die praktische Verwendung der blauen und violetten Eisencyanide wichtigen Unterschiede in Farbe und chemischem Verhalten rühren nach den vorhergehenden Mittheilungen daher, dass das zur Färbung erforderliche Ferrieisen auf verschiedenen Wegen zur Bindung an Ferrocyan (FeCy_6) gelangen kann und demnach wohl auch verschiedene Stellungen in den Molekülen $\overset{\text{II}}{\text{FeCy}_6}\overset{\text{III}}{\text{FeMe}}$ einnimmt. Anhaltspunkte zur annähernden Configurationsbestimmung sind loc. cit. gegeben worden, wenn auch zwingende Schlüsse auf die specielle Anordnung der Bindungen nicht möglich sind.

²⁶⁾ Diese Annalen **340**, 269.

²⁷⁾ Diese Annalen **340**, 274.