

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

---

312. Band.

---

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium  
der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.

---

## Ueber Eisenpentacyanverbindungen;

von *K. A. Hofmann.*

(Eingelaufen am 3. April 1900.)

---

In der Zeitschrift für anorganische Chemie<sup>1)</sup> habe ich früher eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, die meine Untersuchungen über das Nitroprussidnatrium enthielten. Dieses Salz,  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist das Ausgangsmaterial für die Eisenpentacyanverbindungen, so dass diese hier vorliegende Mittheilung dasselbe Thema behandelt, wie die früher veröffentlichten. Doch ist es mir kürzlich gelungen, das experimentelle Material sehr wesentlich zu vermehren und damit auch meine theoretischen Ansichten über dieses Gebiet, wie über die sauren Complexe im Allgemeinen, zu erweitern und zu befestigen. Diese neuen Erfahrungen, im Verein mit kurzer Wiederholung der schon bekannten, bilden den Inhalt dieser Arbeit.

Das Verständniss und die Uebersicht über die zahlreichen und zum Theil völlig neuen Stoffe wird so wesentlich erleichtert, wenn man sich auf den Standpunkt der Werner'schen Coordinationstheorie begiebt, dass ich es für besser halte, diese von vornherein bei der Formulirung zu benützen; als dass ich erst

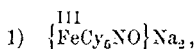
---

<sup>1)</sup> loc. cit. **11**, 32, 279; **12**, 148, 157.

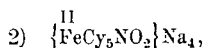
am Schlusse auf sie zurückkomme und die übrigens vollkommene Bestätigung ableite.

Nach Werner's Grundvorstellung über die Complexe gruppieren sich um das centrale Metallatom die anderen Reste, Gruppen oder Moleküle des Complexes in einer bestimmten Zahl, der Coordinationszahl. Diese ist für die sämtlichen Eisencyanverbindungen immer 6.

In dem längst bekannten Ferrocyankalium  $\text{FeCy}_6\text{K}_4$  und im Ferricyankalium  $\text{FeCy}_6\text{K}_3$  besteht der säurebildende Complex aus einem Eisenatom und sechs Cyangruppen. Eine von diesen kann man gegen die Nitrosogruppe ersetzen, wenn man mit Salpetersäure erwärmt. So entsteht das Nitroprussidnatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}\}\text{Na}_2$ . Wie man auch in diesem die *Nitrosogruppe* zur Reaction bringen mag, die entstehenden Producte enthalten ausser den fünf Cyanresten immer einen *sechsten* Bestandtheil des Complexes. Diesen werde ich in der folgenden Uebersicht der Eisenpentacyanide nach dem Vorgange Werner's durch eine Klammer  $\{ \}$  abschliessen von den ausserhalb stehenden, frei beweglichen Alkaliatomen. Das ohne Veränderung des chemischen Charakters der Verbindungen entweichende Krystallwasser wird hier nicht aufgeführt.



Nitroprussidnatrium bisher genannt, nach Werner<sup>2)</sup> nitroso-pentacyanferrisaures Natrium, vielleicht besser mit Ferripentacyannitrososodium bezeichnet. Aus ihm entsteht durch Natronlauge eine rothgelbe Ferroverbindung, indem die Nitrosogruppe durch das Ferrieisen zu Nitrit oxydirt wird, nämlich:

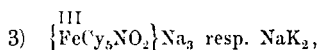


früher von mir quaternäres Nitroprussidnatrium genannt<sup>3)</sup>, nach Werner: nitritopentacyanferrosaures Natrium, vielleicht besser

<sup>2)</sup> Das heisst entsprechend dem hexanitritokobaltisauren Kalium  $\{\text{Co}(\text{NO}_2)_6\}\text{K}_3$ . Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 27.

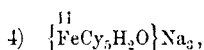
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 279.

Ferropentacyannitritnatrium. Daraus erhielt ich durch Oxydation mit Permanganat die entsprechende tief carmoisinrothe Ferriverbindung

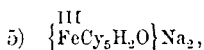


nitritopentacyanferrisaures Natrium oder Ferripentacyannitritnatrium.

Aus Substanz 1) oder 2) kann man die Stickstoffsauerstoffgruppe entfernen durch Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Aldehyd, Aceton oder mit Oxydationsmitteln wie Hypobromit, Bleidioxyd oder Wasserstoffsuperoxyd; dafür tritt Wasser in den Complex und es entsteht das gelbe Salz:

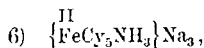


früher von mir Prussidnatrium<sup>4)</sup> genannt, nach Werner aquopentacyanferrosaures Natrium oder Ferropentacyanaquonatrium. Dieses giebt durch Oxydation mit salpetriger Säure oder mit Bromwasser die intensiv blauviolette Ferriverbindung:

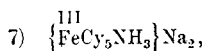


aquopentacyanferrisaures Natrium oder Ferripentacyanaquonatrium.

Aus allen den Substanzen 1) bis 5) entsteht durch Ammoniak ein gelbes Ferrosalz:



aminopentacyanferrosaures Natrium oder Ferropentacyanammoniaknatrium, von mir früher Ammoniakprussidnatrium<sup>5)</sup> genannt. Dieses wird durch salpetrige Säure oder Bromwasser und Soda oxydirt zu

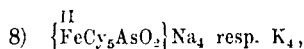


aminopentacyanferrisaures Natrium oder Ferripentacyanammoniaknatrium.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 148.

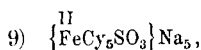
<sup>5)</sup> loc. cit. 157.

Aus 1) und 2) entsteht durch Arsenit in alkalischer Lösung die in bündelförmig vereinten, gelben Nadeln krystallisirende Ferroverbindung



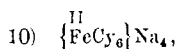
früher von mir Arsenitprussidnatrium<sup>6)</sup> genannt; besser: arse-  
nitopentacyanferrosaures Natrium resp. Kalium oder Ferropenta-  
cyanarsenitnatrium resp. Kalium.

Alle vorhergehenden Stoffe übertrifft an Beständigkeit das aus 1) mit 8) durch alkalische Natriumsulfitlösung entstehende, in hellgelben, dünnen, centriscb vereinten Nadeln krystallisirende Ferrosalz:



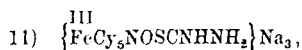
früher von mir Sulfitprussidnatrium<sup>7)</sup> genannt; besser sulfito-  
pentacyanferrosaures Natrium oder Ferropentacyansulfitnatrium.

Sämmtliche in den bisher aufgezählten Verbindungen neben dem Cyan im Complex befindliche Gruppen oder Moleküle lassen sich durch Cyan verdrängen und so entsteht mit Cyan-  
natrium das Salz



Ferrocyanatrium oder hexacyanferrosaures Natrium.

Zur Aufklärung der bekannten Nitroprussid-Schwefelalkali-  
reaction konnte ich einen wichtigen Beitrag liefern durch die Isolirung eines bei analoger Reaction entstehenden, intensiv violettroth gefärbten Thioharnstoffproductes:



dieses ist das primäre Anlagerungsproduct von Thioharnstoff an Nitroprussidnatrium und enthält eine Gruppe -NOSC(NHNH<sub>2</sub>) an das Ferrieisen gebunden, welche die Färbung bedingt.

Zur Nomenclatur bemerke ich, dass im folgenden experi-  
mentellen Theile der Kürze wegen statt Ferro- oder Ferripenta-

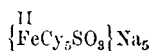
<sup>6)</sup> loc. cit. 154.

<sup>7)</sup> loc. cit. **II**, 32.

cyan die Bezeichnung Prusso- oder Prussiverbindungen gebraucht werden musste. Darunter ist also immer der aus einem Eisenatom und fünf Cyanresten gebildete Theil des Complexes zu verstehen. Die Oxydationsstufe des Eisens wird durch die Endbuchstaben o und i ausgedrückt. Es erscheint mir besonders wichtig, gleich am Anfange des Namens anzugeben, ob eine Ferro- oder Ferri-Verbindung vorliegt, denn davon hängen die auffälligsten Merkmale der betreffenden Substanzen ab. Die Prussosalze sind meistens nur gelb gefärbt und geben mit Kupfervitriol tief braunrothe, mit Eisenchlorid tief blaue Niederschläge, die sich äusserlich untereinander und von den bekannten Stoffen Hatschet's Braun und Berlinerblau nicht unterscheiden lassen. Die Prussisalze aber besitzen zumeist eine intensiv rothe bis violette Farbe und werden durch Eisenchlorid nicht, durch Kupfervitriol hellgrünlichblau gefällt.

Es ist in hohem Grade beachtenswerth, dass der Ersatz einer Cyangruppe im Ferrocyanatium gegen die heterogensten Dinge wie Nitrit, Sulfit, Ammoniak, Arsenit und Wasser das äussere Verhalten gegen Kupfer-, gegen Ferro- und Ferrisalze kaum verändert. Die Anzahl der von den Prusso- und Prussicomplexen gebundenen Metallatome hängt aber natürlich davon ab, wie viel Valenzen die betreffenden im Complex befindlichen Gruppen besitzen. Nach der Valenztheorie braucht ein Ferroatom immer zwei, ein Ferriatom immer drei Säureäquivalente zu seiner Sättigung; was sonst noch an Säureäquivalenten vorhanden ist, das äussert sich in der Anzahl der vom Complex aussen gebundenen Basenäquivalente.

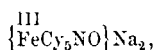
So enthält z. B. der Kern des Prussosulfitnatriums



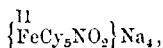
sieben Säurevalenzen, davon werden aber im Innern vom Ferroatom zwei verbraucht, deshalb wirken fünf nach aussen und sättigen fünf Natriumatome. So bewährt sich die Valenztheorie in allen hier aufgeführten Fällen so lange es sich nur darum handelt, abzuleiten, wie viele Metallatome überhaupt in dem

ganzen Molekül enthalten sein können, wenn man weiss, wieviel Säureäquivalente darinnen sind. Dass aber immer die gleiche Anzahl von Gruppen, unabhängig von deren Werthigkeit, mit dem Eisenatom zum Complex verbunden ist, darüber giebt Werner's Coordinationstheorie Aufschluss. Nach dieser sind sechs Gruppen, Reste, Atome oder Moleküle erforderlich, damit der Raum um das im Centrum eines Octaeders befindliche Eisenatom in den sechs Ecken dieser Gestalt erfüllt wird. Dann ist der Complex fertig und alles, was sonst noch gebunden werden kann, steht ausserhalb, wie in unseren Fällen die leicht beweglichen Alkaliatome.

Ueber *Ferripentacyannitrososodium*,



früher Nitroprussidnatrium genannt und das durch Alkalien daraus entstehende *Ferropentacyannitritnatrium*,



sowie über dessen Oxydationsproduct *Ferripentacyannitritnatrium*  $\{\text{FeCy}_6\text{NO}_2\}\text{Na}_3$  resp.  $\text{K}_2\text{Na}$ .

Die Constitution<sup>8)</sup> des „Nitroprussidnatriums“,



ist deswegen schwierig aufzuklären, weil man über die Werthigkeit der Nitrosogruppe im Zweifel sein kann. Sicherlich liegt eine Ferriverbindung vor; dies folgt aus der Darstellungsweise, bei der Salpetersäure verwendet wird, und durch die aus dem Blutlaugensalz primär Ferricyanwasserstoff entsteht. Auch das Verhalten gegen Kupfervitriol und Eisenchlorid beweist die *Ferriform* des im Kern sitzenden Eisenatoms.

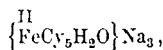
Alle mir bekannten löslichen Ferricyansalze geben mit Kupfervitriol einen hellen, grünlichbläulich oder gelb gefärbten Niederschlag, während alle löslichen Ferrocycansalze dunkelbraunrothe Cuprverbindungen liefern. Eisenchlorid färbt Ferri-

<sup>8)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 168.

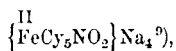
cyanide bräunlich ohne Niederschlag und fällt Ferrocyanide mit blauer Farbe.

Das Nitroprussidkupfer ist ein grünlicher, kaum löslicher Körper, das Einwirkungsproduct von Eisenchlorid auf Nitroprussidnatrium ist braun und wasserlöslich.

Um das Eisenatom sind den Forderungen der Coordinations- theorie gemäss sechs Reste oder Moleküle gelagert, deren Werthigkeit hierfür nicht in Frage kommt. Das Bestreben, den umgebenden Raum gesetzmässig zu erfüllen, bewirkt die Bildung des Complexes  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}\}$ . Dieser kann zwei Natrium- atome binden; es müssen also von den Säureäquivalenten im Innern des Complexes, wo das Eisenatom drei Säureäquivalente bindet, noch zwei vorhanden sein, die die Natriumatome binden. Diese drei + zwei Werthigkeiten entsprechen den fünf Cyan- gruppen, so dass es den Anschein hat, als sei die Nitrosogruppe nicht im Sinne der Valenztheorie thätig. Aehnlich wie im Prussoaquonatrium,



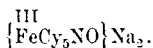
im Prussoammoniaknatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3$  und den dazu ge- hörigen Prussiverbindungen das Wasser- und das Ammoniak- molekül festgehalten werden, ohne dass man hierzu die Be- thätigung bestimmter Valenzen annehmen kann, so nimmt auch im Prussinitrososnatrium der Rest  $\text{FeCy}_5$  die Stickoxydgruppe auf, um den Complex  $\text{FeCy}_5\text{NO}$  mit der Coordinationszahl 6 vollständig zu machen. Aber das Stickoxyd hat auch hier die Neigung, sich höher zu oxydiren, und diese äussert sich augen- blicklich, wenn man Alkalilaugen zusetzt. Dann entsteht die Nitritgruppe  $\text{NO}_2$ , während das Eisen zur Ferroform reducirt wird. Das neue Salz



Ferropentacyannitritnatrium, oder kürzer Prussonitritnatrium zu nennen, ist eine Ferroverbindung; denn mit Eisenchlorid ent-

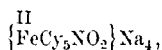
<sup>9)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 279.

steht ein dunkelblauer, mit Kupfervitriol ein röthlichbrauner Niederschlag. Säuert man aber vorher mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure an, so erhält man bei Gegenwart von Eisenchlorid eine braungelbe, klare Lösung, bei Kupfersulfat aber einen grünlichen Niederschlag. Es entsteht nämlich in der sauren Lösung sofort wieder das der Ferrireihe zugehörige Prussinitroso-natrium,



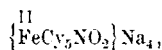
Die Leichtigkeit, mit der dieses Salz durch Alkalien zur Ferroverbindung wird, während das Stickoxyd in die Nitritgruppe übergeht, kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass Ferricyanide, wie Ferricyankalium bei alkalischer Reaction kräftige Oxydationsmittel sind und deshalb leicht zu Ferrocyaniden reducirt werden.

In saurer Lösung wirkt die im Prussonitritnatrium,



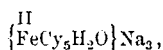
befindliche salpetrige Säure wie sonst oxydirend, indem sie das Eisen in die Ferriform überführt und dabei selber zu Stickoxyd wird.

Das Prussonitritnatrium,



enthält einen Complex, der aus einem Ferroatom, fünf Cyan- und einer Nitritgruppe gebildet wird. Weil das Eisen hier zwei Säureäquivalente bindet, so können von den sechs Werthigkeiten noch vier dazu verwendet werden, um vier Natrium-atome zu binden.

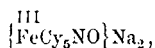
Die Nitritgruppe sitzt übrigens nicht besonders fest und tritt deshalb beim längeren Verweilen in wässriger Lösung allmählich als Natriumnitrit aus, während an ihre Stelle sich Wasser einschleibt und Prussoaquonatrium,



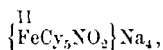


entsteht. Deshalb giebt eine wässrige Lösung nach längerem Verweilen bei gewöhnlicher Temperatur auch nach dem Ansäuern mit Ferrichlorid einen blauen, mit Kupfervitriol einen braunrothen Niederschlag.

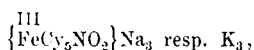
Während nach dem Vorhergehenden aus Prussinitrosonatrium,



durch Alkali allein Prussonitritnatrium,



entsteht, kann man bei Gegenwart von Permanganat die Reduction des Eisens verhindern und so ein Prussinitritsalz,



herstellen.

Zur Darstellung lässt man eine Mischung von 20 g Prussinitrosonatrium (früher Nitroprussidnatrium genannt), 10 g Kaliumpermanganat, 2,5 g Aetznatron mit 80 ccm Wasser vier Tage lang bei circa 0° unter öfterem Umschütteln stehen. Um das überschüssige Permanganat zu reduciren, setzt man alsdann unter Kühlung 30 ccm Sprit hinzu, filtrirt nach einer Stunde ab und wäscht den braunen Schlamm mit 20 procentigem Weingeist. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und durch viel Alkohol und Aether eine tiefrothe, concentrirte wässrige Lösung der neuen Substanz gefällt. Dies Verfahren wiederholt man so oft, bis auf Zusatz von Alkohol aus der wässrigen Schicht ein rothes Pulver herausfällt. Um dieses völlig zu reinigen, löst man in wenig Wasser und scheidet mit Sprit wieder aus.

So erhält man ein intensiv dunkelrothes, krystallinisches Pulver, das in Sprit und auch in Holzgeist sich nicht auflöst: ein wesentlicher Unterschied vom Nitroprussidnatrium. Krystallwasser enthält die neue Verbindung nicht und ist deswegen nach zwölfstündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zur Analyse fertig. Auch bei 100° erfolgt in sechs Stunden keine Gewichtsabnahme.

Zur Eisenalkalibestimmung wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, im Filtrat von dem durch Ammoniak gefällten Eisenhydroxyd das Gesamttalkalisulfat gewogen. Um hierin den Gehalt an Kalium und Natrium zu ermitteln, fällte ich aus der wässrigen Lösung des Glührückstandes die Schwefelsäure als Baryumsulfat.

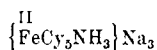
Die Stickstoff- und die Kohlenstoffbestimmung geschahen nach den Methoden der organischen Elementaranalyse.

	Berechnet für $\{\text{FeC}_5\text{NO}_2\}\text{K}_2\text{Na}$		Gefunden			
Fe	16,82	16,78	16,67	16,81	16,82	
Alkalimetall	30,33	—	31,2	31,06	30,59	
N	25,23	—	24,74	—	—	
C	18,02	—	18,38	—	—	
H	00,00	—	0,45	—	—	

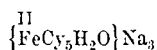
Verwendet man zur Darstellung nicht Natronlauge, sondern die entsprechende Menge Kalilauge, so kann man ein natronfreies Salz mit drei Kaliumatomen erhalten. Durch 30 procentige Essigsäure wird das Alkali nicht entzogen; denn Alkohol fällt aus einer solchen Lösung das dunkelrothe Salz wieder aus.

In Wasser löst sich das Prussinritrikaliumnatrium mit intensiv weinrother Farbe sehr leicht auf, ein Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge bewirkt zunächst keine Veränderung; erst beim Erhitzen wird die Flüssigkeit intensiv gelb. Verdünnte Salzsäure liefert eine goldgelbe Lösung, die auf Zusatz von Natronlauge ihre Farbe nicht verändert. Durch heissen Sprit erfolgt keine Veränderung; es geht auch nichts in Lösung.

Kupfervitriollösung giebt einen graugrünen Niederschlag, der auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelblichgrün wird. Eisenchlorid bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure liefert nur eine gelbliche Lösung. Dies sind Reactionen, wie sie den Ferricyanverbindungen zukommen. Durch Ammoniakwasser entsteht langsam Prussoammoniaknatrium

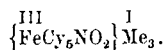


neben etwas Prussoaquonatrium

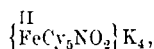


und viel Ammoniumnitrat. Hierbei geht das Ferrisalz in Ferrosalz über und die Nitritgruppe wird theilweise zu Nitrat oxydirt.

Das rothe Prussinitritkaliumnatrium enthält einen Complex, bestehend aus einem Ferriatom, fünf Cyan- und einer Nitritgruppe; demnach kann er noch drei Basenäquivalente binden:



Die Reduction zur Ferroverbindung, dem Prussonitritkalium,

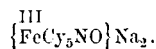


erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie die von Ferricyan-  
kalium zu Ferrocyan-  
kalium, nämlich in alkalischer Lösung.  
Z. B. geht das rothe Krystallpulver durch mehrtägiges Digeriren  
mit etwas Kalilauge und 60 procentigem Sprit schon bei gewöhn-  
licher Temperatur glatt über in gelbe Flocken, die alle Reac-  
tionen des Prussonitritkaliums

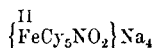
gaben.

$$\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}^{\text{II}}\text{K}_4$$

Auch durch eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure  
in 60 procentigem Sprit erfolgt Reduction, aber dann wird nicht  
das Eisen, sondern die Nitritgruppe reducirt: es entsteht Prussi-  
nitrosowasserstoff. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Soda  
gelbroth und enthält dann Prussinitroso-natrium



Besonders leicht und charakteristisch verläuft die Reduction  
mit gelben Schwefelammonium in Wasser. Setzt man dieses tropfen-  
weise zu der intensiv weinrothen Lösung des Prussinitritnatriums,  
so wird die Farbe allmählich heller, dann bräunlichgelb mit  
starker Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel. In dieser  
hellen Lösung ist dann das Reductionsproduct: Prussonitroso-  
natrium



vorhanden, das durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelammonium die bekannte intensiv violette Farbe der alkalischen Nitroprussidreaction giebt.

*Ueber das Ferropentacyanaquonatrium oder Prussoaquonatrium,*  
 $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3.$

Wie im vorhergehenden Abschnitte gezeigt wurde, geht das Prussinetrosonatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}\}\text{Na}_3$  durch Alkalien über in Prussonitritnatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$ . Dabei wird, wie auch sonst in alkalischer Lösung, das Ferricyansalz zum Ferrocyan-salz reducirt und das Stickoxyd zu Nitrit oxydirt.

Verläuft dieser Process in Gegenwart von Stoffen, die im Stande sind, die Nitritgruppe zu verändern, sei es durch Reduction zu Stickstoff oder durch Oxydation zu Nitrat, dann entsteht eine Prussoverbindung, in der mit dem Ferroatom zunächst nur fünf Cyanreste vereinigt sind. Wenn nun Werner recht hat mit der Behauptung, dass in den Complexen neben dem Centralatom (in unserem Falle Eisen) eine durch die Coordinationszahl (in unserem Falle 6) bestimmte Anzahl von Resten oder Molekülen vorhanden sein muss, dann ist zu erwarten, dass die durch die Zerstörung des Nitrits verkleinerte Prussogruppe  $\text{FeCy}_5$  nicht als solche bestehen bleibt, sondern dass sie durch Aufnahme von irgend welchen anwesenden Stoffen den erlittenen Verlust wieder ersetzt und so einen neuen Complex bildet, in dem ein Eisenatom ausser den fünf bereits vorhandenen Cyanresten noch einen sechsten Bestandtheil um sich gruppirt. In der That erhält man *unter allen Umständen* nur Verbindungen, in denen der Werner'schen Theorie entsprechend *sechs* Stoffe mit dem Eisenatom zum Complex vereinigt sind. Es fragt sich nur noch, welche von den anwesenden Substanzen in die Prussi- oder Prussogruppe eintreten. Dazu sind nun ausser dem Nitroso- oder Nitritrest geeignet: Cyan, Schwefligsäure, Arsenigsäure, Ammoniak und Wasser. Dieses gelangt allemal in den Complex, wenn der Stickoxydrest zerstört wurde durch Schwefelwasserstoff, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Hypo-

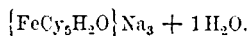
bromit, Bleidioxyd, Wasserstoffsperoxyd, Aceton, Aldehyd. Verwendet man diese Reagentien in alkalischer Lösung, dann entsteht schliesslich Ferropentacyanaquonatrium, kürzer genannt Prussoaquonatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3$ .

Mit Phenylhydrazin gelangte ich schon früher<sup>10)</sup> zu dieser Ferrocyanverbindung, nannte sie aber damals Prussidnatrium, weil mir die wichtige Rolle, die das eine Molekül Wasser spielt, noch nicht klar geworden war. Neuerdings erhielt ich die Substanz schön krystallisirt in folgender Weise:

10 g Prussinitrosonatrium (Nitroprussidnatrium) wurden mit 10 g 20 procentiger Natronlauge, 60 ccm Wasser und 5 ccm Phenylhydrazin in starker Eiskühlung vermischt. Als bald begann starke Gasentwicklung und sehr intensive Rothfärbung. Nach 12 Stunden wurde unter fortwährender Eiskühlung mit dem doppelten Volum Alkohol gefällt, der Niederschlag nochmals in Wasser gelöst und mit Sprit gefällt. Nach 24 stündigem Verweilen in der Kälte waren gelbe, doppeltbrechende Prismen entstanden mit einer Auslöschungsschiefe von 40°. Die Analyse wurde vorgenommen mit der auf porösem Thon eine Stunde lang an der Luft getrockneten aber nicht verwitterten Substanz.

	Berechnet für	Gefunden
	$\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	
Fe	14,03	14,00
Na	17,30	16,97
N	17,54	18,01
H <sub>2</sub> O	27,05	26,47
	wenn 6 Wasser entweichen	im Vacuum über Schwefel- säure eingetretener Gewichtsverlust.

Von den 7 Mol. Krystallwasser entweichen im Vacuum über Schwefelsäure sechs schon in 12 Stunden, das siebente aber nur sehr langsam. Nach 20 stündigem Trocknen in dieser Weise entsprach die Zusammensetzung der Formel:



<sup>10)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 148.

Dieses letzte Molekül Krystallwasser tritt aus beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz. Das im Complex enthaltene Wasser bleibt auch dann noch im Molekül und ist überhaupt nicht zu entfernen ohne Zerstörung des Ganzen. Bei  $150^{\circ}$  färbt sich das vorher gelbe Pulver grün.

Viel sicherer als mit Phenylhydrazin erhält man das Prussoaquonatrium aus Prussinitrosenatrium durch Zerstörung des Stickoxyds mit Hydroxylamin bei Anwesenheit von Soda.

20 g käufliches „Nitroprussidnatrium“ werden mit 10 g entwässerter Soda in 80 ccm Wasser gelöst und dann unter Eiskühlung 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser zugefügt; sogleich beginnt Gasentwicklung und die Flüssigkeit färbt sich grünstichig braun. Nach einer Stunde fällt man durch das dreifache Volum Alkohol das Prussoaquonatrium zunächst als braune, harzige Masse. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Holzgeist erhält man die Substanz als gelbes Pulver. Zu beachten ist nur, dass die Temperatur nicht über  $5^{\circ}$  ansteigt, da sonst unter Ausscheidung von Eisenoxydul und Eisenoxyd Ferrocyannatrium entsteht.

Das im Vacuum über Schwefelsäure und dann bei  $90^{\circ}$  getrocknete Präparat hat die Zusammensetzung  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3$ .

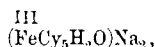
	Berechnet	Gefunden
Fe	20,51	20,56 20,24
Na	25,27	24,84 —
C	21,98	21,80 —
N	25,64	26,03 —

Trocknet man nur im Vacuum über Schwefelsäure während 48 Stunden, so bleibt noch 1 Mol. Wasser (ausser dem im Complex enthaltenen) zurück.

	Berechnet für	Gefunden
	$\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$	
Fe	19,2	19,27 19,4
Na	23,71	23,6 —
H <sub>2</sub> O	6,18	4,7 —
	wenn 1 Mol. fortgeht	bei $90^{\circ}$ eingetretene Gewichtsabnahme.

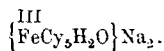
In Wasser ist das Prussoaquonatrium sehr leicht löslich mit bräunlichgelber Farbe, die beim Erhitzen rothbraun, dann grün, dann intensiv blaugrün wird. Verdünnte Salzsäure färbt sogleich grün, Natronlauge intensiv gelb, beim Erhitzen rothbraun, dann fällt Eisenoxyduloxyd nieder und es entsteht Ferrocyannatrium.

Bromwasser oxydirt zur intensiv violett gefärbten Ferri-  
verbindung,



die in dieser Arbeit noch ausführlich beschrieben werden soll. Dieselbe Substanz entsteht bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure. Die hierbei auftretende, intensiv violette Färbung der Lösung ist sehr charakteristisch und unterscheidet das Prussoaquonatrium von allen anderen Eisencyanverbindungen. Natriumnitrit in Wasser ohne Säurezusatz giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Minuten, rascher noch beim Erwärmen auf 30—40°, glatt auf Prussonitritnatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$ , das sich dann durch die mit Schwefelammonium eintretende Rothviolett färbung erkennen lässt. Gelbes Schwefelammonium färbt die braungelbe, wässrige Lösung des Prussoaquonatriums hellgelb, dann allmählich grünlich.

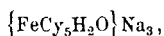
Dass unsere Pentacyanverbindung zur Ferroreihe gehört, folgt aus dem Verhalten gegen Eisenchlorid und Kupfervitriol, indem diese in wässriger Lösung einen intensiv dunkelblauen, resp. braunrothen Niederschlag geben. Zudem liefern Oxydationsmittel, wie Bromwasser oder salpetrige Säure, die entsprechende, intensiv blauviolett gefärbte Pentacyanferri-  
verbindung:



Bevor ich zu dieser übergehe, seien noch kurz die Bildungsweisen des Prussoaquonatriums mit anderen als den vorhin verwendeten Reductions- resp. Oxydationsmitteln erwähnt.

Eine Lösung von Aldehyd in Alkohol führt das quaternäre

Salz Ferropentacyannitritnatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$  <sup>11)</sup> innerhalb 48 Stunden bei 0° vollständig in Prussoaquonatrium,



über. Langsamer wirkt Aceton. Die braungelben Ausscheidungen werden in kaltem Wasser gelöst und mit Holzgeist wiederholt gefällt. Das so erhaltene gelbe Pulver hatte nach 24stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ .

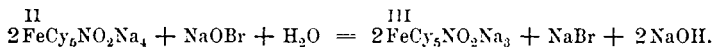
	Berechnet	Gefunden	
		für das mit Aldehyd erhaltene Präparat	für das mit Aceton
Fe	19,2	18,87	19,43
Na	23,71	24,00	23,76
H <sub>2</sub> O (1 Mol.)	6,18	6,46	6,63
N	24,05	23,50	bei 110° er- folgte Gewichts- verminderung.

Die qualitativen Reactionen, z. B. die mit Bromwasser oder Natriumnitrit und Essigsäure eintretende, intensiv blauviolette Färbung lassen keinen Zweifel, dass diese Präparate vollkommen identisch sind mit dem durch Phenylhydrazin oder Hydroxylamin erzeugten Prussoaquonatrium. Bei den bisher erwähnten Bildungs- und Darstellungsweisen dieser Verbindung wird die Stickoxydgruppe des Ausgangsmaterials  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}\}\text{Na}_2$  entweder zu Stickstoff reducirt oder von den organischen Stoffen aufgenommen. Es ist nun sehr merkwürdig, dass auch starke Oxydationsmittel, wie Hypobromit oder Wasserstoffsuperoxyd, die Stickoxydgruppe entfernen, indem sie diese zu Nitrat oxydiren; dass damit das Verbleiben der Stickstoff-Sauerstoffverbindung im Complex unmöglich wird, hat wohl dieselbe Ursache, wie die Unfähigkeit des Schwefelsäurerestes in den Ferro- oder Ferripentacyancomplex einzutreten gegenüber der Leichtigkeit, mit der die Schwefligsäuregruppe dazu befähigt ist.

<sup>11)</sup> Aus Prussinitrosonatrium = Nitroprussidnatrium und Natronlauge mit Alkohol gefällt.



Eine Lösung von 25 g krystallisirtem Aetznatron in 150 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung mit 40 g Brom versetzt; nach erfolgter Auflösung kamen 20 g Prussinetrosonatrium (Nitroprussidnatrium) in 100 ccm Wasser hinzu. Sogleich färbte sich die Flüssigkeit prächtig intensiv blutroth, indem die Ferro-nitritverbindung zur Ferrinitritverbindung oxydirt wurde nach der Gleichung:



Nach 48stündigem Stehen bei circa 0° war zwar noch immer ziemlich viel Ferripentacyannitritnatrium vorhanden (an der intensiv rothen Farbe kenntlich), aber doch war schon unter Austritt von Salpeter in beträchtlicher Menge eine Ferri-cyanaquoverbindung entstanden, die durch Alkohol in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit zu Prussoaquonatrium reducirt werden konnte.

Durch Zusatz des vierfachen Volums Alkohol fiel ein rothes Oel, das wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt schliesslich in ein gelbes Pulver überging. Ausser den Reactionen mit Natronlauge, Salzsäure, Schwefelammonium, salpetriger Säure und Bromwasser bewies die Analyse die Identität mit dem Prussoaquonatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Gefunden wurden:

18,93 pC. Fe, 23,69 pC. Na statt 19,2 pC. Fe und 23,71 pC. Na.

Dasselbe gilt für ein aus Prussonitritnatrium,  $\text{FeCy}_5\text{NO}_2\text{Na}_4$ , mit Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte erhaltenes Product.

Dem Prussoaquonatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3$  lässt sich das Alkali durch 30 procentige Essigsäure nur zum kleinen Theil entziehen, denn nach zweistündiger Einwirkung dieser Säure auf die wässrige Lösung fällt Methylalkohol ein gelbes Salz, in dem das Atomverhältniss zwischen Eisen und Natrium = 1 zu 2,6 war und das alle Reactionen der ursprünglichen Substanz zeigte.

Das im Complex befindliche Wassermolekül entweicht beim trocknen Erhitzen erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Mole-

küls, wobei Eisenhexacyanverbindungen, vermuthlich Ferroeisenferrocyanide entstehen.

Durch Ammoniak, schwefligsaures Natron, Natriumnitrit oder Cyannatrium kann man mit einer in dieser Reihenfolge zunehmenden Leichtigkeit das charakteristische Wassermolekül im Prussoaquonatrium durch die betreffenden Stoffe ersetzen, wodurch dann entstehen:

$\{\text{FeCy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3$  Ferropentacyanammoniaknatrium;

$\{\text{FeCy}_5\text{SO}_3\}\text{Na}_5$  Ferropentacyansulfitnatrium;

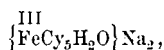
$\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$  Ferropentacyannitritnatrium;

$\{\text{FeCy}_6\}\text{Na}_4$  Ferrohexacyannatrium oder kürzer Ferrocyanatrium.

Der Eintritt dieser Moleküle in den Ferropentacyancomplex erfolgt viel schneller in wässriger Lösung, als wenn man bei Gegenwart von Methylalkohol die Componenten zusammenbringt.

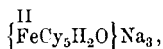
Schwefelwasserstoff in Holzgeist wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Prussoaquonatrium gar nicht ein.

*Ueber das Ferripentacyanaquonatrium,*



*kürzer Prussiaquonatrium.*

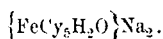
Diese intensiv blauviolett gefärbte Verbindung entsteht aus dem gelben Prussoaquonatrium,



durch Oxydation in ähnlicher Weise wie Ferricyankalium aus dem Ferrocyanalkalium, nur muss man, wie überhaupt bei allen Versuchen mit den Eisenpentacyankörpern, in der Kälte arbeiten.

Als Oxydationsmittel eignen sich Brom, salpetrige Säure und mit Essigsäure angesäuertes Permanganat. Z. B. löst man das Prussoaquonatrium in zwei- bis dreiprocentigem Bromwasser, so dass der Geruch nach Brom bestehen bleibt und fällt dann die violette Lösung mit viel Alkohol und Aether.

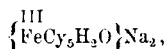
Die violette, ölige Schicht wird in Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Löslichkeit in Holzgeist ist für diese Ferriverbindung zum Unterschiede von dem als Ausgangsmaterial genommenen Ferrosalz so charakteristisch, dass nach zweimaliger Fällung mit Aether die Substanz rein ist. Doch bereitet das Trocknen des dunkelblauvioletten Pulvers Schwierigkeiten, wenn man nicht schliesslich durch ein wasserfreies Gemisch von Methylalkohol und Aether alles anhängende Wasser entfernt hat. Wegen der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz muss man mit dem Filter sogleich im Vacuum über Schwefelsäure alle Feuchtigkeit fortnehmen. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz entsprach die Zusammensetzung der Formel:



	Berechnet		Gefunden	
Fe	22,4	—	21,97	—
Na	18,4	19,04	18,92	17,97
N	28,0	—	27,86	—

Will man durch salpetrige Säure oxydiren, so empfiehlt es sich, das gelbe, möglichst feinpulvrige Prussoaquonatrium mit einem Gemisch aus einem Theil Wasser und vier Theilen Holzgeist zu übergiessen und unter Umrühren die aus Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure entwickelten Dämpfe einzuleiten. Nach fünfstündiger Einwirkung wird filtrirt, mit Aether gefällt und wie vorhin angegeben gereinigt.

Das Ferripentacyanaquonatrium,



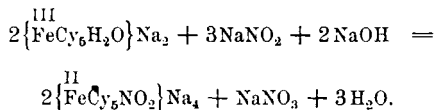
ist ein blauviolettes Pulver, das sich in Wasser sehr leicht auflöst mit intensiv blauvioletter Farbe. Diese ist gegen Säuren, auch Salzsäure, in der Kälte längere Zeit beständig, wird aber beim Erhitzen violettroth, dann bräunlich. Die natronalkalische Lösung ist rothviolett gefärbt und wird nach einigen Minuten weinroth, dann goldgelb. Auch Ammoniak in der Wärme liefert allmählich eine gelbe Lösung. Diese so veränderten Substanzen geben mit Schwefelammonium keine Farbreactionen, während das

violette Salz durch Schwefelammonium sogleich reducirt wird zu dem gelbgefärbten Ferropentacyanaquonatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3$ . Hydroxylaminchlorhydrat verändert die blauviolette Farbe nicht; aber auf Zusatz von Natronlauge tritt sofort unter starker Gasentwicklung Gelbfärbung ein, die dann beim Erhitzen in ein prachtvolles, intensives Roth überschlägt: dies ist eine für alle Eisenpentacyansalze charakteristische Reaction.

Durch Jodkaliumlösung wird schon bei  $5^\circ$  die blauviolette Substanz reducirt zum gelben Prussoaquonatrium unter Abspaltung von Jod. Säuert man durch verdünnte Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus, so färbt sich dieser tief braun von gelöstem Jod, während die wässrige Flüssigkeit grünlichblau erscheint.

Wie alle Ferricyansalze so lässt sich auch das *Prussiaquonatrium* in alkalischer Lösung sehr leicht reduciren zur Ferroverbindung. Methylalkoholische Natronlauge verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden die violette Substanz in das gelbe *Prussoaquonatrium*. Concentrirtes wässriges Ammoniak liefert in einigen Stunden bei  $10^\circ$  Prussoammoniaknatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3$ ; dabei wird aber beachtenswerther Weise zuerst Prussoaquonatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3$  gebildet, das erst secundär Ammoniak einlagert.

Natriumnitrit in wässriger Lösung färbt beim Erwärmen auf  $30-40^\circ$  violettroth, dann goldgelb mit gelbem Ablauf. Bei Zimmertemperatur dauert diese Veränderung mehrere Stunden. Danach ist alles Prussiaquonatrium in Prussonitritnatrium übergegangen, während ein Theil des Nitrits zu Nitrat oxydirt wurde nach der Gleichung



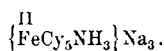
Man kann aus dem Prussonitritnatrium direct durch Oxydation sowohl das Nitrit entfernen, als auch das Ferrocyan zum Ferricyan oxydiren und so Prussiaquonatrium erhalten. Dazu

wird das aus käuflichem „Nitroprussidnatrium“ durch Natronlauge und Spirit gefällte quaternäre Prussonitritnatrium  $\text{FeCy}_5\text{NO}_2\text{Na}_4$  mit Bromwasser gelöst. Augenblicklich färbt sich die Flüssigkeit roth, indem Prusinitritnatrium  $\text{FeCy}_5\text{NO}_2\text{Na}_3$  entsteht, das dann durch das überschüssige Brom innerhalb 20 Stunden bei ca.  $+5^\circ$  unter Austritt von Salpeter Prussiaquonatrium liefert. Dieses wird mit viel Alkohol und Aether gefällt und durch wiederholtes Lösen in Methylalkol und Ausscheiden mit Aether gereinigt. Das dunkelblaue Pulver besass nach 48 stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

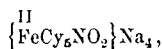
	Berechnet	Gefunden
Fe	20,89	20,84
Na	17,16	16,96
H <sub>2</sub> O	6,72	7,8
wenn 1 Mol. fortgeht		bei 100° erfolgte Gewichtsabnahme

Das qualitative Verhalten liess keinen Zweifel übrig an der Identität dieses Präparates mit dem aus Prussoaquonatrium durch Oxydation erhaltenen Prussiaquonatrium.

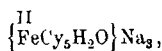
### *Ueber das Ferropentacyanammoniaknatrium, kürzer Prussoammoniaknatrium,*



Aus dem Prussonitritnatrium,



kann man durch Oxydation oder Reduction die Nitritgruppe entfernen, so dass an ihre Stelle Wasser in den Complex tritt und Prussoaquonatrium,



entsteht<sup>12)</sup>. Dabei müssen aber die Substanzen, welche die Nitritgruppe verändern, selber unfähig sein, in den Complex

<sup>12)</sup> Vergl. Seite 12.

$\text{FeCy}_5$ - einzutreten; dies ist der Fall, wenn man Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Aldehyd, Aceton, Wasserstoffsuperoxyd oder Hypobromit verwendet, nicht aber dann, wenn Ammoniak, Natriumsulfit oder Arsenit die Nitritgruppe reduciren. Denn diese Reagentien bilden wohl auch vorübergehend Prussoaquo-natrium, verbinden sich dann aber secundär damit zu Prussoammoniak-, Prussosulfit- und Prussoarsenitnatrium.

Das Prussoammoniaknatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , wurde von mir schon früher aus „Nitroprussidnatrium“ mit starkem Ammoniakwasser krystallisirt erhalten und beschrieben<sup>13)</sup>.

Die Darstellungsweise ist sehr einfach, denn man braucht nur das käufliche „Nitroprussidnatrium“, nach meiner Benennung Prussinitrosenatrium, mit concentrirtem Ammoniakwasser (doppeltes Gewicht) zu übergiessen und bei 0° 48 Stunden lang stehen zu lassen. Danach ist das gelbe, schön krystallisirte Salz grösstentheils ausgefallen und den Rest kann man durch Holzgeist aus dem Filtrat abscheiden. Die charakteristischen Reactionen sind kurz folgende:

Wasser löst sehr leicht auf mit gelber Farbe, ein Zusatz von Natronlauge ändert diese in der Kälte nicht, beim Erhitzen aber entweicht viel Ammoniak und es fällt ein dunkelbräunlicher, flockiger Niederschlag heraus.

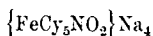
Schwefelammonium bewirkt in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen färbt sich die Mischung grünlichgelb. Natriumnitrit und Essigsäure färben zum Unterschiede von Prussoaquo-natrium nur ganz schwach bläulich, nach dem darauffolgenden Uebersättigen mit Ammoniak giebt Schwefelammonium keine Reaction; es wird also durch salpetrige Säure kein Prussinitrosenatrium gebildet.

Bromwasser nimmt mit kaum veränderter rothbrauner Farbe auf, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak erscheint die Lösung nur sehr hell röthlichgelb. Setzt man aber der Bromwasserlösung Natronlauge hinzu, so tritt eine schön goldgelbe Färbung

---

<sup>13)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 265 und **12**, 157 u. 167.

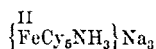
auf und dann bewirkt viel Schwefelammonium eine intensive violettrothe Färbung. Durch Bromwasser und Natronlauge ist also das im Complex befindliche Ammoniak zu Nitrit oxydirt worden und so Prussonitritnatrium



entstanden.

Kupfersulfat erzeugt einen braunrothen, Eisenchlorid einen tief blauen Niederschlag, wodurch die Zugehörigkeit des Eisenpentacyanammoniknatriums zur *Ferroreihe* erwiesen ist.

In dem Molekül

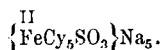


ist das Ammoniak nicht sehr fest gebunden, denn in 30 procentiger Essigsäurelösung erfolgt allmählich der Austritt von Ammoniumacetat und die Bildung von Prussoaquonatrium, so dass nach zehnminutenlangem Verweilen der Mischung ein Zusatz von Natriumnitrit violett färbt und Bromwasser nach dem Sättigen mit Ammoniak gleichfalls eine intensiv violette Lösung giebt, während die frisch bereitete wässrige Lösung sich wie oben geschildert, anders verhält.

Bei Gegenwart von Methylalkohol und Eisessig wirken aber salpetrige Dämpfe nicht auf die Ammoniakverbindung, ausser dass circa  $\frac{1}{6}$  des Natriums entzogen wird. Der nach mehrtägiger Behandlung mit der genannten Flüssigkeit erhaltene, glänzend graustichig gelbe, blättrige Niederschlag gab alle Reactionen des Ausgangsmateriales, enthält aber weder Prussinrosonatrium noch Prussoaquonatrium, denn Schwefelammonium bewirkte keine Färbung und auch Natriumnitrit mit Essigsäure in wässriger Lösung färbten nur schwach bläulich.

Sehr leicht aber kann man das Ammoniak durch Natriumnitrit in schwach alkalischer Lösung austreiben und gegen die Nitritgruppe ersetzen. Es genügt, beide Stoffe in Wasser gelöst  $\frac{1}{2}$  Minute auf 30—40° zu erwärmen, um das intensiv rothgelb färbende Prussonitritnatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$ , zu erhalten.

Auch durch Natriumsulfit wird bei schwach alkalischer Reaction das Ammoniak bald ausgetrieben und gegen Sulfit ersetzt. Man erhält dann auf Spritzzusatz die charakteristischen, sehr feinen, centrisch gruppirten Nadeln des Prussosulfitnatriums



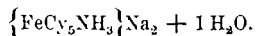
Die Anwesenheit von Ammoniak im Complex kann nicht verwundern, denn dieses ist wie wenig andere Stoffe überhaupt befähigt, complexe Verbindungen zu geben. In unserem Falle ist das Eisenatom nur mit fünf Cyangruppen vereinigt und um die sechste Stelle auszufüllen, wird Ammoniak aufgenommen, sowie auch Nitrit, Sulfit, Arsenit oder Wasser in den Complex eintreten können. Die Werthigkeit des Eisens bedingt dann die Anzahl der vom Complex zu bindenden Natriumatome; dies sind in unserem Falle drei, denn von den fünf Cyangruppen sättigen zwei die beiden Valenzen des Ferroatoms, die übrigen drei sind für das Alkalimetall verfügbar.

Wie wenig die Werthigkeit mit der Coordinationszahl zu thun hat folgt daraus, dass man auch das Prussoammoniaknatrium zu einem Prussiammoniaknatrium oxydiren kann, ebenso wie bei Prussonitritnatrium und Prussoaquonatrium die Oxydation die entsprechenden Prussiverbindungen liefert, ohne dass dabei die Zahl sechs der ausser dem Eisenatom den Complex bildenden Reste oder Moleküle vermindert wird.

Ferripentacyanammoniaknatrium, kürzer Prussiammoniaknatrium genannt, erhielt ich aus der Ferroverbindung durch Oxydation mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Essigsäure.

10 g Natriumnitrit wurden in 50 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 20 ccm 30procentiger Essigsäure versetzt. Zu dieser Flüssigkeit kamen 15 g Prussoammoniaknatrium. Nach zwei Stunden fällte ich mit Sprit und Aether aus und reinigte durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol.

Das dunkelgelbe Pulver hatte im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknet die Zusammensetzung





	Berechnet	Gefunden
Fe	20,97	20,62
Na	17,23	16,93
C	22,47	22,45
N	31,46	30,82

Bei 110° erfolgte unter Zersetzung eine Gewichtsabnahme von 16,40 pC.

In Wasser löst sich das Prussiammoniaknatrium sehr leicht auf mit bräunlichrother Farbe und schwach gelber Tinction der Wände. Auf Zusatz von Natronlauge färbt sich die Lösung schön goldgelb mit lebhaft gelbem Ablauf; beim Erhitzen entweicht viel Ammoniak und fallen röthliche Flocken in Menge nieder.

Durch Schwefelammonium entsteht unter Ausscheidung von Schwefel eine gelbe Lösung. Natriumnitrit und Essigsäure geben keine charakteristische Färbung oder Veränderung; ebenso wenig wirkt Bromwasser. Durch Natriumnitrit in schwach alkalischer Lösung wird aber nach kurzem Erwärmen auf 30—40° Prussonitritnatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$  gebildet, während ein Theil des Nitrits in Nitrat übergeht.

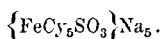
Das Prussiammoniaknatrium ist in der That eine Ferriverbindung, denn mit Eisenchlorid entsteht eine braune Lösung, die auf Zusatz von schwefliger Säure grün wird und beim Erhitzen blaue Flöckchen ausscheidet. Mit Kupferchlorid fällt ein grünlicher Niederschlag, der durch schweflige Säure braunroth wird.

Während bei der Darstellung des Prussiammoniaknatriums mit Natriumnitrit und Essigsäure in der Kälte die Wirkung der salpetrigen Säure sich fast ausschliesslich auf die Oxydation der Ferroverbindung zum Ferrisalz beschränkt, kann bei längerer Dauer der Einwirkung und bei Zimmertemperatur durch die anwesende freie Essigsäure auch ein Theil des Ammoniaks herausgenommen und so Prussiaquonatrium gebildet werden; deshalb können die unter solchen Bedingungen entstandenen Präparate auch violett tingirt erscheinen. Doch kann man diese Bei-

mengung leicht entfernen, da sie in etwas wasserhaltigem Holzgeist löslich ist.

Anstatt mit salpetriger Säure kann man die Oxydation zu Prussiammoniaknatrium ohne Zerstörung des Ammoniaks auch mit Brom und Soda erreichen, während durch Brom allein nebenher viel violettes Prussiaquonatrium entsteht. Unterbromigsaures Natrium zerstört das Ammoniak der Prussoverbindung unter Aufschäumen und Rothbraunfärbung der Lösung.

*Ueber das Ferropentacyansulfidnatrium, kürzer Prussosulfidnatrium,*



Diese schön krystallisirte, hellgelbe Substanz entsteht durch Einwirkung von alkalischem Natriumsulfid auf „Nitroprussidnatrium“ oder das sich davon ableitende Prussonitritnatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$ .

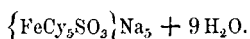
Schon früher<sup>14)</sup> habe ich die Darstellungsweise und das Verhalten beschrieben, hier will ich nur kurz die später angestellten Versuche mittheilen.

Zweckmässig geht man von der concentrirten, circa 40 procentigen käuflichen Natriumbisulfidlösung aus, indem man hiervon 50 cem mit 20 procentiger Natronlauge stark alkalisch macht. Nachdem die Mischung bis auf 5° abgekühlt ist, setzt man 20 g käufliches „Nitroprussidnatrium“ hinzu. Augenblicklich färbt sich die Lösung intensiv gelbroth, wobei vermuthlich ein Anlagerungsproduct des Sulfites an die Nitritgruppe entsteht. Nach 24stündigem Stehen bei circa 5° fällt man durch Sprit eine rothgelbe, concentrirte wässrige Schicht heraus; von dieser wird die wässrige alkoholische Lösung, in der Aetznatron, Natriumsulfid und die noch nicht isolirte Stickstoff-Schwefelverbindung (wahrscheinlich nitrilosulfonsaures Natron) grösstentheils gelöst bleiben, durch Decantiren entfernt. Häufig erstarrt dabei die specifisch schwerere, concentrirte Lösung des Prusso-

<sup>14)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 32.

sulfitnatriums zu einer festen, aus central vereinten, hellgelben Nadeln bestehenden Masse. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Sprit kann man leicht die völlige Reinigung erreichen. Dies gelingt deshalb besonders gut, weil diese Pentacyanverbindung alle anderen damit verwandten Stoffe bei weitem an Beständigkeit übertrifft, sehr leicht und charakteristisch krystallisirt und auch in schwach alkoholisch wässriger Flüssigkeit schwer löslich ist.

Die loc. cit. mitgetheilte Analyse ergibt die Formel



Im Verhalten gegen Ferro- und Ferrisalze, wie auch gegen Kupfervitriol schliesst sich diese Substanz den anderen Prussoverbindungen an. Aber gegen Natriumnitrit ist sie beständig, die Sulfitgruppe lässt sich dadurch auch innerhalb dreier Tage bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdrängen.

Wohl aber kann man in essigsaurer Lösung durch salpetrige Säure Prussinitrosonatrium erhalten. Auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure zu der eisgekühlten Lösung tritt sehr schnell eine intensiv grüne Färbung auf, die bald hellgrün wird. Nach 20 Stunden ist in der Flüssigkeit Natriumsulfat und Prussinitrosonatrium  $\{\text{FeCy}_6\text{NO}\}\text{Na}_2$  vorhanden.

Bromwasser und ebenso Permanganat bei Gegenwart von Essigsäure, auch salpetrige Dämpfe unter Methylalkohol oxydiren die Sulfitgruppe zu Sulfat und den zurückbleibenden Complex zu Prussiaquonatrium  $\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_2$ .

Aber Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von etwas Natronlauge lässt das Prussosulfitnatrium jedenfalls der Hauptsache nach auch bei 24stündigem Stehen des Lösungsgemisches unverändert. Die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhaltenen hellgelben Nadeln besaßen nach 24stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung  $\{\text{FeCy}_5\text{SO}_3\}\text{Na}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
Fe	13,43	13,43
Na	27,5	27,15
H <sub>2</sub> O	8,6	6,57
		bei 100° erfolgte Gewichtsabnahme.

Das Verhalten gegen Salzsäure, Natriumnitrit und Essigsäure, Eisenchlorid und Kupfervitriol stimmen vollkommen überein mit den vorhin beschriebenen Reactionen.

Es folgt aus alledem, dass die Sulfitgruppe bei alkalischer Reaction der Lösung widerstandsfähig ist, in saurer Lösung aber nach vorhergehender Oxydation zu Sulfat leicht entfernt werden kann.

*Einwirkung von Thioharnstoff auf Nitroprussidnatrium und die Schwefelalkalireaction.*

Meine früheren<sup>15)</sup> Versuche über die Reaction von Schwefelalkali und Mercaptan mit Nitrosoprussidnatrium haben im Wesentlichen ergeben, dass zum Schlusse der Reaction aus den blauen und rothen Zwischenproducten das hellgelbe Ammoniakprussidnatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3$ , entsteht. Demnach fasste ich den Vorgang als eine Reduction auf und war geneigt, auch die intensiv gefärbten, zunächst entstehenden Stoffe als Reductionsproducte anzusehen.

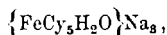
Nun ist es mir aber gelungen mit Thioharnstoff einen prachtvoll gefärbten Körper rein zu erhalten, der zweifellos mit den aus Schwefelalkali und Nitroprussidnatrium entstehenden, violett gefärbten Stoffen nahe verwandt ist und damit einen interessanten Schluss gestattet auf die bisher noch räthselhafte und doch so oft gebrauchte Reaction zwischen Schwefelalkali und Nitroprussidsalz. In methylalkoholischer Lösung wirken Thioharnstoff und Nitroprussidnatrium nicht auf einander ein.

Bei Gegenwart von Wasser aber entsteht allmählich eine prachtvoll und intensiv blaue Flüssigkeit, die mit Natronlauge

<sup>15)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. **12**, 163.

einen rothen Stoff liefert. Diesen stellte ich in folgender Weise im reinen Zustande her:

20 g käufliches Nitroprussidnatrium, 10 g Thioharnstoff und 2 ccm 20 procentige Natronlauge wurden mit 50 ccm Wasser gemischt und vier Tage bei circa  $+ 5^{\circ}$  unter öfterem Umschütteln digerirt. Die prächtig roth gefärbte Lösung schied auf Zusatz von dem gleichen Volum Alkohol Prussoaquonatrium,



aus. Das Filtrat enthält neben unverändertem Nitrosoprussidnatrium den gesuchten rothen Farbkörper. Man fällt mit Aether möglichst vollständig als wässrige Schicht heraus, mischt diese mit dem gleichen Volum Holzgeist, filtrirt, fällt wieder mit Aether und reinigt schliesslich durch Lösen in Holzgeist und Füllen mit wasserfreiem Aether.

Das prachtvoll carmoisinrothe Pulver wird über Schwefelsäure im Vacuum gewichtsconstant, ohne seine Farbe zu verändern. Bei  $110^{\circ}$  tritt ein Verlust von 4,84 pC. des Gewichtes ein, doch ist auch dann noch die Verbindung prachtvoll carmoisinroth und in Wasser mit intensiv rother Farbe löslich.

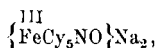
	Berechnet für	Gefunden
	$\{\text{FeCy}_5\text{NOSC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Na}_3$	
Fe	15,51	15,17
Na	19,11	19,49
S	8,86	9,01

Zur Schwefelbestimmung wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen. In Wasser löst sich diese Substanz mit sehr intensiver, blaustichig rother Farbe. Diese wird durch Natronlauge oder Ammoniak auch in der Hitze nicht verändert. Säuren, selbst Essigsäure, färben sogleich braungelb, doch tritt dann auf Zusatz von Natronlauge die Rothfärbung wieder ein.

Natriumnitritlösung verändert auch beim Kochen nicht. Natriumnitrit und Essigsäure greifen zunächst nicht an, denn Ammoniak färbt darauf sogleich wieder schön blaustichig roth. Durch Kupfervitriol fällt ein schön rother Niederschlag, der

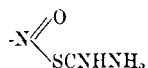
sich mit verdünnter Salpetersäure nicht verändert. Eisenchlorid giebt auch bei Salzsäurezusatz nur eine grüne Lösung.

Bromwasser färbt sofort gelblich; setzt man dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine rothgelbe Lösung, die mit Schwefelammonium sehr schöne rothblaue Färbung giebt, also Prussinrosonatrium,



enthält. Dadurch ist bewiesen, dass in unserer rothen Substanz der Stickstoff noch nicht bis zu einer Wasserstoffverbindung<sup>16)</sup> reducirt ist. Schwefelammonium verändert aber die rothe Substanz allein nicht, auch nicht beim Erhitzen, woraus folgt, dass durch den Thioharnstoff die sonst (im Prussinrosonatrium) durch Schwefelammonium leicht angreifbare Nitrosogruppe festgelegt worden ist.

Der Thioharnstoff kann nun bekanntlich auch nach der Formel  $\text{HSCNHNH}_2$  reagiren, und ich glaube, dass das Wasserstoffatom der HS-Gruppe sich mit der einen Cyangruppe zu Cyanwasserstoff verbindet, der sich dann gegen das bei der Darstellung zugesetzte Aetznatron absättigt, während der Thio-carbamidinrest  $\text{-SCNHNH}_2$  sich mit dem Stickoxyd zu



vereinigt. Dass ähnliche Stickoxydschwefelverbindungen intensiv gefärbt sind, scheint mir aus einer Beobachtung zu folgen, die A. Clever und W. Muthmann<sup>17)</sup> mittheilten. Diese beiden Forscher stellten aus dem Bromid des Schwefelstickstoffs  $\text{N}_4\text{S}_4\text{Br}_4$  mit Stickstoffdioxyd eine Substanz her von der wahrscheinlichen Formel  $\text{NOS}$ , die canariengelb gefärbt ist und mit *Alkohol eine tief dunkelrothe Lösung giebt*.

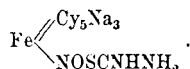
Unser *rothes* Thioharustoffproduct ist eine Ferriverbindung, denn mit Eisenchlorid entsteht nur eine grüne Lösung, die auf

<sup>16)</sup> Prussiammoniaknatrium,  $\text{FeCy}_5\text{NH}_3\text{Na}_3$ , giebt zwar mit Brom und Natronlauge Prussinrosonatrium, nicht aber mit Bromwasser und darauf hinzugesetztem Ammoniak.

<sup>17)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 342 unten.

Salzsäurezusatz beim Erhitzen klar gelb wird, ohne Niederschlag, während alle uns bekannten Ferrocyanverbindungen unter diesen Bedingungen blaue Niederschläge liefern.

Daraus ergibt sich die folgende Constitutionsformel:



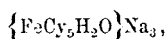
Die Benennung ist *Prussinitrosothiocarbamidnatrium* oder *Ferripentacyannitrosothiocarbamidnatrium*. Diese Verbindung ist ungleich beständiger als alle übrigen blau oder roth gefärbten Stoffe, die man aus Prussinitrosonatrium mit anderen schwefelhaltigen Reagentien erzeugen kann. Deshalb konnte ich auch trotz vielfacher Bemühung nur dieses eine Product rein erhalten, doch ist die Verallgemeinerung statthaft, dass die intensiven blauen, violetten und rothen Farbreactionen der sulfhydrylhaltigen Stoffe, also auch der analytisch wichtige Nachweis von Schwefelalkali mit Prussinitrosonatrium auf der Bildung schwefelstixoxydhaltiger Ferripentacyanverbindungen beruhen.

Zwar ist die intensiv blaustichig rothe Lösung unseres Farbkörpers  $\text{FeCy}_5\text{NOSC} \text{NHNH}_2$  bei kurzem Kochen noch beständig, doch geht in der zur Darstellung dienenden Flüssigkeit allmählich ein Abbau vor sich und aus dem ursprünglichen rothen Anlagerungsproduct entsteht Ferropentacyanaquonatrium,  $\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{ONa}_3$ . Dieses ist enthalten in den auf Spritzzusatz aus der rothen Reactionsfüssigkeit ausfallenden, zunächst noch roth gefärbten, Niederschlägen. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Methylalkohol erhält man die gelbe Verbindung schliesslich rein. Die Analyse der nahezu vacuumtrocknen Substanz ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{ONa}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
Fe	19,2	19,21
Na	23,71	23,41
	6,18	4,90
	Gewichtsverlust,	bei 100°
	wenn 1 $\text{H}_2\text{O}$ weggeht.	

Die qualitativen Reactionen lassen keinen Zweifel übrig, dass dieses aus Prussinatronium und Thioharnstoff zuletzt entstehende Product identisch ist mit dem früher von mir beschriebenen<sup>18)</sup> Prussoaquonatrium.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien auf Prussinatronium verläuft in der Art, dass zunächst intensiv blau, violett oder roth gefärbte Anlagerungsproducte entstehen, die dann in Prussoaquonatrium,



übergehen, während die Stickoxydgruppe zu Ammoniak reducirt wird. Dieses kann sich dann secundär mit jenem zu Prussoammoniaknatrium,  $\{\text{FeCy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3$ , verbinden.

Beispielsweise wurde Natronlauge mit Schwefelwasserstoff übersättigt und unter starker Eiskühlung mit Prussinatronium versetzt. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte war in der grünlich braungefärbten Lösung Prussoaquonatrium vorhanden, das durch Füllen mit Sprit, wiederholtes Lösen in Wasser und Abscheiden mit Holzgeist gereinigt wurde. Ebenso verlief die Reaction zwischen Natriumsulphydrat und Prussinatronium in methylalkoholischer Lösung.

Die schliesslich erhaltenen gelben pulverigen Producte waren identisch. Die Analyse ergab:

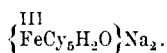
	Berechnet für	Gefunden
	$\{\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O}\}\text{Na}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$	
Fe	19,2	19,34
Na	23,71	24,10
H <sub>2</sub> O	6,18	5,70 bei 100°

Die intensiv braungelbe, wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen mit Natronlauge rothgelb, dann fällt ein dunkelbrauner Niederschlag in Menge heraus. Natriumnitrit giebt beim Erwärmen mit der Lösung das rothgelbe Salz  $\{\text{FeCy}_5\text{NO}_2\}\text{Na}_4$ , Prussomitritnatrium: kenntlich an der rothvioletten Schwefelammonium-

<sup>18)</sup> Vergl. Seite 12.



reaction. Mit Natriumnitrit und Essigsäure entsteht die intensiv violette Lösung von Prussiaquonatrium,



Die gleiche Substanz wird durch Bromwasser gebildet. Damit ist bewiesen, dass aus Natriumsulfhydrat und Prussinitronatrium Prussoaquonatrium entsteht. Das durch Reduction der Stickoxydgruppe erzeugte Ammoniak liefert zum Theil auch Prussoammoniaknatrium. Dieses ist aber in wässrigem Methylalkohol leichter löslich als die Ferrocyanwasserverbindung und bleibt deshalb in den Filtraten von den durch Holzgeist bewirkten Fällungen.

Die Endproducte der Einwirkung von Schwefelalkalien oder Thioharnstoff auf Nitroprussidnatrium enthalten also keine Nitrogruppe mehr, sondern statt deren Ammoniak oder Wasser. Sie entstehen aus den blau oder roth gefärbten, primären Anlagerungsproducten durch reductive Zerstörung des Stickoxydes.

Herr Ludwig Wunder hat mich bei der Ausführung dieser ganzen vorliegenden Arbeit auf das beste unterstützt; dafür sage ich ihm auch hier verbindlichen Dank.