XI.

Ueber einige Ferrocyanid- und Ferrocyanür-Verbindungen.

Von

Franz Reindel in Kempten.

Behufs Herstellung der Verbindung $\left. \begin{smallmatrix} \text{Na}_3 \\ \text{K} \end{smallmatrix} \right\} \text{Cfy}$ hatte ich grössere Quantitäten von Na_3Cfy nothwendig. Um das Chlor, welches selbst bei Anwendung von Eis oder Kältemischungen zu einer theilweisen Zersetzung des Natriumferrocyanütrs führt, zu vermeiden, stellte ich mir die Aufgabe Na_3Cfy entweder aus K_3Cfy oder aus irgend einem unlöslichen Salze R_3Cfy auf dem Wege der doppelten Umsetzung zu erhalten. Ich verfolgte vorerst die zuletzt angedeutete Versuchsrichtung und wählte zum Ausgangspunkte Cu_3Cfy , welches ich durch Fällung mit einem sehr grossen Ueberschusse an CuO, SO_3 erhalten hatte. Das einzig Unangenehme bei dieser Darstellungsart besteht in dem langwierigen Auswaschen des leicht krystallisirenden Kaliumkupfersulfats. Es ist jedoch dadurch zu helfen, dass man das Cu_3Cfy von den Krystallen abschlämmt und dann für sich aussüsst.

Nachdem Cu_3Cfy dargestellt war, suchte ich den Typus R_3 festzuhalten. Ich schäme mich durchaus nicht, einzugestehen, dass ich diess durch Behandlung mit einer „nicht hinreichenden Menge“ von RS zu erreichen suchte, und einigermaassen überrascht war, als dabei unter Ausscheidung von S der Typus R_1 resultirte. Die Zersetzung fand unter allen Umständen in folgender Weise statt:

Man wird bei Betrachtung dieser Gleichung sagen, das hätte sich voraussehen lassen. Ich will diess zugeben, muss aber doch bemerken, dass es bis jetzt Niemanden eingefallen ist, auf entsprechende, so nahe liegende Weise Doppelferrocyanüre zu gewinnen. Es war nun klar, dass z. B. $\left. \begin{smallmatrix} \text{K}_3 \\ \text{NH}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cfy}$

44 Reindel: Einige Ferrocyanid- und Ferrocyanür-Verbindungen.

oder $\text{K}_3\left\{\text{Cfy}\right\}_{\text{Na}}$ aus Schwefelammonium oder Schwefelnatrium und K_3Cfy , oder auch dadurch erhalten werden mussten, dass man K_3Cfy mit der nöthigen Menge von Ammoniak oder Aetznatron versetzte, und dann HS einleitete:

Handelt es sich nicht um rasche Darstellung des Ammoniumtrikaliumferrocyanürs, so ist auch der HS überflüssig, weil NH_3 ganz allein das K_3Cfy im Laufe von mehreren Wochen in $\text{K}_3\left\{\text{Cfy}\right\}_{\text{NH}_4}$ überführt. — Das $\text{K}_3\left\{\text{Cfy}\right\}_{\text{Na}}$ lässt sich sogar mit NaO, CO_2 (statt des Aetznatrons) und HS erhalten; es entsteht dabei zunächst $\text{NaO}, 2\text{CO}_2$. Mikroskopisch ist $\text{K}_3\left\{\text{Cfy}\right\}_{\text{Na}}$ von K_4Cfy dadurch verschieden, dass jenes immer in solchen quadratischen Tafeln krystallisirt, deren kurze Seitenkanten abgestumpft sind, was ich bei diesem noch nicht beobachtet habe.

Alle meine Versuche, eine praktisch ausführbare Methode zur Herstellung von Na_3Cfy zu finden, scheiterten nicht blos mit Cu_3Cfy , sondern auch mit anderen Ferrocyaniden. Theoretisch lässt sich die Aufgabe dadurch lösen, dass man Ag_3Cfy mit NaCl oder NaBr oder NaJ zersetzt. Das Letztere ist um so merkwürdiger, als andere Ferrocyanide die Jodmetalle auch in der Kälte schon zersetzen. So giebt:

Die Wirkungen des Jods auf Ferrocyanüre, von denen Preuss*) erzählt, habe ich dabei nicht entdecken können; auch Gerdy hat schon nachgewiesen, dass K_4Cfy durch Jod keine Veränderung erleidet.

Nun versuchte ich K_3Cfy in Na_3Cfy auf krystallochemischem Wege überzuführen. Ich löste 16 Loth Kalium-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 29, 323; Gerhardt's organ. Chemie 1, 372.

ferrocyanid und $12\frac{1}{2}$ Loth Natronsalpeter miteinander in heissem Wasser auf und liess krystallisiren. Bei der ersten Krystallisation wurden etwa 6 Loth Kalisalpeter ($= 7\frac{1}{4}$ Loth NaO, NO_5) erhalten, und die Mutterlauge gab während des Eindampfens in gelinder Wärme sehr schöne rhombische Oktaëder von dem vermeintlichen Na_3Cfy . Dieser Körper konnte durch immerwährendes Abgiessen der Flüssigkeit leicht abgesondert werden. Die schliessliche Mutterlauge ergab nur noch sehr wenig Kalisalpeter, und ausser dem bewussten Ferrocyanid mehrere Lothe Natronsalpeter. Es wurden also, trotzdem auf 1 Aeq. K_3Cfy 3 Aeq. NaO, NO_5 angewandt worden, nur 2 Aeq. K ausgeschieden, und die neue Verbindung, welche ich als *Kaliumdinatriumferrocyanid* bezeichne, besteht aus $\left. \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cfy}$. Die genaue Krystallbestimmung dieses schön rubinroth und wasserfrei krystallisirenden, in 1,8 Theilen kalten Wassers löslichen Ferrocyanids werde ich nach gefälliger Mittheilung des Herrn Prof. Pfaff später veröffentlichen.

Bei der Gewinnung von $\left. \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cfy}$ erinnerte ich mich an eine Arbeit von Schaller (Jahresber. 1864). Derselbe wollte aus K_3Cfy und $3\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ Ammoniumferrocyanid bereiten, und fand bei genauer Untersuchung, dass er nur $\left. \begin{smallmatrix} \text{K} \\ 2\text{NH}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cfy}$ erhalten hatte. Ich bin sehr gespannt, ob bei der Zersetzung des K_3Cfy mit den Leichtmetallnitraten nie mehr als 2K austreten können. So viel ist gewiss, dass $\left. \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cfy}$ durch NaO, NO_5 nicht weiter zerlegt wird. Versetzt man es dagegen mit saurem weinsauren Natron, so scheidet sich Weinstein ab. Damit war der Weg angedeutet, welcher zu Na_3Cfy führen konnte.

Bringt man K_3Cfy unter Vermeidung stärkerer Erwärmung (wobei Blausäure entwickelt würde) mit der nothwendigen Menge von saurem weinsauren Natron zusammen, so erhält man durch Abgiessen von den Weinsteinkrystallen eine Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen, freilich neben

vielem Berlinerblau, feine Nadeln von Na_3Cfy liefert. Verwandelt man durch Zusatz von etwas NaO, CO_2 das vorhandene saure weinsaure Salz in ein neutrales, so wird die Bildung von Berlinerblau fast ganz vermieden; als Rohlange zur Herstellung der Derivate des Natriumferrocyanids ist die Flüssigkeit unmittelbar zu gebrauchen.

Das Kaliumferrocyantr wird durch 4 Aeq. NaO, NO_5 vollständig zersetzt; das entstandene Na_4Cfy und das KO, NO_5 krystallisiren aber dabei so leicht miteinander, dass eine Trennung rein unmöglich ist. Durch 2 Aeq. saures weinsaures Natron wird K_4Cfy völlig zerlegt und $\left. \begin{matrix} \text{K}_2 \\ \text{Na}_2 \end{matrix} \right\} \text{Cfy}$ gebildet; diesen Körper konnte ich direct aus den entsprechenden Ferrocyanüren nicht erhalten.

XII.

Betrachtungen über die Rolle, die das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt.

Von

Dr. A. Froehde.

Auf die Thatsache, dass sich salpetrigsaures Ammoniak in der Luft findet, mag es nun aus der Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen bei den Verbrennungsvorgängen, durch Ozon, durch die Elektrizität der Luft entstanden sein oder mag es durch Massenverdunstung hervorgehen, wogegen bekanntlich Einwürfe*) gemacht worden sind, lassen sich, selbst wenn letztere Entstehung nicht richtig ist, folgende wichtige Schlüsse bauen.

Das salpetrigsaure Ammoniak besitzt sehr energische chemische Wirkungen, indem es diese einerseits durch seine Säure, anderseits durch seine Base ausübt, von denen die wichtigsten sind, dass es reducirt und oxydirt, dass es leicht Doppelsalze bildet, dass es mit anderen Salzen Zersetzungen

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 125, 21 u. f.