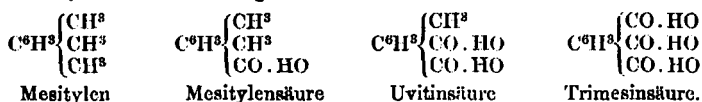


Benzolderivat und zwar ein Benzol sein, in welchem drei Wasserstoffatome durch 3 Atome Carboxyl $\text{CO} \cdot \text{HO}$ ersetzt sind. Daraus aber folgt wieder, daß das Mesitylen ein wirkliches Trimethylbenzol ist, und daß den Hauptgliedern der Mesitylenreihe die folgenden Constitutionformeln zukommen:



Die Thatsache, daß alle diese Verbindungen von dem gleich zusammengesetzten Pseudocumol (dem im Steinkohlentheer enthaltenen und durch Synthese darstellbaren Trimethylbenzol) und dessen Abkömmlingen verschieden sind, läßt sich, wie schon Baeyer und Kekulé ausführlich dargelegt haben, durch eine ungleiche relative Stellung der einzelnen, den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atomcomplexe erklären.

Göttingen, März 1868.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Zürich.

VI. Ueber die Nitroprussidverbindungen;

von Dr. W. Weith, Privatdocent.

Die erste Notiz über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Ferrocyanverbindungen verdanken wir Gmelin. Er beobachtete, daß die dabei resultirende kaffeebraune Flüssigkeit mit alkalischen Schwefelmetallen zusammengebracht eine intensiv purpurrothe Färbung erzeuge. Es war indeß den

schönen Untersuchungen Playfair's vorbehalten, aus jenem Einwirkungsproduct eigenthümliche Körper — die Nitroprussidverbindungen — zu isoliren *). Seine zahlreichen Analysen führten ihn zur allgemeinen Formel $\text{Fe}_3\text{C}_{24}\text{N}_{15}\text{O}_3\text{R}_5$, die ihm jedoch selbst unwahrscheinlich erschien. Er nahm an, daß diese Verbindungen zu betrachten seien als Ferrocyanmetalle, in welchen 3 Aeq. Cyan durch 3 Aeq. Stickoxydul (NO) vertreten seien.

Die einfachere Formel $\text{Fe}_2\left\{\begin{smallmatrix}\text{Cy}^5 \\ \text{NO}\end{smallmatrix}\right\} + 2\text{R}$ hielt er für die wahrscheinlichere, obgleich seine Analysen für die erstere sprächen.

J. Kyd **), der kurz nachher das Nitroprussidnatrium nochmals analysirte, erhielt Zahlen, die mehr mit der einfacheren Formel Playfair's stimmen.

In seinem „Traité de chimie“ stellte dann später Gerhardt die jetzige Formel der Nitroprussidverbindungen auf, indem er annahm, daß in der Ferridcyanwasserstoffsäure ein Atom Stickoxyd für ein Atom Cyanwasserstoff eintrete, und bezeichnete sie als Nitroferridcyanverbindungen.

Für die Annahme, daß Stickoxyd in den Nitroprussidverbindungen enthalten sei, anstatt Stickoxydul, wie es die Formel Playfair's verlangt, sprach unter anderem auch die von Overbeck ***) beobachtete Thatsache, daß eine Nitroprussidnatriumlösung im Sonnenlicht Stickoxyd entwickelt.

Die Formel Gerhardt's $(\text{C}_2\text{N})_5\text{NO}_2\text{Fe}_2\left\{\begin{smallmatrix} \\ \text{Na}_2\end{smallmatrix}\right\}$ läßt jedoch viele Zersetzungen der Nitroprusside unerklärt, so daß es nöthig war, dieselbe einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

*) Diese Annalen LXXIV, 317.

**) Dasselbst LXXIV, 340.

***) Pogg. Ann. LXXXVII, 110.

Nachdem ich die Resultate dieser Untersuchung schon theilweise veröffentlicht hatte *), ist inzwischen eine Abhandlung Hadow's **) erschienen, in welcher er, gestützt auf die Synthese des Nitroprussidnatriums aus Ferridcyanatrium und salpetrigsaurem Natron, den Nitroprussiden die Formel $\text{Fe}_2\text{Cy}_5\text{NO}_3\text{R}_2$ ertheilt, die unter Zugrundelegung der heutigen Atomgewichte die Gestalt $\text{Cy}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\left\{\begin{matrix} \\ \text{R}_1 \end{matrix}\right\}$ annehmen würde.

Ich werde auf die Kritik derselben später zurückkommen.

Die grossen Differenzen zwischen den einzelnen Analysen Playfair's und Kyd's (der gefundene Kohlenstoffgehalt schwankt oft um 1 pC., der Stickstoff sogar um beinahe 2 pC.) weisen schon darauf hin, dafs auf dem Wege der Verbrennung allein, wie auch Hadow bemerkt, die Formel dieser Verbindungen nicht festgestellt werden kann.

Es lag nahe, die Methode, die Rose ***) mit Erfolg zur Analyse anderer Cyanverbindungen benutzte, auch auf das Nitroprussidnatrium anzuwenden. Kocht man reines Nitroprussidnatrium, das durch Zerlegen von Nitroprussidkupfer mit Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren erhalten worden ist, nach der angeführten Methode mit Quecksilberoxyd, so findet allerdings eine vollständige Zerlegung desselben statt. Die ganze Masse färbt sich unter Bildung von Quecksilberoxydul chocoladebraun, es bleibt Eisenoxyd zurück und in der abfiltrirten Lösung findet sich Cyanquecksilber neben salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. Rose hat diese Bildung von Quecksilberoxydul ebenfalls und zwar bei den Ferrocyanverbindungen beobachtet; sie rührt daher, wie er gezeigt hat, dafs das in jenen Verbindungen im Oxydulzustande enthaltene Eisen sich mit dem Quecksilberoxyd

*) Vierteljahrsschrift der Zürcher naturforsch. Gesellschaft I, 1866.

**) Diese Annalen CXL1, 125.

***) Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 288.

zu Eisenoxyd und Quecksilberoxydul umgesetzt. Es liegt der Schluss nahe, daß die Nitroprusside das Eisen oder wenigstens einen Theil desselben ebenfalls im Oxydulzustande enthalten, daß sie Ferrocyanverbindungen sein möchten. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung des Cyans im Nitroprussidnatrium ist diese Methode jedoch nicht anwendbar. Man erhält nämlich, selbst nach längerem Kochen, nie die ganze Menge des Cyans, oft nur sehr geringe Quantitäten. Bei drei in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden nur 42,87, 28,35 und 3,85 pC. Cyan erhalten. — Es mußte daher von dieser Methode Abstand genommen werden; es ergab dagegen die folgende vollständig befriedigende Resultate.

Zerlegung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat.

Schon Playfair hatte beobachtet, daß das Nitroprussidnatrium beim Kochen mit Natriumhydrat vollständig zerlegt werde, und daß sich dabei salpetrigsaures Salz, Eisenoxyd und Ferrocyanat bilden. Er giebt noch an, Spuren von Natriumoxalat erhalten zu haben; es beruht die Entstehung dieses Körpers wahrscheinlich auf einer Verunreinigung seines Nitroprussidnatriums; ich konnte dasselbe wenigstens nie finden.

Um diese Umsetzung durch seine Formel ausdrücken zu können, mußte Playfair annehmen, daß ein Theil des Stickstoffs des Stickoxyduls gasförmig entweiche, obgleich er selbst nicht angiebt, eine solche Gasentwicklung beobachtet zu haben. Ich habe ebenfalls eine solche nie bemerken können, sondern im Gegentheil gefunden, daß sämtlicher Stickstoff, der nicht als Cyan im Nitroprussidnatrium enthalten ist, in der Form von salpetrigsaurem Natron abgeschieden wird, wie später gezeigt werden soll.

Die Reaction verläuft sehr glatt und gewährt einen Einblick in die Constitution jener Verbindungen; ich habe sie

daher möglichst umfassend und vollständig zu verfolgen gesucht.

Es handelt sich hierbei wesentlich um die Beantwortung folgender Fragen :

1) Ist das durch Natriumhydrat als Oxyd abscheidbare Eisen im Nitroprussidnatrium im Oxydzustande enthalten, oder ist es erst durch spätere Oxydation von anfänglich gebildetem Oxydul entstanden?

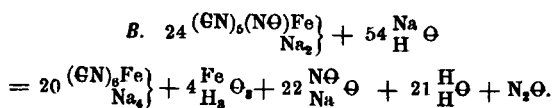
2) In welchem Verhältniss steht die abgeschiedene Eisenoxydmenge zu dem gebildeten Ferrocyanatrium und salpetrigsaurem Natron?

Zu 1) : Die Abscheidung von Eisenoxyd erfolgt auch dann, wenn man ausgekochte, vollständig luftfreie Lösungen anwendet. Es muß daher, wenn das Eisen ursprünglich im Oxydzustande nicht vorhanden wäre, die Ursache der Oxydation in dem Nitroprussidnatrium selbst oder dessen Zersetzungsproducten gesucht werden. Nach der jetzigen Formel des Nitroprussidnatriums müßte bei der Zersetzung desselben durch Natriumhydrat die Bildung von Eisenoxyd von Gasentwicklung begleitet sein. Es würde zunächst Eisenoxydul gebildet, das sich dann auf Kosten des Sauerstoffs des Nitrits unter Bildung von $N\Theta$, $N_2\Theta$ oder N_2 oxydiren würde.

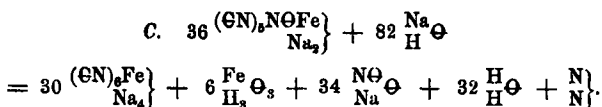
Die Zersetzung könnte nach einer der folgenden drei Gleichungen verlaufen :



Ein Gramm krystallisirtes Nitroprussidnatrium müßte hierbei 0,016778 Grm. = 12,49 CC. $N\Theta$ bei 0° und 760 MM. liefern.



Bei dieser Bildung von Stickoxydul, die an und für sich unwahrscheinlich ist, müßte ein Gramm krystallisirtes Salz 0,006175 Grm. oder 3,15 CC. N_2O bei 0° und 760 MM. liefern.



Die aus ein Gramm Nitroprussidnatrium entwickelte Gasmenge müßte danach 0,00261 Grm. oder 2,08 CC. N_2 bei 0° und 760 MM. betragen.

Es läßt sich nun aber leicht zeigen, daß eine Gasentwicklung bei der Zerlegung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat nicht stattfindet. Versetzt man eine Lösung von Nitroprussidnatrium von 95° mit einer Lösung von Natriumhydrat von derselben Temperatur, so tritt momentane Abscheidung von Eisenoxyd ein, ohne daß sich eine Spur von Gas entwickelt, wenn man auch die Flüssigkeit längere Zeit auf derselben Temperatur erhält. Dieser Versuch wurde sehr häufig und stets mit demselben Erfolge wiederholt.

Um indessen einen ganz absolut überzeugenden Nachweis von dem Nichteintreten einer Gasentwicklung zu geben, wurde ein Kolben, der die Nitroprussidnatriumlösung enthielt, einerseits mit einer überschüssigen und ausgekochte Natronlauge enthaltenden Pipette, anderseits mit einem Gasleitungsrohre, das unter Quecksilber mündete, in luftdichte Verbindung gesetzt. Durch anhaltendes Kochen wurde die Luft aus der Nitroprussidnatriumlösung vollständig ausgetrieben. Darauf wurde ohne Aenderung des Apparates die Natronlauge aus der Pipette zugelassen und wieder längere Zeit gekocht unter Condensation der Wasserdämpfe in einem über die Gasleitungsrohre gehaltenen, mit Quecksilber gefüllten Cylinder. Bei Anwendung von 5 Grm. Nitroprussidnatrium wurde auf diese Weise selbst nach sehr langem

Kochen wohl eine beträchtliche Menge von Wasser in das Rohr übergetrieben, aber keine Spur von Gas konnte in demselben bemerkt werden. — Bei einem zweiten Versuche unter genau denselben Bedingungen zeigte sich eine geringe Menge von geruchlosem Gas (weniger als 0,1 CC.), wahrscheinlich von noch beigemengter Luft herrührend. — Nach dem Erkalten stieg das Quecksilber zurück, so daß der ganze Raum von Flüssigkeit erfüllt war.

Bei einem weiteren Versuche wurden die beim Kochen von Nitroprussidnatrium mit Natronlauge entwickelten Dämpfe durch eine Eisenvitriollösung geleitet; sie blieb vollkommen klar, es war keine Spur von Stickoxyd entstanden.

Nach obigen Berechnungen hätten 5 Grm. des Salzes liefern sollen :

N Θ	62,45 CC.	} bei 0° und 760 ^{mm} *)
N $_2\Theta$	15,65 "	
N $_2$	10,40 "	

*) Man könnte vielleicht versucht sein zu glauben, das Stickoxyd entwickle sich deshalb nicht, weil es in beim Kochen unzerlegbarer Verbindung mit Eisenoxyd sich abscheide, obgleich eine solche Annahme nach unserer Kenntniß der Nitroxylverbindungen des Eisens sehr unwahrscheinlich wäre. Um auch diese Möglichkeit auszuschließen, wurde der beim Kochen abgeschiedene braungelbe Körper eingehend untersucht. Beim Lösen in Salzsäure entwickelt sich keine Spur von Gas, selbst beim Erwärmen nicht. Die Lösung verhielt sich wie reines wässeriges Eisenchlorid. Beim Erhitzen im Glasrohre gab er reines Wasser ab, ohne jegliche sonstige Gasentwicklung.

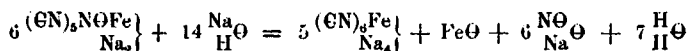
0,1557 durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge erhalten und bei 105° getrocknet hinterließen beim Glühen 0,1331 Eisenoxyd. Es entspricht dies der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\Theta$. Berechnet Fe_2O_3 85,55, gefunden 85,49.

Es ist daher dasselbe Hydrat, das Wittstein (Graham-Otto Bd. II, S. 795) von genau dergleichen dichter Beschaffenheit erhielt, als er gewöhnliches Eisenoxydhydrat längere Zeit unter Wasser aufbewahrte.

Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge bleibt ein anderes Hydrat zurück. 0,7435 Grm. gaben 0,0755 $\text{H}_2\Theta$ und 0,6682 Fe_2O_3 , entsprechend der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\Theta$, berechnet Fe_2O_3 89,88, gefunden 89,87.

d. h. Gasmengen, die unbedingt nicht hätten übersehen werden können.

Es bleibt nur noch eine Erklärungsweise für das Auftreten von Eisenoxyd, unter der Annahme, dafs in dem Nitroprussidnatrium das durch Natriumhydrat abscheidbare Eisen im Oxydulzustande enthalten sei. Es könnte nämlich nach der Gleichung :



zunächst Eisenoxydul entstehen, das dann, unter Reducirung des salpetrigsauren Salzes zu Ammoniak, sich weiter oxydire.

Um auch diese Annahme zu prüfen, wurden in zwei Versuchen 2 bis 3 Grm. Nitroprussidnatrium anhaltend mit Natronlauge gekocht und die gebildeten Dämpfe in vorgelegte titrirte Säure geleitet. Es zeigte sich nach dem Zurücktitriren, dafs nicht die geringste Quantität Säure gesättigt worden war — es war keine Spur von Ammoniak entstanden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dafs das durch Alkalihydrate aus dem Nitroprussidnatrium abscheidbare Eisen im *Oxydzustande* in demselben von vornherein vorhanden ist. Ich werde später weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Thatsache beibringen.

Zu 2): In welchem Verhältnifs steht das durch Natriumhydrat abscheidbare Eisen zu dem gebildeten Ferrocyanatnatrium und salpetrigsauren Natron? Zur Zersetzung des Nitroprussidnatriums kocht man dasselbe so lange mit Natriumhydrat, bis die Anfangs goldgelbe Farbe verschwunden ist, und trennt von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd durch Filtration. In der alkalischen Lösung fällt man alsdann das gebildete Ferrocyanatnatrium mit Silbernitrat aus. Das gefällte Ferrocyanat Silber wird nach dem Auswaschen durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure von dem mitgefallenen Silberoxyd be-

freit und in bei 100° getrocknetem Zustande gewogen. Die von dem Ferrocyan Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann, nach der Methode von S. Feldhaus *), zur Bestimmung der salpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat titirt.

- I. 0,5282 Grm. bei 100° getrocknetes Nitroprussidnatrium gaben beim Kochen mit Natronlauge 0,0237 Grm. Fe_2O_3 , entsprechend 3,14 pC. Fe.
- II. 0,4621 Grm. gaben 0,0215 Grm. Fe_2O_3 , durch Natriumhydrat abscheidbar, entsprechend 3,26 pC. Fe. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd konnten aus dem Filtrat noch 0,1060 Grm. Fe_2O_3 = 16,06 pC. Fe abgeschieden werden.
- III. 0,3757 Grm. gaben durch Natriumhydrat 0,0174 Grm. Fe_2O_3 , entsprechend 3,24 pC. Fe, und 0,6951 Grm. Ferrocyan Silber, entsprechend 16,08 pC. Fe und 44,84 pC. CN. Diese 0,6951 Grm. Ferrocyan Silber hinterließen beim Glühen 0,5545 Grm. Rückstand = 79,77 pC. Reines Ferrocyan Silber hätte 79,50 pC. hinterlassen sollen. Die abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte 23,9 CC. Chamäleon (Titer 106,8 CC. = 10 CC. Normaloxalsäure), entsprechend 8,89 pC. NO im Nitroprussidnatrium.

*) Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. I, S. 426. Obgleich diese Methode nach den Angaben von Feldhaus durchaus befriedigende Resultate liefert, wurde dennoch, um ganz sicher zu gehen, eine Umrprüfung derselben vorgenommen. Durch Füllen einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit mit Silbernitrat und wiederholtes Umkrystallisiren wurde vollständig reines Silbernitrit dargestellt; dasselbe ergab 70,07, 70,14, 70,07 pC. Ag. Die Formel verlangt 70,13 pC. Ag. — Mit diesem Salz wurden folgende Titrationsen ausgeführt :

- 1) 0,2803 Grm. in 320 CC. H_2O gelöst entfärbten 29,45 CC. Chamäleon (Titer 40,7 CC. auf 0,28 Grm. Fe), entsprechend 29,69 pC. NO_2 .
- 2) 0,5016 Grm. in 650 CC. gelöst entfärbten 52,60 Chamäleon von demselben Titer, entsprechend 29,62 pC. NO_2 .
- 3) 0,4840 Grm. in 600 CC. H_2O gelöst entfärbten 51,4 CC. Chamäleon von dem Titer 40,9, entsprechend 29,86 pC. NO_2 .
- 4) 0,2629 Grm. in 300 CC. H_2O entfärbten 278 CC. Chamäleon von dem Titer 40,9, entsprechend 29,72 pC. NO_2 . Die Formel AgNO_2 verlangt 29,87 pC. NO_2 . Die Uebereinstimmung der gefundenen Mengen mit der berechneten ist groß genug, um jeden Zweifel über die Anwendbarkeit dieser Methode zu beseitigen.

- IV. 0,4720 Grm. gaben mit Natriumhydrat 0,0244 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,60$ pC. Fe und 0,8765 Grm. Ferrocyan Silber = 16,15 pC. Fe und 44,98 pC. GN. Sie hinterließen beim Glühen 0,6980 Grm. Rückstand = 79,60 pC., berechnet 79,50 pC.
- V. 0,3496 Grm. gaben mit Natriumhydrat 0,0163 Grm. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,25$ pC. Fe. Die vom Ferrocyan Silber abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte 22,9 CC. Chamäleon (Titer 106,8 = 10 CC. Normaloxalsäure), entsprechend 9,19 pC. NΘ.
- VI. 2,0172 Grm. gaben 0,1033 Grm. Fe_2O_3 durch $\text{NaH}\Theta$, entsprechend 3,58 pC. Fe. Nach Ausfällen des Ferrocyan Silbers wurde die Flüssigkeit auf 600 CC. verdünnt. 100 CC. der Lösung entfärbten 21,8 CC. Chamäleon (vom Titer 10,7); 21,9 CC.; 22,0; Mittel 21,9 CC., entsprechend 9,12 pC. NΘ.
- VII. 3,7984 Grm. wurden mit Natriumhydrat zerlegt und nach dem Abscheiden des Eisenoxys und Ferrocyan Silbers die Flüssigkeit auf 1000 CC. verdünnt. 50 CC. entfärbten 8,9 CC. Chamäleon (vom Titer 40,8 CC. = 0,28 Grm. Fe). 50 CC. entfärbten 9,05 CC. Chamäleon von demselben Titer. Mittel 8,97 CC., entsprechend 8,68 pC. NΘ.
- VIII. 0,3345 Grm. entfärbten, nach dem Zerlegen mit Natriumhydrat und Entfernen des Eisenoxys und des Ferrocyan Silbers, 16,1 CC. Chamäleon (vom Titer 40,8 = 0,28 Grm. Fe), entsprechend 8,70 pC. NΘ.

Wie man aus diesen Belegen ersieht, verhält sich die durch Alkalien aus dem Nitroprussidnatrium abscheidbare Eisenmenge zu der, welche im auftretenden Ferrocyan natrium enthalten ist, wie 1 : 5. Die Gerhardt'sche Formel $(\text{CN})_5\text{FeN}\Theta\left\{\begin{matrix} \\ \text{Na}_2 \end{matrix}\right\}$ kann diese Zersetzung, namentlich das Auftreten von Eisenoxys ohne Gasentwicklung oder Bildung von Ammoniak, durchaus nicht erklären. Ueberdies verlangt sie u. A. einen weit größeren Gehalt an NΘ, als wirklich gefunden wurde. Jene Formel verlangt 10,07 pC. NΘ, während ich im Mittel nur 8,86 pC. fand.

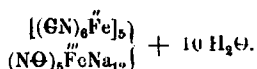
Die leichte Substituierbarkeit der Gruppe NΘ *) durch

*) $\text{N}\Theta + 2 \frac{\text{Na}}{\text{H}}\Theta = \frac{\text{H}}{\text{H}}\Theta + \frac{\text{N}\Theta}{\text{Na}}\Theta + \text{Na}$. Die Zersetzung des Nitroprussidnatriums gelingt ebenfalls vollständig schon beim Kochen mit Natriumcarbonat.

positive Metalle (K, Na u. s. w.), der gleichzeitige Austausch von Oxydeisen gegen Natrium, unter Bildung von Ferrocyannatrium, lassen uns in den Nitroprussiden eigentliche Ferrocyanverbindungen erkennen, in welchen nicht Cyan, nach der bisherigen Annahme, sondern Metall durch die Gruppe $\text{N}\Theta$ vertreten ist. Es enthalten dann diese Verbindungen noch gleichzeitig 1 Atom Eisen, in derselben Form wie es im Berlinerblau enthalten ist, als Oxydeisen.

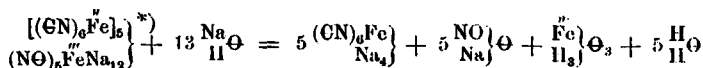
Nach dieser Zersetzung muß man das Nitroprussidnatrium betrachten als polymeres — fünffaches — Ferrocyannatrium, in welchem 5 Atome Natrium durch 5 $(\text{N}\Theta)$ und drei weitere Natriumatome durch ein Atom Fe^{III} vertreten sind.

Seine Formel wäre dann in krystallisirtem Zustande



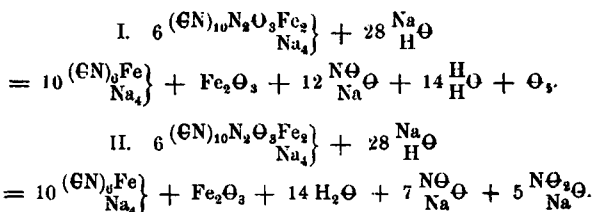
berechnet	gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$(\text{CN})_{30}$ 45,29	—	—	44,84	44,98	—	—	—	—
Fe_5 16,28	—	16,06	16,08	16,15	—	—	—	—
Na_{12} 16,02	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe^{III} 3,25	3,14	3,26	3,24	3,60	3,25	3,58	—	—
$(\text{N}\Theta)_5$ 8,72	—	—	8,89	—	9,19	9,12	8,68	8,70
$10 \text{H}_2\Theta$ 10,44	—	—	—	—	—	—	—	—
100,00.								

Die Zersetzung durch Natriumhydrat würde dann nach folgender Gleichung verlaufen :

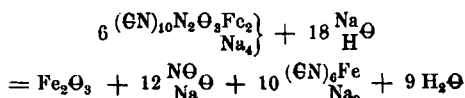


*) Unter der Annahme, daß das Oxydeisen quadrivalent sei und nur zu je zwei Atomen ($\text{Fe}_2\text{VI} = 112$) in Verbindungen auftrete, müßte diese Formel natürlich verdoppelt werden.

Wie oben erwähnt, nimmt Hadow in dem Nitroprussidnatrium nicht die Gruppe $\text{N}\Theta$, sondern die Gruppe $\text{N}_2\Theta_3(2 \times \text{NO}_3)$ *) an. Wollte man mit Hülfe seiner Formel die Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat erklären, so wäre dieselbe nur nach den beiden folgenden Gleichungen denkbar :



Es wäre auch noch die Entstehung von Ferridcyanatrium nach dieser Formel nach der Gleichung :



möglich. Dafs Ferridcyanatrium nicht entsteht, beweisen aufser der qualitativen Reaction die Bestimmungen III. bis IV. des Rückstandes, den der Silber Niederschlag des Einwirkungsproductes beim Glühen hinterliefs.

Nach der Gleichung I. müfste Sauerstoff entstehen — es müfste bei der Reaction Gasentwicklung eintreten —, eine Erscheinung, die, wie ich nachgewiesen habe, nicht statthat. Aber ebensowenig stimmt die Gleichung II. mit den beobachteten Thatsachen. Nach ihr würde der überschüssige Sauerstoff zur Oxydation von salpetrigsaurem zu salpetersaurem Salze verwandt werden. Es hätte alsdann nur so viel Natriumnitrit gebildet werden können, als 5,71 pC. $\text{N}\Theta$ entspricht, während in der That weit mehr, einer Menge von 8,86 pC. $\text{N}\Theta$ entsprechend, gefunden worden ist.

*) $\Theta = 8$.

Ich habe mich indessen auch noch durch directen Versuch davon überzeugt, daß bei jener Reaction keine Salpetersäure gebildet wird. Eine abgewogene Menge Nitroprussidnatrium wurde bis zur vollständigen Zersetzung mit Natronlauge gekocht. Dann wurde in die alkalische Flüssigkeit ein Gemisch von Zink und Eisenspähen gebracht, um die Oxydationsstufen des Stickstoffs in Ammoniak zu überführen. Nach mehrstündigem Destilliren unter Einleitung der Dämpfe in titrirte Säure wurde das gebildete Ammoniak bestimmt. Wäre Salpetersäure vorhanden gewesen, so hätte natürlich mehr Ammoniak entstehen müssen, als der gefundenen Menge von salpetriger Säure entspricht.

0,8449 Grm. Nitroprussidnatrium lieferten 0,03799 NH_3 , entsprechend 4,81 pC.

Die Formel von Gerhardt verlangt 5,70 pC.

Die Formel von Hadow verlangt 5,55 pC.

Die von mir aufgestellte verlangt 4,93 pC.

Es wird somit bei der Einwirkung von Natriumhydrat auf Nitroprussidnatrium keine Salpetersäure gebildet, und sämtlicher Stickstoff, der nicht als Cyan darin enthalten ist, tritt bei dieser Reaction in Form von salpetrigsaurem Salze aus.

Nach einer Beobachtung von Herrn Prof. Städeler *) wird bei dem Kochen von Nitroprussidnatrium mit Natrium-

*) Privatmittheilung an Herrn Prof. Wislicenus. Ich kann diese Beobachtung Städeler's vollständig bestätigen. Hadow erklärt, daß bei dieser Reaction Ferridecyanatrium entstehe, und führt sie mit als Stütze für die Richtigkeit seiner Formel an. Diese Angabe ist vollständig unrichtig. Versetzt man das Reactionsproduct mit Kupfersulfat, so erhält man nur Ferrocyan Kupfer, das beim Zerlegen mit Kaliumhydrat und Ausfällen der erhaltenen Lösung mit Eisenchlorid Berlinerblau liefert. In dem Filtrat von letzterem ist durch Eisenvitriol u. s. w. auch keine Spur einer Ferridecyanverbindung nachzuweisen.

hydrat kein Eisenoxyd abgeschieden, wenn gleichzeitig Cyankalium in gewisser Menge zugesetzt wird. — Man könnte versucht sein, diese Thatsache zu Gunsten der älteren Formel zu deuten. Sie würde dann darauf beruhen, daß das Eisenoxydul, das sich abscheiden sollte, durch Cyankalium direct in Ferrocyankalium verwandelt wird. Es müßte aber alsdann, da keine Eisenoxydabscheidung stattfindet, um $\frac{1}{5}$ mehr salpetrigsaures Salz gefunden werden, als bei der Abwesenheit von Cyankalium, da ja die ältere Formel das auftretende Eisenoxyd als auf Kosten der Nitrite oxydirtes Eisenoxydul betrachten muß. Ein solches Plus von salpetrigsauren Salzen findet sich aber nicht, wie nachfolgende Belege zeigen. Andererseits läßt sich aber frisch gefälltes Eisenoxyd nach Versuchen von Professor Wislicenus leicht zum großen Theile durch Kochen mit Cyankalium in alkalischer Lösung in Ferrocyankalium verwandeln. Das Nichtauftreten von Eisenoxyd bei der Einwirkung von Natriumhydrat und Cyankalium auf Nitroprussidnatrium ist demnach durchaus kein Beweis für die Nichtexistenz von Oxydeisen im Nitroprussidnatrium. Ich habe diese Reaction auch quantitativ verfolgt. Durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kalilösung wurde reines Cyankalium dargestellt (es ergab die Analyse 39,89 pC. Cy; KCy verlangt 39,87 pC.). Mit demselben wurde eine Lösung hergestellt, in welcher der Cyankaliumgehalt durch Titration nochmals festgestellt wurde.

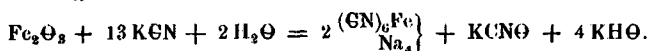
Wäre die Formel $(\text{CN})_5\text{N}\overset{\ominus}{\text{Fe}}_{\text{Na}_2}$ des Nitroprussidnatriums richtig, so müßte bei der Anwendung gleicher Molecule Nitroprussidnatrium und Cyankalium, beim Kochen mit Natriumhydrat keine Abscheidung von Eisenoxyd eintreten.

Genau in den diesem Verhältnisse entsprechenden Zahlen wurde nachfolgender Versuch angestellt. 2,0526 Grm. Nitro-

prussidnatrium wurden in Wasser gelöst und mit 22 CC. Cyankaliumlösung versetzt (berechnet 0,44775 Grm. KCy = 21,67 CC.). Nach Zufügen von Natriumhydrat und Erhitzen trat schon vor dem Sieden Trübung der Flüssigkeit ein und es setzten sich Flocken von Eisenoxyd ab. Nach Entfernung derselben und der Abscheidung der Ferrocyanverbindungen wurde in der Flüssigkeit die gebildete Nitritmenge bestimmt. Sie ergab sich auf NO berechnet zu 0,1761 Grm. = 8,56 pC.

Es hatte also bei Anwendung der genau entsprechenden Menge von Cyankalium weder eine Aufhebung der Abscheidung von Eisenoxyd, noch eine Vermehrung der Quantität der Nitrite stattgefunden, wie dieß nach der älteren Formel durchaus hätte geschehen müssen.

Unter Zugrundelegung der von mir aufgestellten Formel müßten 2 Molecule Nitroprussidnatrium 1 Molecule Fe_2O_3 liefern, das sich mit Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium und Kaliumcyanat umsetzen würde nach der Gleichung :



Es müßte alsdann bei Anwendung von 13 Mol. Cyankalium auf 2 Mol. Nitroprussidnatrium durch Kochen mit Natriumhydrat keine Eisenoxydabscheidung mehr stattfinden. Genau in demselben Verhältniß stehen die angewandten Quantitäten von Nitroprussidnatrium und Cyankalium bei folgendem Versuche.

1,4191 Grm. Nitroprussidnatrium und 0,3482 Grm. KCN wurden in wässeriger Lösung mit NaH_2O gekocht. Selbst nach längerem Sieden blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, es entstand keine Spur von Eisenoxyd. Die Nitritmenge wurde nach angegebener Methode bestimmt; sie betrug 0,12847 Grm. = 8,69 pC. NO.

Die Formel $\left\{ \begin{array}{c} [(\text{CN})_6\text{Fe}]_2 \\ (\text{NO})_2\text{FeNa}_{12} \end{array} \right\} + 10 \text{H}_2\text{O}$ verlangt 8,72 pC.

Die Formel $\left\{ (\text{CN})_5\text{N}\Theta\text{Fe} \right\}_{\text{Na}_2} + 2 \text{H}_2\Theta$ verlangt 10,07 pC.

Nachstehend stelle ich zur Vergleichung die von mir erhaltenen Resultate., auf Elemente berechnet, mit den Ergebnissen der Analysen von Playfair und Kyd zusammen. Zur Vervollständigung habe ich noch eine directe Eisen- und Natriumbestimmung durch Zerlegen des Nitroprussidnatriums mit Schwefelsäure ausgeführt.

0,6810 Grm. lieferten 0,1893 Eisenoxyd, entsprechend 19,45 pC. Fe, und 0,3349 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 15,92 pC. Na.

		Mittelwerthe		
berechnet		Playfair	Kyd	Weith
C ₃₀	20,90	19,98	20,82	20,75
N ₃₅	28,45	28,28	29,35	28,44
Fe ₆	19,51	19,53	19,70	19,42
Na ₁₂	16,02	15,84	15,42	15,92
H ₂₀	1,19	1,42	1,32	—
Θ ₁₅	13,93	—	—	—
	100,00.			

Zur Controle meiner Formel habe ich ausserdem noch eine Analyse des Nitroprussidkupfers vorgenommen. Dasselbe war durch Fällen von reiner Nitroprussidnatriumlösung mit Kupfersulfat und Trocknen bei 100° erhalten worden.

Aus den Analysen Playfair's läßt sich für dasselbe die Formel $\left\{ [(\text{CN})_5\text{Fe}]_3 \right\}_{(\text{N}\Theta)_5\text{FeCu}_6} + \text{H}_2\Theta$ berechnen.

0,2843 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2257 CO₂ und 0,0053 H₂Θ.

0,5391 Grm. lieferten nach dem Zerlegen mit Schwefelsäure 0,155 CuΘ und 0,1564 Fe₂O₃.

	berechnet	gefunden	
		Playfair	Weith
C_{30}	21,69	21,35	21,65
$N_{3,5}$	29,52	29,86-31,12	—
Fe_6	20,24	20,51	20,31
Cu_6	22,65	22,79	22,95
H_2	0,13	0,31	0,21
O_6	5,77	—	—
	100,00.		

Das Nitroprussidkupfer verhält sich dem Kaliumhydrat gegenüber vollständig dem Nitroprussidnatrium analog. Das mit dem Ferrocyan in Verbindung stehende Cu, Fe und N \bar{O} wird in Form von Oxyd, resp. Hydrat und Salz abgeschieden, während sich gleichzeitig Ferrocyanatrium erzeugt. Etwas, wenn auch sehr wenig, Kupfer bleibt indeß immer in Form von Cyankupfer-Cyankalium in Lösung, während etwas mehr Fe_2O_3 abgeschieden wird, als der Formel entspricht.

Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Natriumamalgam.

Zink und Salzsäure wirken, wie schon Playfair gezeigt hat, auf Nitroprussidnatrium nicht. Eben so scheinen nach meinen Versuchen Zinn und Salzsäure ohne erhebliche Einwirkung auf dasselbe zu sein. Bringt man dagegen Nitroprussidnatrium in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so tritt sofort lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit nimmt unter Erwärmen eine dunkle Farbe an, ohne dafs Gasentwicklung eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Eisens in Form von gelbrothem Oxyd *) ab (1,5 bis

*) Das hierbei ausgeschiedene Eisenoxyd hat genau dieselbe Eigenschaft, wie das beim Behandeln des Nitroprussidnatriums mit Natriumhydrat erhaltene; es läßt sich darin keine Spur von Oxydul nachweisen. Dieses Auftreten von Eisenoxyd in Gegenwart eines

2 pC.) und die Flüssigkeit färbt sich goldgelb. Sobald kein Nitroprussidnatrium mehr in der Lösung ist, unterbricht man die Einwirkung, man erhält dann durch Alkohol einen beträchtlichen gelben krystallinischen Niederschlag. Mäßigt man die Reaction durch Einstellen des Gefäßes in Eis, so erhält man fast kein Eisenoxyd. — Früher glaubte ich jenen Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen zu können. Ich erhielt in der That farblose Krystalle, für die ich aus meinen Analysen die Formel $C_6N_5H_3Fe_2Na_4 + 10 H_2O$ fand. Jene Formel, die ich mit Vorbehalt in einer Notiz *) aufstellte, habe ich durch spätere Versuche nicht bestätigt gefunden. Es sind nämlich die farblosen Krystalle ein Zersetzungsproduct der ursprünglichen Verbindung. Der durch Alkohol erhaltene gelbe krystallinische Niederschlag ist außerordentlich leicht veränderlich. Schon nach wenigen Stunden zersetzt sich seine wässerige Lösung in der Kälte. Es entwickelt Ammoniak, die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd und zuletzt ist die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von Ferrocyanatrium übergegangen.

Die oben erwähnten farblosen Krystalle waren Ferrocyanatrium **) mit einer nur geringen Beimengung des ur-

reducirenden Mittels ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel. Durch Versuche habe ich mich überzeugt, daß man aus gemischten Lösungen von Eisenvitriol und Kaliumnitrit nach dem Zusammenbringen mit Natriumamalgam nie Eisenoxyd erhält. Es entstehen dunkelgrüne oder schwarze Niederschläge, die beim Auflösen in Salzsäure Stickoxyd entwickeln und deren Lösung die intensivsten Eisenoxydulreactionen giebt. Sulfoeyankalium gab mir eine schwachrothe Färbung; wahrscheinlich wurden durch spätere Oxydation an der Luft Spuren von Eisenoxyd gebildet.

*) Zeitschr. f. Chemie 1865, 625.

**) Das so erhaltene Ferrocyanatrium unterscheidet sich wesentlich von dem gewöhnlichen Salze $\left. \begin{matrix} (GN)_6Fe \\ Na_4 \end{matrix} \right\} + 12 H_2O$. Während das

sprünglichen Productes. Vieler Versuche ungeachtet gelang es mir nicht, aus dem ersten Einwirkungsproduct reine Verbindungen darzustellen. Ich versuchte daher die Anwendung einer anderen Methode, die Anfangs bessere Resultate zu versprechen schien. Es wurde Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Nitroprussidnatrium einwirken lassen. Nach kurzer Zeit hatte sich ein beträchtlicher Niederschlag gebildet, der aus dem Einwirkungsproduct und einer Verbindung von Nitroprussidnatrium mit Natriumhydrat bestand, die in Alkohol unlöslich ist *). Eine Abscheidung von Eisenoxyd hatte nicht stattgefunden. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Essigsäure neutralisirt und durch Alkohol gefällt; Natriumacetat und Nitroprussidnatrium gingen in Lösung, während das Reductionsproduct sich in Form ölförmiger Tropfen abschied, die durch kein Mittel zum

letztere in Form von isometrischen gelben Krystallen anschießt, stellt ersteres sehr lange Nadeln dar, die vollständig farblos sind und nach der Bestimmung des Herrn Prof. Kennigott dem klinorhombischen System angehören. Es zeigt sich gewöhnlich die Combination der vorherrschenden Längsflächen mit dem Prisma und der hinteren und vorderen Hemipyramide.

Unter dem Mikroscope bemerkt man in den Krystallen viele Blasen mit Flüssigkeitseinschluß. Außerdem zeigt dieses Salz einen bedeutend geringeren Wassergehalt, als das gewöhnliche. Wegen des mechanisch eingeschlossenen Wassers liefs sich das Krystallwasser nicht genau bestimmen; man kann nämlich ersteres selbst durch anhaltendes Pressen und Zerreiben nicht entfernen.

Ueber Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° entweicht sämmtliches Wasser. Im Mittel vieler Bestimmungen ergab sich der Wassergehalt zu 36 pC. $\left. \begin{matrix} \text{GN}_5\text{Fe} \\ \text{Na}_4 \end{matrix} \right\} + 9 \text{H}_2\text{O}$ verlangt 34,76 pC.

Man kann dieselbe Verbindung erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Ferrocyanatrium zum Sieden erhitzt und dann so lange Alkohol zusetzt, bis eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das farblose Salz in oft mehrere Zoll langen Nadeln aus.

*) Siehe Playfair, diese Annalen LXXIV.

Krystallisiren zu bringen waren. Durch Zusammenbringen der Lösung derselben mit Kupfersulfat erhielt ich einen dunkelpurpurfarbigen Niederschlag, der, von verschiedenen Darstellungen herstammend, verschiedene Zusammensetzung zeigte.

Die Baryumverbindung, durch Zusammenbringen der concentrirten Lösung des Einwirkungsproductes mit concentrirter Chlorbaryumlösung erhalten, stellt einen hellgelben krystallinischen Niederschlag dar, der sich indessen so rasch verändert, daß er beim bloßen Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure eine dunkelmoosgrüne Farbe annimmt. Zahlreicher Analysen ungeachtet konnte ich für denselben zu keiner bestimmten Formel gelangen.

Die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium verläuft in wässriger Lösung anders, als in alkoholischer. Bei der ersteren wird wahrscheinlich das Nitroxyl in die Gruppe NH_2 verwandelt, bei der letzteren findet Entziehung von Nitroxyl und Substitution derselben durch Natrium statt. Die bei Einwirkung in wässriger Lösung entstehenden Producte zeigen beinahe dasselbe Verhältniß von Cyan zu Metall, wie das Nitroprussidnatrium, und sie entwickeln mit Alkalien beträchtliche Mengen von Ammoniak (2,5 pC. NH_3 ergab die wasserhaltende Natriumverbindung).

Ganz anders verhalten sich die Producte, die bei der Einwirkung in alkoholischer Lösung entstehen; sie enthalten weit mehr Metall als dem Verhältniß zwischen Metall und Cyan im Nitroprussidnatrium entspricht, und entwickeln mit Alkalihydraten nur sehr geringe Quantitäten von NH_3 (0,1 bis 0,3 pC.). — Beide haben übrigens die typische Eigenschaft mit dem Nitroprussidnatrium gemein, durch Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyanatnatrium zu liefern. Wahrscheinlich laufen beide Processe, Entziehen von Nitroxyl und Substitution desselben durch

Natrium und Umwandlung von $\text{N}\Theta$ in NH_3 , bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium parallel.

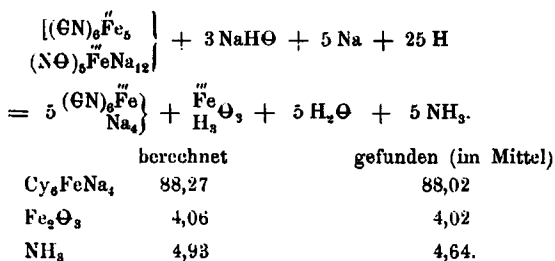
Eine Eigenschaft haben übrigens alle Reductionsproducte des Nitroprussidnatriums gemein: bringt man sie nämlich mit oxydirenden Substanzen zusammen, so erhält man eine undurchsichtige Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser eine intensive, prachtvoll blaue oder violette Färbung zeigt, die fast genau dieselbe Nüance, wie die beim Zusammentreffen von Schwefelmetallen mit Nitroprussiden entstehende besitzt. Die Reaction ist so empfindlich, daß wenige Milligramme der Baryumverbindung genügen, um einen halben Liter Wasser intensiv blau zu färben. Beim Zusammentreffen mit NH_3 und NH_4S verschwindet die Färbung sofort. Am Schönsten wird sie durch Chlorkalk und durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure hervorgerufen. Salpetersäure erzeugt dieselbe nicht sofort, sondern erst beim Zusammentreffen mit Zink und vorausgegangener Bildung von salpetriger Säure.

Ganz anders verläuft die Einwirkung des Natriumamalgams in der Hitze. Man erhält dann direct die Zersetzungsproducte des in der Kälte sich bildenden Körpers, nämlich Ferrocyanatrium, Ammoniak und Eisenoxyd. Die Zersetzung ist dann der durch Natriumhydrat bewirkten ganz analog, und es wurde dieselbe auch zur Prüfung der Richtigkeit der oben aufgestellten Formel benutzt. Das Ammoniak wurde durch Einleiten in Normaloxalsäure, das Ferrocyanatrium durch Titration mit Chamäleon bestimmt.

- 1) 4,0721 Grm. gaben 0,1630 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,02 \text{ pC. Fe}_2\text{O}_3$.
- 2) 2,2242 Grm. gaben so viel NH_3 , daß 6,2 CC. Normaloxalsäure gesättigt wurden, $= 0,1064 \text{ Grm. NH}_3 = 4,78 \text{ pC.}$
- 3) 4,2921 Grm. wurden nach Austreiben des Ammoniaks auf 1000 CC. gebracht. 100 CC. entfärbten 13,1, 13,2, 13,0 CC. Chamäleon (Titer $106 = 10 \text{ N.}\ddot{\text{O}}$), entsprechend 87,86 pC. Ferrocyanatrium.
- 4) 5,1605 Grm. gaben 0,2390 $\text{NH}_3 = 4,50 \text{ pC.}$

Die Lösung wurde auf 1000 CC. gebracht. 100 CC. entfärbten 15,9, 15,8 und 15,8 CC. Chamäleon (Titer 106), entsprechend 88,18 pC. Ferrocyanatrium.

Diese Zahlen stimmen vollständig mit den aus der Umsetzungs-gleichung berechneten :



Electrolyse des Nitroprussidnatriums. — Schlagdenhauffen *) unterwarf eine zweiprocentige Nitroprussidnatriumlösung der Electrolyse. Er erhielt am positiven Pole Berlinerblau und wahrscheinlich eine Ferrocyanverbindung. Als auftretende Gase bezeichnet er Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure. Stickoxyd fand er nicht, sofern dasselbe in Ammoniak übergehe. — Nach meinen Versuchen ist der Verlauf der Electrolyse je nach dem Concentrationsgrade der Lösung ein außerordentlich verschiedener.

Bei Anwendung von vier Grove'schen Elementen und einer Concentration von 1 Theil Nitroprussidnatrium auf 6 Theile Wasser trat gleich Anfangs an beiden Polen Gasentwicklung auf, und zwar bildete sich am negativen Pole Ammoniak und Cyanammonium, während am positiven sich Stickoxyd entwickelte.

Als letzte Producte traten außerdem am positiven Pole auf : Berlinerblau, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff; am negativen Pole bildete sich Nitroprussideisen und eine Ver-

*) Jahresber. f. Chemic u. s. w. für 1863, S. 305.

bindung, die in allen ihren Eigenschaften und Reactionen mit dem Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Nitroprussidnatriumlösung übereinstimmte.

Bei Anwendung einer Lösung von 1 Thl. Nitroprussidnatrium in 15 Thl. Wasser und unter sonst gleichen Bedingungen fand Anfangs am positiven Pol Abscheidung von Berlinerblau statt, während sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff entwickelte. — Am negativen Pol hatte sich braunes Nitroprussideisen abgeschieden, während sich selbst nach 30 Stunden keine Spur von Gas gebildet hatte. Nach Entfernung der festen Einwirkungsproducte trat dann am positiven Pol Stickoxyd, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff auf, während sich am negativen Pol Ammoniak entwickelte und sich dieselbe Verbindung bildete, die bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium entstand.

Brom wirkt auf Nitroprussidnatrium bei Temperaturen bis zu 100° nicht ein. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 120 bis 140° findet dagegen vollständige Zersetzung statt. Es bilden sich Gase, CO_2 , HCy , in so beträchtlicher Menge, dafs sehr häufig das Rohr explodirt. Als Hauptproduct der Zersetzung wird stets, selbst bei grossem Bromüberschufs, neben Bromnatrium ein brauner krystallinischer Körper gebildet, der seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach Nitroprussideisen ist.

0,1852 Grm. desselben gaben 0,0992 Fe_2O_3 , entsprechend 37,52 pC. Fe.

Nitroprussideisen verlangt 37,92 pC. und ist eine Oxydul-eisenverbindung, die beim Zusammentreffen von Eisenoxydulsalzen mit Nitroprussidnatrium entsteht.

Eine angesäuerte wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium färbt Jodkaliumstärkepapier intensiv blau. Durch diese Reaction hoffte ich ebenfalls die Reduction des Nitroprussidnatriums zu erreichen. Indessen wird in der Kälte beim Zusammentreffen von Nitroprussidnatrium mit Jodwasserstoff nur sehr wenig Jod abgeschieden. Beim gelinden Erwärmen findet dagegen vollständige Zersetzung statt.

Das Anfangs in reichlicher Menge sich abscheidende Jod wirkt selbst wieder ein. Es entsteht Jodcyan, Cyanwasserstoff und als Hauptproduct Nitroprussideisen.

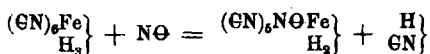
Wird Nitroprussidnatrium für sich unter Luftabschluss im bedeckten Tiegel erhitzt, so bleibt unter lebhafter Gasentwicklung eine dunkle Masse zurück, die an Wasser unter Zurücklassen von Eisenoxyd Ferrocyanatnatrium abgibt. Die wässrige Lösung reagirt vollständig neutral, ist frei von Cyannatrium und enthält nur Ferrocyanatnatrium.

Cloëz und Guignet *) geben an, dass das Kaliumpermanganat das Nitroprussidnatrium unter Salpetersäurebildung oxydire. Diese Reaction findet weder in neutraler, noch in saurer Lösung, noch beim Erhitzen statt. Dagegen wirken beide Körper leicht in alkalischer Lösung auf einander ein. Es entstehen dabei salpetersaure Salze und Ferridcyanverbindungen.

Synthese des Nitroprussidnatriums.

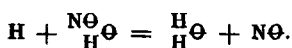
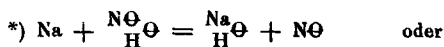
Die Annahme, dass Nitroprussidnatrium durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ferridcyanwasserstoff unter Austreten von Blausäure nach der Gleichung

*) Diese Annalen CVIII, 378.



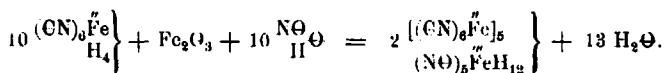
entstehe, war der Hauptgrund für die Aufstellung der jetzt noch gebräuchlichen Formel des Nitroprussidnatriums. Durch die Untersuchungen Hadow's wird diese Annahme widerlegt, insofern er findet, daß reines Stickoxyd nicht unter Bildung von Nitroprussiden auf Ferridcyanwasserstoff einwirkt.

Hadow zeigt dann, daß man durch Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetrigsaurem Natron und Essigsäure auf Ferridcyanverbindungen Nitroprusside erhalte. Auf Grund dieser Beobachtung nimmt er salpetrige Säure $\text{NO}_3 (\text{N}_2\Theta_3)$ in dem Nitroprussidnatrium an. Daß diese Voraussetzung durchaus mit der thatsächlichen Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat in Widerspruch steht, wurde oben gezeigt. Die einfachste, und auch von den Thatsachen vollständig bestätigte Erklärung dieser Reaction ist die, daß salpetrige Säure in der Weise einwirkt, daß sie den Ferro- oder Ferridcyanverbindungen Metall oder Wasserstoff entzieht, die in oxydirtem Zustande austreten, während an ihrer Stelle der Rest $\text{N}\Theta$ aufgenommen wird *). — Das Auftreten des Cyanwasserstoffs bei der Einwirkung der Salpetersäure oder salpetrigen auf Ferro- oder Ferridcyanüre ist durchaus kein Beweis für die Annahme, daß die Nitroprusside durch Substitution von $\text{N}\Theta$ oder $\text{N}_2\Theta_3$ für HCy in jenen Verbindungen entstehen. Die bloße Zusammensetzung der Ferro- und Ferridcyanüre im Vergleich zu der der Nitroprusside zeigt, daß eine Entwicklung von Blausäure eintreten muß. In ersteren ist das Verhältniß von Cyan zu Eisen wie 6 : 1, in letzteren finden wir dagegen auf 6 Atome Cyan 1,2 At.



Eisen. Dieses Plus von Eisen kann aber bei der Einwirkung der Oxydationsstufen des Stickstoffs nur aus dem angewandten Ferro- oder Ferridcyanür genommen werden. Es muß daher bei dieser Reaction von 6 angewandten Moleculen eines unter Bildung von HCy zerstört werden.

Die Synthese des Nitroprussidnatriums, die ich, ohne von der früheren Arbeit Hadow's Kenntnifs zu haben, ausführte, gründete sich auf die Umkehr der Zersetzung, die das Nitroprussidnatrium bei Behandlung mit Natriumhydrat erleidet. Bei dieser Reaction entstand Ferrocyanatrium, Eisenoxyd, sowie Kaliumnitrit, und es lag nahe, durch Zusammenbringen dieser Zersetzungsproducte Nitroprussidnatrium zu regeneriren. Die Reaction würde nach folgender Gleichung verlaufen :



Der Versuch hat meine Voraussetzung vollständig bestätigt. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Ferrocyanatrium und Kaliumnitrit mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid, so löst sich der Anfangs entstandene Niederschlag von Berlinerblau sogleich nach dem Umschütteln wieder zu einer braunen Flüssigkeit auf. In diesem Stadium läßt sich in der Flüssigkeit noch viel Ferrocyanatrium nachweisen, so daß jedenfalls Berlinerblau hätte gebildet bleiben müssen, wenn das Oxydeisen nicht in den Complex des Nitroprussidmoleculs eingetreten wäre.

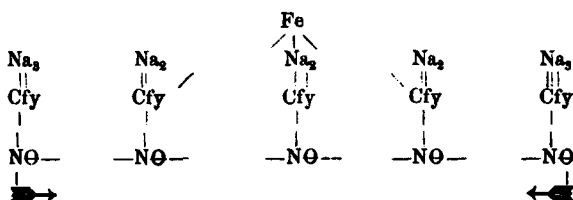
Anfangs hatte sich in der Flüssigkeit etwas Ferridcyanatrium gebildet, das indessen im Verlaufe des Processes vollständig in Nitroprussidnatrium umgewandelt wurde. Nach dreitägigem Stehen ließen sich in der Lösung weder Ferro- noch Ferridcyanverbindungen mehr nachweisen. Die Flüssigkeit wurde nach dem Entfernen einer unbedeutenden Quan-

tität von Berlinerblau annähernd mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann durch Kupfersulfat gefällt. Das erhaltene Nitroprussidkupfer erwies sich als völlig rein und mit dem gewöhnlichen identisch. Aus 50 Grm. gelbem Blutlaugensalz wurden auf diese Weise 36 Grm. Nitroprussidkupfer, entsprechend 37.2 Grm. Nitroprussidnatrium erhalten, also annähernd die theoretische Menge, die 38.9 Grm. beträgt. Nach der früheren Methode wurde höchstens $\frac{1}{6}$ des angewandten Ferrocyankaliums in Form von Nitroprussidnatrium erhalten. Ueberhaupt sind nach der älteren Anschauungsweise, wegen des Entstehens von HCy, aus 50 Grm. Ferrocyankalium nur 35,8 Grm. Nitroprussidnatrium theoretisch möglich. Die ganze Reaction verläuft sehr glatt; aufser dem Berlinerblau treten höchstens noch sehr geringe Mengen von Cyanwasserstoff auf.

Das Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Quecksilberoxyd, seine Zersetzung durch Natriumhydrat unter Bildung von Ferrocyanatrium zeigt, dass dasselbe vorwiegend Oxyd-eisen enthält, dass es eine Ferrocyanverbindung ist. Aber auch Oxydeisen müssen wir im Nitroprussidnatrium annehmen. Die Abscheidung von Eisenoxyd bei der Einwirkung von Natriumamalgam, bei der Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natriumhydrat unter den angeführten Bedingungen sprechen unwiderleglich für diese Annahme.— Das Verhältniss des durch Natriumhydrat abspaltbaren Oxydeisens zu dem fester gebundenen Oxyd-eisen ist 1 : 5; wir müssen demnach mindestens 6 Atome Eisen in dem Nitroprussidnatrium annehmen. Es wäre dasselbe als polymeres fünffaches Ferrocyanatrium zu betrachten, in welchem 3 Atome Natrium durch ein trivalentes Eisenatom vertreten wären, während weitere 5 Atome Natrium durch 5 NO substituiert sind. Diese Annahme erklärt die Zersetzungen des Nitroprussidnatriums vollständig, und auch die mitgetheilte Synthese spricht für dieselbe. Durch Zuführung von Oxyd-

eisen und der Gruppe NO wird unter Entziehung von Metall Nitroprussidnatrium aus dem Ferrocyanatnatrium gebildet.

Von der Constitution des Nitroprussidmoleculs kann man sich vielleicht durch folgendes Schema Rechenschaft geben, worin Cfy die quadrivalente Gruppe Ferrocyan ($(\text{CN})_6\text{Fe}$) bedeutet. Das Ferrocyan wäre dann durch Natrium, Nitroxyl und Oxydeisen gesättigt, während der Zusammenhang der fünf Ferrocyangruppen durch das Nitroxyl — das, nach unserer Kenntniss von den Valenzen des Stickstoffs und Sauerstoffs, auch trivalent wirken kann — bedingt würde.



Herr Prof. Dr. Wislicenus, in dessen Laboratorium ich vorliegende Untersuchung ausführte, hat mich im Verlaufe derselben vielfach mit Rath und That unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben hiermit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Februar 1868.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde; von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Während man bereits eine große Anzahl von Substitutionsproducten der Säuren kennt, sind analoge Derivate der entsprechenden Alkohole und Aldehyde nur spärlich vertreten. Es giebt bis jetzt keine *gechlorten Aldehyde*, weil