

Über Pentacyanohydrazinoferosaures Natrium. (Ferropentacyanhydrazinnatrium.)

Von

E. BIESALSKI und O. HAUSER.

Von K. A. HOFMANN wurde schon vor längerer Zeit eine ausführliche Abhandlung über Eisenpentacyanverbindungen veröffentlicht.¹ Es sind dies Verbindungen, die aus dem Nitroprussidnatrium durch geeignete Behandlung entstehen und nach Entfernung oder Oxydation der Nitrosogruppe eine Nitrit-, Wasser-, Ammoniak-, Schwefligsäure- oder Arsenigsäuregruppe eintreten lassen. Sie enthalten neben einem komplexen Ferri- oder Ferroatom fünf Cyanreste und als sechsten Bestandteil je eine der vorher genannten Gruppen, so daß ihre Struktur im Sinne der WERNERSchen Theorie als vollständig einwandfrei festgestellt gelten kann.

Es sei aus Analogiegründen besonders hervorgehoben das Pentacyanoamminoferosaure Natrium (Ferropentacyanammoniaknatrium) $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_5\text{NH}_3\}\text{Na}_3 + 6 \text{ aq}$, das K. A. HOFMANN zuerst durch Übergießen von festem Nitroprussidnatrium mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit nach längerem Stehenlassen erhielt,² das er aber auch durch Einwirken von Ammoniak auf die Nitrit- und Aquoeisenpentacyanverbindungen erlangte,³ und das schließlich in den Endprodukten der Einwirkung von Schwefelalkalien oder Thioharnstoff auf Nitroprussidnatrium gefunden wurde.⁴

Das Pentacyanoamminoferosaure Natrium, das K. A. HOFMANN als ein Amminderivat des ungesättigt zu denkenden Eisenpentacyan-komplexes $\{\text{FeCy}_5\}^{\text{III}}$ erkannte, erscheint als ein gelbes, gut kristallisierendes Salz, das in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich ist und durch Natronlauge in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird.

¹ *Ann.* 312, 1 u. f.

² *Z. anorg. Chem.* 10, 265 u. 12, 157 u. 167.

³ *Ann.* 312, 3.

⁴ *Ann.* 312, 33.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die relative Beständigkeit der Eisenpentacyankomplexe fanden wir nun in der Einwirkung von konzentriertem Hydrazinhydrat auf das Nitroprussidnatrium eine Reaktion, die analog, aber viel glatter und augenfälliger verläuft als die Ammoniaksubstitution und zu einem ganz ähnlichen Produkt führt, wie das oben beschriebene Pentacyanoamminoferrosaure Natrium.

Läßt man auf 12 g Nitroprussidnatrium in eisgekühlter und mit Natronlauge versetzter, wässerig-alkoholischer oder besser Sprit- und Holzgeistlösung 6 g Hydrazinhydrat stärkerer Konzentration tropfenweise einwirken, wobei man sorgfältig auf die Temperatur zu achten hat und die Reaktion nicht zu stürmisch verlaufen läßt, so fällt sofort ein schöngelber, feinkristallinischer Niederschlag aus, den man zu reichlicherer Abscheidung noch eine $\frac{1}{4}$ Stunde in der Flüssigkeit läßt. Im Anfang der Reaktion entweichen reichliche Stickstoffmengen, die als solche identifiziert wurden.

Das leicht zersetzliche Reaktionsprodukt wurde sofort abgesaugt, mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung getrocknet. Es entspricht genau der Formel:



	Fe	Na	C	N	H
Ber.:	18.3	22.6	19.6	32.1	2.0 %
Gef.:	18.7	22.5	19.5	32.4	2.0

Ausbeute ca. 75 %.

An der Luft verändert sich diese gelbe Verbindung merklich erst nach mehreren Stunden, hält sich aber verschlossen aufbewahrt mit Sicherheit 1—2 Tage. Danach beginnt die Substanz nach Cyan zu riechen, das sich nach einigen Tagen ganz außerordentlich vermehrt hat und die Zersetzung der inzwischen grün gewordenen Verbindung anzeigt.

Für die jedesmalige Analyse wurde nach Reinigung und Trocknung die Substanz so frisch als möglich verwendet. Die C- und N-Bestimmung geschah nach den Methoden der organischen Analyse durch Verbrennung; zur Bestimmung des Eisens wurde mit H_2SO_4 abgeraucht, das Eisen mit Ammoniak gefällt, und im Filtrat das Natrium bestimmt.

Das tatsächliche Vorhandensein der Hydrazingruppe wurde durch Kochen und Destillieren der Substanz mit starker, überschüssiger Natronlauge und Auffangen des ausgetriebenen Hydrazins in einer

Vorlage nachgewiesen, die ammoniakalische Silbernitrat- oder FEHLINGsche Lösung enthielt; in beiden Fällen wurde eine reichliche Menge von Ag oder $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ ausgeschieden.

Von charakteristischen Reaktionen sei erwähnt, daß der neue Körper die für Eisenpentacyanverbindungen eigentümliche, intensive Rotfärbung beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge aufweist, daß er mit Eisenchlorid und Kupfersulfatlösung einen dunkelblauen resp. dunkelbraunen Niederschlag bildet, aber ihn in die Reihe der Pentacyanoverbindungen verweist, ferner, daß er mit Schwefelalkalien in wässriger Lösung keine Purpurfärbung zeigt, daß diese aber nach vorsichtiger Behandlung mit Nitritdämpfen sehr deutlich in Erscheinung tritt; er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Äther sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich.

Das Pentacyanohydrazinoferosaure Natrium zeigt die Eigentümlichkeit schon bei ganz gelindem Erhitzen eines kleinen Teiles ruckartig die entstandene Zersetzung auf die gesamte übrige Masse der nicht erwärmten Substanz zu übertragen, die dabei stark Cyan entwickelt und sich grün färbt. Danach verschwindet bei etwas stärkerer Erhitzung das Grün, an seine Stelle tritt ein schwarzblauer Ton und zum Schluß bleibt bei längerem Glühen rotes Fe_2O_3 zurück.

Hält man sich bei der Herstellung nicht genau an die in obigen Vorschriften gegebenen Mengen- oder Zeitverhältnissen, nimmt man also z. B. einen größeren Überschuß von Hydrazinhydrat und verlängert die Dauer der Einwirkung, so gelangt man zu ganz ähnlich aussehenden, fein kristallinischen Produkten, die jedoch nicht den gleichen Reinheitsgrad besitzen.

Bei Einwirkung von wesentlich mehr Hydrazinhydrat als dem Verhältnis von 2 Mol Nitroprussidnatrium auf 3 Mol Hydrazinhydrat entspricht, geht nämlich die Substitution weiter, und nach unseren Analysenzahlen ist es sehr wahrscheinlich, daß mindestens noch ein Cyanrest durch Hydrazin ersetzt wird, zumal auch in den betreffenden Filtraten besonders reichliche Mengen von Cyan nachgewiesen werden konnten.

Die so erhaltenen Produkte sind nur wenig haltbar und beginnen sich an der Luft im Laufe weniger Stunden unter Abgabe von Blausäure oder Cyan zu zersetzen. Die Analysenzahlen stimmen aus diesem Grunde nicht vollkommen mit den theoretisch erforderlichen Werten überein. Immerhin lassen sie aber die Tatsache,

daß die Substitution über den Pentacyankomplex hinausgeht, deutlich erkennen.

Für $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}_4(\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2)_2\}\text{Na}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

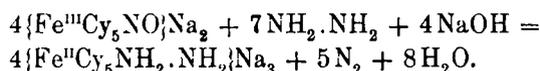
	Fe	C	N	Na	H
Ber.:	19.3	16.2	38.9	15.9	3.5 %
Gef.:	19.0	16.1-15.8	38.1	16.4-16.5	4-4.2

Für $\{\text{Fe}\text{Cy}_3(\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2)_3\}\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber.:	19.3	12.4	43.6	7.9	4.88 %
Gef.:	20.5	11.3	41.0	9.0	5.6

Dieses Resultat ist insofern von Interesse, als K. A. HOFMANN bei seinen vielfach variierten Substitutionen in dem Eisenpentacyankomplex sowohl in seiner zwei- wie in seiner dreiwertigen Form ein ziemlich unbewegliches und unangreifbares Gebilde gefunden hatte.

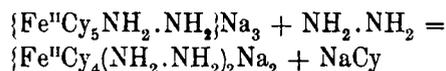
Die Einwirkung von Hydrazin verläuft also in erster Phase nach der Gleichung:



Ist Natronlauge nicht vorhanden, so entsteht ein hydrazinhaltiges Salz, in dem, wie uns die Analysenzahlen zeigten, das Hydrazin auch die Rolle einer Base spielt.

Das gebildete Pentacyanohydraziniferrosaure Natrium enthält also im Gegensatz zum Ausgangsprodukt ein Ferroatom, das mit den 5 Cyangruppen einen Komplex bildet, in dem nun die sechste Stelle gemäß der WERNERSchen Theorie ein Hydrazinmolekül einnimmt. Da von den 5 Cyanrestenzwei zur Bindung des Ferroatoms benötigt werden, bleiben noch 3 Äquivalente für das Natrium übrig.

Durch weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat tritt dann nach dem Schema:



für Cyanwasserstoff eine Hydrazingruppe ein.

Ähnliche Versuche wurden ferner in rein alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin, Äthyl- und Diäthylamin angestellt. Die Reaktionen verlaufen ähnlich wie die oben geschilderten, jedoch bei weitem träger. Da außerdem die Form der Niederschläge für ihre Einheitlichkeit keine Gewähr bot, wurden sie nicht näher untersucht, jedoch konnten einige der für Eisenpentacyanverbindungen charak-

teristischen Reaktionen beobachtet, sowie das Vorhandensein von Phenylhydrazin und Äthylamin neben Eisen, Cyan und Alkali qualitativ nachgewiesen werden.

Es ergibt sich also aus vorliegenden Untersuchungen, daß einmal zu den von K. A. HOFMANN angeführten Gruppen wie NO_2 , H_2O , NH_3 , Schwefligsäure und Arsenigsäure, die in den Prussi- oder Prussokomplex eintreten können, auch Hydrazin hinzukommt, und daß ferner der Eisenpentacyankomplex auch über die einfache Substitution hinaus angreifbar ist.

Die vorliegenden Arbeiten mußten aus äußeren Gründen vorzeitig unterbrochen werden, doch behalten wir uns weitere Untersuchungen über dieses Thema vor.

Charlottenburg, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1912.
