

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefelwasserstoff	0,10	—	—	0,10
Kohlensäure	19,35	—	—	19,35
Sauerstoff	0,25	—	—	0,25
Wasserstoff	—	7,53	7,36	7,45
Stickstoff	—	—	—	72,85
				<u>100,00</u>

Die Schwefelwasserstoff-Bestimmung entbehrt natürlich aller Zuverlässigkeit, da die erhaltene Zahl nicht nur innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegt, sondern die Menge des Schwefelwasserstoffes durch die Art der Auffangung des Gases sich vermindert haben muss. Der gefundene Sauerstoffgehalt kann kaum dem Gase ursprünglich beigemischt gewesen sein, sondern stammt höchst wahrscheinlich aus dem Wasser. Ueberhaupt müssen die Zusammensetzungsverhältnisse des Gasgemenges durch die Art der Ansammlung einige Modificationen erfahren haben, welche aber das Hauptresultat nicht stören können. Das Gas des Pneumohydrovarium enthält danach wesentlich Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff ohne nachweisbare Quantitäten gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

II. Beitrag zur Kenntniss der Nitroprussidverbindungen

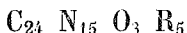
von

Dr. W. Weith.

Obschon bereits Gmelin gezeigt hatte, dass die kaffeebraune Flüssigkeit — die man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Ferrocyanverbindungen erhält — mit alkalischen Schwefelmetallen zusammengebracht,

eine intensiv purpurrothe Färbung erzeugt: waren es doch erst die schönen Untersuchungen Playfair's, durch die die Nitroprussidverbindungen zur allgemeinen Kenntniss kamen.*)

Seine zahlreichen Analysen führten ihn zur allgemeinen Formel



die ihm selbst jedoch unwahrscheinlich erschien. Er nahm an, dass diese Verbindungen zu betrachten seien als Ferrocyanmetalle, in welchen 3 Aeq. Cyan des Ferrocyan durch 3 Aeq. Stickoxydul vertreten seien. Die einfachere Formel $\text{Fe}_2 \left. \begin{array}{l} \text{Cy}_5 \\ \text{NO} \end{array} \right\} + 2 \text{R}$ 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 für die einfachere Formel Playfair's sprechen.

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

Für die Annahme, dass Stickoxyd in den Nitroprussidverbindungen vorhanden sei, anstatt Stickoxydul, wie es die Formel Playfair's verlangt, spricht u. A. auch die von Overbeck***) beobachtete Thatsache, dass Nitroprussidnatrium im Sonnenlichte Stickoxyd entwickelt.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 317.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 340.

***) Poggd. Annalen, Bd. 87, S. 110.

Die Formel Gerhardt's $(\text{CN})_5 \text{NO Fe} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{Na}_2 \end{array} \right.$ lässt jedoch

viele Zersetzungen der Nitroprusside unerklärt, so dass es nöthig war, dieselbe einer Revision zu unterwerfen.

Die grossen Differenzen zwischen den einzelnen Analysen Playfair's und Kyd's (der gefundene Kohlenstoffgehalt schwankt oft um 1%, der Stickstoffgehalt sogar um beinahe 2%) weisen schon darauf hin, dass mittelst der Verbrennung die Formel dieser Verbindungen nicht festgestellt werden kann, und es lag nahe, die Methode, die Rose*) mit Erfolg zur Analyse anderer Cyanverbindungen benutzte, auch auf das Nitroprussidnatrium anzuwenden. Kocht man reines Nitroprussidnatrium, welches durch Zerlegen des Nitroprussidkupfer mit Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt worden ist, nach der angeführten Methode mit Quecksilberoxyd, so findet allerdings eine vollständige Zersetzung desselben statt. Die ganze Masse färbt sich unter Bildung von Quecksilberoxydul chokoladebraun, es bleibt Eisenoxyd zurück und in der abfiltrirten Lösung findet sich Cyanquecksilber neben salpetersaurem und salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. Diese Bildung von Quecksilberoxydul ist ganz analog der von Rose*) beobachteten Thatsache, dass alle Ferrocyanverbindungen beim Zerlegen mit Quecksilberoxyd dasselbe zu Oxydul reduciren. Es rührt diess daher, wie Rose gezeigt hat, dass das im Oxydulzustande in den Ferrocyanverbindungen enthaltene Eisen sich mit dem vorhandenen Quecksilberoxyd zu Eisenoxyd und Quecksilberoxydul umsetzt. Man muss hieraus schliessen,

*) Zeitschrift für analytische Chemie. Bd. 1, S. 288.

dass das Eisen oder ein Theil desselben im Nitroprussidnatrium im Oxydulzustande enthalten ist. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung des Cyans im Nitroprussidnatrium ist diese Methode jedoch nicht anwendbar. Man muss bekanntlich, um das Eisenoxyd und Quecksilberoxyd abfiltrirbar zu machen, Salpetersäure zusetzen; dieselbe macht aber stets aus dem gebildeten salpetrigsauren Salze Stickoxyd frei, das dann zerstörend auf das Cyan wirkt. Bei drei in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden nur 42,87—28,35 und 3,87 % Cyan erhalten.

Es musste daher von dieser Methode abgesehen werden, und es erwies sich nur die folgende als gut ausführbar.

1. Zerlegung des Nitroprussidnatriums mit Natriumhydrat.*)

Schon Playfair hatte beobachtet, dass das Nitroprussidnatrium beim Kochen mit Natriumhydrat vollständig zerlegt werde, und dass sich dabei salpetrigsaures Salz, Eisenoxyd und Ferrocyanatrium bilden. Er giebt noch an, Spuren von oxalsaurem Kali erhalten zu haben, ich vermochte dasselbe nie nachzuweisen. 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 sämmtlicher Stickstoff, der nicht

*) Es gelten in Folgendem die neueren Atomgewichte C = 12, O = 16, Fe = 56, Cu = 63.

als Cyan im Nitroprussidnatrium enthalten ist, in der Form von salpetrigsaurem Natron abgeschieden wird. Die Reaktion verläuft sehr glatt und ist sehr geeignet Aufschluss über die Constitution der Nitroprussidverbindungen zu geben.

Zur Zersetzung des Nitroprussidnatriums kocht man dasselbe so lange mit Natriumhydrat, bis die anfangs goldgelbe Farbe der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist, und trennt von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd durch Filtration. In der alkalischen Lösung fällt man alsdann das entstandene Ferrocyanatnatrium mit Silbernitrat aus. Das gefällte Ferrocyanat Silber wird nach dem Auswaschen, durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure, von anhängendem Silberoxyd befreit und in bei 100° getrocknetem Zustande gewogen. Die von dem Ferrocyanat Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann, zur Bestimmung der darin enthaltenen salpetrigen Säure, nach der Methode von S. Feldhaus*) mit Kaliumpermanganat titirt. Die Versuche, in dem Ferrocyanat Silber das Cyan nach Rose's Methode zu bestimmen, misslingen vollständig, da dasselbe weder durch Kochen mit Quecksilberoxyd noch mit Alkali ganz zersetzt wird.

1. 0,5282 grm. bei 100° getrocknetes Nitroprussidnatrium gaben beim Kochen mit Natron 0,0237 grm. $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ entsprechend 3,14 % Eisen.
2. 0,4621 grm. gaben durch Kali 0,0215 grm. $\text{Fe}_2 \text{O}_3 = 3,26$ % Eisen. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd konnten aus dem Filtrat noch 0,1060 grm. $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ erhalten werden, entsprechend 16,06 % Fe.

*) Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1, S. 426.

3. 0,3757 grm. gaben durch Kali 0,0174 grm. Fe_2O_3 entsprechend 3,24 % Fe und 0,6951 Ferrocyansilber entsprechend 16,08 % Fe und 44,84 % CN. Diese 0,6951 grm. Ferrocyansilber hinterliessen beim Glühen 0,5545 grm. Rückstand entsprechend 79,77 %, reines Ferrocyansilber hätte 79,50 % hinterlassen sollen. Die vom Ferrocyansilber abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte 23,9 cc. Chamäleonlösung, von denen 106,8 cc. 10 cc. Normaloxalsäure entsprechen. Hieraus berechnen sich 8,89 % NO im Nitroprussidnatrium.
4. 0,4720 gaben durch Kali abscheidbar 0,0244 grm. Fe_2O_3 entsprechend 3,60 % Fe und 0,8765 grm. Ferrocyansilber entsprechend 16,15 % Fe und 44,98 % CN. Diese hinterliessen beim Glühen 0,6980 grm. Rückstand entsprechend 79,60 % berechnet 79,50 %.
5. 0,3496 grm. Nitroprussidnatrium gaben beim Kochen mit Kali 0,0163 grm. Fe_2O_3 entsprechend 3,25 % Fe. Die vom Ferrocyansilber abfiltrirte Flüssigkeit entfärbte 22,9 cc. Chamäleonlösung, deren Titre (auf 10 Normaloxalsäure) 106,8 war. Diess entspricht 9,19 % NO.
6. 2,0172 grm. gaben 0,1033 grm. durch Kali abscheidbares Eisenoxyd entsprechend 3,58 % Fe. Das Filtrat wurde dann auf 600 cc. verdünnt, nachdem das Ferrocyannatrium durch Silbernitrat ausgefällt worden war.

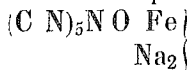
100 cc. dieser Lösung entsprechend 0,3362 grm. Nitroprussidnatrium entfärbten 21,8 cc. Chamäleon, 100 cc. entfärbten 21,9 cc. Chamäleon, 100 cc. entfärbten 22,0 cc. Chamäleon.

Mittel 21,9 cc.

Der Titre der Chamäleonlösung war 107,0 cc. auf 10 Normaloxalsäure. Hieraus berechnet sich der Stickoxydgehalt des Nitroprussidnatriums auf 9,12 %.

Das hierbei gebildete Ferrocyan Silber wurde durch Behandlung mit Kaliumhydrat mit negativem Erfolge zu zerlegen versucht. Bei 2. wurde eine direkte Cyanbestimmung durch Kochen des mittelst Kaliumhydrat gespaltenen Nitroprussidnatriums mit Quecksilberoxyd versucht. Es zeigte sich aber, wie beim direkten Behandeln des Nitroprussidnatriums mit Quecksilberoxyd, dass die gleichzeitig gebildete salpetrige Säure, beim Versetzen der Masse mit Salpetersäure, einen Theil des Cyans zerstörte.

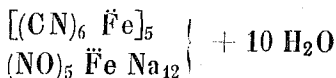
Wie man aus diesen Belegen ersieht, verhält sich die durch Alkalien aus dem Nitroprussidnatrium abscheidbare Eisenmenge zu der die im auftretenden Ferrocyanatrium enthalten ist, fast genau wie 1 : 5. Die jetzige Formel des Nitroprussidnatriums



kann natürlich diese Zersetzung nur durch Zusammentreten von sechs Molekülen Nitroprussidnatrium erklären, von denen jedes $\frac{1}{6}$ Atom zur Bildung von $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ abgeben müsste. Dass diese Annahme den herrschenden Vorstellungen über die atomistische Theorie widerspricht, bedarf kaum der Erwähnung. Wir müssen im Gegentheil annehmen, dass im Nitroprussidnatrium auf 5 Atome Ferrocyan $[(\text{C N})_6 \text{Fe}]$ 1 Atom Eisen enthalten sei, und zwar befindet sich letzteres in der Verbindung im Oxydzustande, wie weiter unten gezeigt werden wird. Eine direkte Natrium- und Eisenbestimmung durch Zerlegung des Nitroprussidnatriums mit Schwefelsäurehydrat führte zu folgendem Resultate:

0,6810 grm. lieferten 0,1893 grm. Eisenoxyd entsprechend 19,45 % Fe und 0,3349 gr. Natriumsulfat entsprechend 15,92 % Na.

Auf Grund der mitgetheilten analytischen Belege berechnet sich die Formel des Nitroprussidnatriums



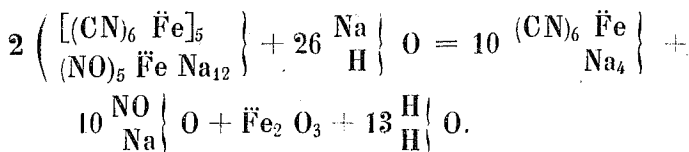
	berechnet		gefunden			
C ₃₀ = 45,29	44,84	44,98				
Fe ₅ = 16,28	16,06	16,08	16,15			
Na ₁₂ = 16,02	15,92					
Fe = 3,25	3,14	3,26	3,24	3,60	3,25	3,58
5 NO = 8,72	8,89	9,19	9,12			
10 H ₂ O = 10,44						
	<u>100,00</u>					

Zur Vergleichung stelle ich diese Zahlen auf Elemente berechnet mit den von Playfair und Kyd erhaltenen Resultaten zusammen:

	Mittelwerthe.			
	berechnet	Kyd.	Playfair.	Weith.
C ₃₀	20,90	20,82	19,98	20,75
N ₃₅	28,45	29,35	28,28	28,44
Fe ₆	19,51	19,70	19,53	19,39 direkt best. 19,45.
Na ₁₂	16,02	15,42	15,84	15,92
H ₂₀	1,19	1,32	1,42	—
O ₁₅	13,93	—	—	—
	<u>100,00</u>			

Wie man durch einen Vergleich leicht sehen kann, stimmen selbst die Analysen Playfair's und Kyd's besser zur neuen Formel als zur bisher gebräuchlichen.

Die Zersetzung durch Natriumhydrat erklärt sich dann leicht nach der Gleichung



2. Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Nitroprussidnatrium.

Zink und Salzsäure wirken, wie schon Playfair gezeigt hat, auf Nitroprussidnatrium nicht ein. Ebenso scheinen Zinn und Salzsäure ohne erhebliche Wirkung auf dasselbe zu sein. Nach mehrwöchentlichem Stehen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Nitroprussidnatrium mit Zinnspähen hatte sich nur ein lachsfarbiger Niederschlag gebildet, der sich als Nitroprussidzinn erwies.

Bringt man dagegen Nitroprussidnatrium in wässriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so tritt gleich eine energische Reaktion ein; die Flüssigkeit nimmt unter starker Erwärmung eine dunkle Farbe an, ohne dass jedoch eine Gasentwicklung hierbei stattfindet. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Eisens (1,7—2,0 %) in Gestalt von wasserfreiem gelb-rothem Oxyd aus und die Flüssigkeit nimmt eine goldgelbe Farbe an. Man lässt das Natriumamalgam so lange einwirken, als noch eine Probe der Flüssigkeit mit Kalihydrat erhitzt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure dem Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Jodkalium eine Färbung ertheilt. Es muss alsdann alles Nitroprussidnatrium umgewandelt sein, denn eine Spur desselben genügt um, durch die beim Kochen mit Alkali gebildete salpetrige Säure, Jod aus Jodkalium frei zu machen.

Die gewöhnliche Nitroprussidreaktion mit alkalischen Schwefelmetallen ist hierbei nicht anwendbar, da schon bei einem mässigen Zusatz von Alkali dieselbe erst nach längerem Stehen und dann nur auf kurze Zeit eintritt. Alsdann unterbricht man die Reaktion. Die goldgelbe Flüssigkeit zeigt sehr schwach den Geruch nach Ammoniak und giebt nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds mit Alkohol einen krystallinischen gelben Niederschlag. Den hierbei entstehenden Körper habe ich schon früher in einer Notiz*) beschrieben. Meine weiteren in dieser Richtung angestellten Versuche haben die Reaktionen desselben vollkommen bestätigt. Ob die dort mit Vorbehalt aufgestellte Formel jedoch die richtige ist, kann ich bis jetzt noch nicht sicher entscheiden. Dieser gelbe Körper kann durch Auswaschen mit Alkohol von anhängendem Natron befreit werden. Er zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkali in Eisenoxyd, Ammoniak und Ferrocyanatrium. Mit der Untersuchung dieses interessanten Körpers und seiner Derivate bin ich augenblicklich noch beschäftigt und hoffe darüber in Bälde berichten zu können.

Anders verläuft jedoch diese Einwirkung in der Hitze. Man erhält alsdann direkt die eben erwähnten Zersetzungsprodukte des in der Kälte sich bildenden Körpers, nämlich Ferrocyanatrium, Eisenoxyd und Ammoniak. Die Zersetzung ist dann der durch Natriumhydrat bewirkten ganz analog, es wurde dieselbe daher auch zur Prüfung der Richtigkeit der oben aufgestellten Formel benutzt.

Das gebildete Eisenoxyd wurde auf bekannte Weise von anhängendem Alkali befreit, das Ammoniak

*) Zeitschrift für Chemie von Hübner. 1865. S. 625.

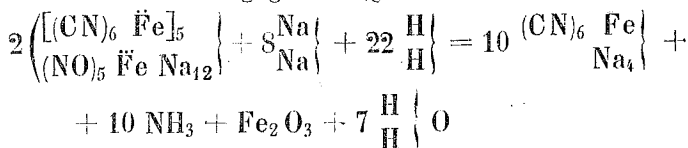
nach der Methode von Mohr in einer gemessenen Quantität von Normaloxalsäure aufgefangen, und das Ferrocyanatnatrium durch Titration mit Camäleonlösung bestimmt.

1. 4,0721 grm. gaben hierbei 0,1630 grm. Eisenoxyd entsprechend 3,26 % Fe,
2. 5,3715 grm. gaben so viel Ammoniak, als zur Sättigung von 13,5 cc. Normaloxalsäure nöthig sind, d. i. 0,2295 gr. oder 4,27 %.
3. 4,2921 grm. gaben eine, 10,9 cc. Normaloxalsäure, entsprechende Menge Ammoniak, d. i. 4,32 %. Die Lösung wurde auf 1000 cc. verdünnt.

100 cc. entfärbten 13,1 cc., 13,2 cc., 13,0 cc., 12,9 cc., Mittel 13,1 cc. Chamäleonlösung, deren Titre auf 10 Normaloxalsäure = 106,0 war. Diess entspricht 44,92 % Cyan.

4. 5,1605 grm. gaben soviel Ammoniak, als zur Sättigung von 13,7 cc. Normaloxalsäure erforderlich ist entsprechend 4,51 %. Die Lösung wurde auf 1000 cc. verdünnt, 100 cc. entfärbten 15,9, 15,8, 15,8 cc. Chamäleonlösung, deren Titre 106 war. Diess entspricht 45,34 % Cyan.

Die Umsetzungsgleichung:



verlangt 45,29 % Cyan 4,90 % NH₃ und 3,25 % Fe, gefunden wurden 45,02 % Cyan, 4,45 % NH₃ und 3,26 % Fe.

Der etwas zu niedrig gefundene NH₃gehalt erklärt sich daraus, dass wahrscheinlich eine geringe Menge

Stickstoff als Gas entweicht. Es ist nämlich sehr

wahrscheinlich, dass hierbei erst Hydroxylamin $\begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{N}$

entsteht und dieses zersetzt sich dann theilweise in NH_3 und freien Stickstoff, wie Lossen*) gezeigt hat. Versetzt man nämlich das Einwirkungsprodukt von Natriumamalgam mit Alkohol, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und scheidet das gebildete Chlornatrium durch wiederholtes Eindampfen und Extrahiren mit absolutem Alkohol aus, so erhält man eine Lösung aus welcher nach der Entfernung des vorhandenen Chlorammoniums mittelst Platinchlorid, kleine farblose prismatische Krystalle anschliessen, die in Wasser leicht löslich sind, mit Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugen und mit Natronlauge unter Gasentwicklung Ammoniak gaben. Es ist diess eine charakteristische Reaktion des Hydroxylamins. Zur definitiven Nachweisung desselben hätte es jedoch grösserer Mengen bedurft, die ich auf diesem Wege nicht erhalten konnte.

Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung einwirken, so erhält man schon in der Kälte eine vollständige Zersetzung. Es scheiden sich alsdann kleine gelbe Tafeln von Ferrocyannatrium aus und in der Lösung lässt sich Ammoniak leicht nachweisen. Gleichzeitig bildet sich hierbei ein schön blau gefärbter Niederschlag, der sich mit Natronlauge in Ferrocyannatrium und Eisenoxyd zerlegt, der also Berlinerblau ist. — Die Entstehung desselben lässt sich leicht durch die Einwirkung des in saurerer Lösung befindlichen Eisenoxyds auf Ferrocyannatrium erklären.

*) Chemisches Centralblatt. 1865. Nr. 61.

3. Einwirkung des Broms auf Nitroprussidnatrium.

Bei Temperaturen bis zu 100° äussert das Brom keine Einwirkung auf Nitroprussidnatrium.

Erhitzt man jedoch im zugeschmolzenen Rohre auf $120-140^{\circ}$, so findet eine vollständige Zersetzung des Nitroprussidnatriums statt. Die sich bildenden Gase üben einen sehr starken Druck aus, so dass gewöhnlich die Röhre explodirt. In einem Falle war die Flüssigkeit vollständig klar, sie enthielt nur Bromnatrium und Eisenbromür, am Boden befand sich ein brauner krystallinischer Körper, der sich mit Natronlauge in Eisenoxyd und Nitroprussidnatrium zerlegen liess.

0,1852 grm. desselben gaben 0,0992 grm. Eisenoxyd entsprechend 37,52 % Fe.

Nitroprussideisen verlangt 37,92 % Fe. Das Nitroprussideisen entsteht aber beim Zusammentreffen von Eisenoxydulsalzen mit Nitroprussidnatrium, enthält also Eisen im Oxydulzustande. Die sich hierbei bildenden Gase waren Cyanwasserstoff und Kohlensäure.

Das Nitroprussideisen entsteht selbst wenn ein grosser Ueberschuss von Brom vorhanden ist. Es wurden z. B. 10 grm. Brom auf 3 grm. Nitroprussidnatrium angewandt, Brom liess sich nach beendigter Reaktion noch als solches nachweisen und trotzdem war diese Verbindung gebildet. Man kann darin nur einen neuen Beweis dafür erkennen, dass ein Theil des Eisens im Nitroprussidnatrium im Oxydulzustande enthalten ist.

Säuert man eine wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium mit Schwefelsäure an, so wird Jodkaliumstärkepapier von derselben intensiv blau gefärbt. Es

lag sehr nahe, die Menge des beim Zusammentreffen von Nitroprussidnatrium, Jodkalium und Schwefelsäure freiwerdenden Jods zu bestimmen. Die Methode von Bunsen, die Titirung des Jods mittelst verdünnter schwefliger Säure, wurde hierbei angewandt. Die erhaltenen Resultate stimmten sehr gut zu einander, gleichviel bei welcher Concentration man operirte, und es ergab sich die Menge des freiwerdenden Jods im Mittel zu 7,94 % des angewendeten Nitroprussidnatriums. Aber die Reaction scheint sich in der Kälte nicht zu vollenden, da stets das Einwirkungsprodukt noch die Nitroprussidreaktionen zeigte. Beim mässigen Erhitzen einer wässrigen concentrirten Lösung von Nitroprussidnatrium mit rauchender Jodwasserstoffsäure fand dagegen eine vollständige Zersetzung unter reichlicher Jodabscheidung statt. Das freiwerdende Jod wirkte aber sofort weiter ein, es bildete sich Jodcyan neben Cyanwasserstoff, und das Endprodukt der Zersetzung war neben Jodnatrium wesentlich derselbe braune Körper, der bei der Einwirkung des Broms entstand, nämlich Nitroprussideisen.

4. Electrolyse des Nitroprussidnatriums.

Schlagdenhauffen*) hat schon eine zweiprozentige Nitroprussidnatriumlösung der Electrolyse unterworfen, und dabei am positiven Pol Berlinerblau und wahrscheinlich eine Ferrocyanverbindung erhalten. Als auftretende Gase bezeichnet er Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure; Stickoxyd fand er nicht, sofern dasselbe in Ammoniak übergehe.

Meine Versuche, die ich, ohne von den Beob-

*) Jahresbericht der Chemie für 1863. S. 305.

achtungen Schlagdenhauffen's Kenntniss zu haben, anstellte, führten zu Resultaten, die mit obigen Angaben nicht ganz übereinstimmen, so dass ich dieselben kurz nachfolgen lasse.

Der Verlauf der Elektrolyse ist je nach dem Concentrationsgrade der Nitroprussidnatriumlösung ein sehr verschiedener.

1) Das Verhältniss des Nitroprussidnatriums zu Wasser war 1 : 15. Bei der Anwendung von vier Grove'schen Elementen fand zunächst am positiven Pole unter Gasentwicklung die Abscheidung eines blauen Körpers statt, der sich als Berlinerblau erwies. Das hierbei auftretende Gas färbte sich an der Luft nicht roth und bräunte Eisenvitriollösung nicht, war also kein Stickoxyd. Die mit demselben vorgenommene Analyse durch Verpuffung mit Wasserstoff zeigte, dass dasselbe keine Kohlensäure enthielt und dass es aus einem Gemenge von

Stickstoff	72,67 Vol.
Sauerstoff	27,33 Vol.
	100,00 Vol.

bestehe, wobei die Frage unerledigt bleiben muss, ob wir es mit einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff oder von Stickoxydul mit Sauerstoff zu thun haben, da eine Bestimmung des Absorptionscoefficienten nicht vorgenommen werden konnte.

Am negativen Pol hatte sich selbst nach Verlauf von 30 Stunden keine Spur von Gas entwickelt, dagegen hatte sich braunes Nitroprussideisen dort abgeschieden. Nach Entfernung der festen Einwirkungsprodukte wurde die Electrolyse fortgesetzt. Am positiven Pol trat alsdann ein Gas auf, das beim Zusammentreffen mit Luft rothe Dämpfe bildete und Jod-

kaliumstärkepapier intensiv blau färbte, das also unzweifelhaft Stickoxyd war. Die am positiven Pol befindliche Flüssigkeit, die stark sauer reagirte und Indigolösung schnell entfärbte, zeigte Ferro- und Ferridcyanreaktionen.

Am negativen Pol trat alsdann Ammoniak in reichlicher Quantität auf; um denselben sammelte sich eine goldgelbe Flüssigkeit, die alkalisch reagirte, mit Silbersalzen einen in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag gab, und sich beim blossen Kochen in Ammoniak, Eisenoxyd und Ferrocyanatrium zersetzte. Diese Flüssigkeit war sonach durch ihre Entstehung sowohl, durch Aufnahme von Wasserstoff, als auch nach ihren Reaktionen dasselbe Produkt, das sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitroprussidnatrium bildet.

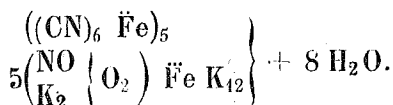
2) Bei einer Concentration von 1 Theil Nitroprussidnatrium auf 6 Theile Wasser trat gleich anfangs an beiden Polen Gasentwicklung auf und zwar bildete sich am negativen Pole Ammoniak und wahrscheinlich auch Cyanammonium, während am positiven Pole sich Stickoxyd entwickelte. Als letzte Produkte traten wie bei 1) am positiven Pole Berlinerblau, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff am negativen Pole Nitroprussid-eisen und die mehrfach erwähnte auch durch Natriumamalgam entstehende Verbindung auf.

Noch erwähnen will ich, dass Cloëz und Guignet*) angaben, Nitroprussidnatrium werde von Kaliumpermanganat leicht unter Bildung von Kaliumnitrat oxydirt. Man sollte hiernach vermuthen, dass sich hierauf vielleicht eine Methode zur Analyse des Nitroprussidnatriums gründen liesse, da dann zu erwarten

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 108. S. 378.

wäre, dass nebenbei Ferridcyanmetall gebildet würde. Aber bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Kaliumpermanganat auf Nitroprussidnatrium nicht ein, selbst nicht in angesäuerter Lösung. Erst in der Hitze, bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, wird es oxydirt, unter Bedingungen also, unter denen bei Abwesenheit von übermangansäurem Kali Cyanwasserstoff oder dessen Zersetzungsprodukte gebildet würden. Es lässt sich daher diese Reaction auf eine Bildung von Salpetersäure aus Cyanwasserstoff zurückführen.

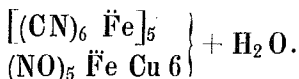
Als Playfair eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrat mit Nitroprussidkalium versetzte, erhielt er einen Körper, den er als eine Verbindung von Nitroprussidkalium mit Kali betrachtete. Es lässt sich das Zustandekommen dieser Verbindung wohl nicht anders erklären, als dass das Stickoxyd NO, das aller Analogie nach triaffin sein sollte, im Nitroprussidnatrium aber, wie in den salpetrigsauren Salzen, nur mit einer Affinität steht, seine beiden übrigen Affinitäten durch $K_2 O_2$ sättigt. Dieser Körper würde dann folgende Formel erhalten:



Und in der That stimmen Playfair's Analysen recht gut zu dieser Formel, weit besser wenigstens als zu der von ihm aufgestellten. Dieser interessante Körper bedarf jedoch jedenfalls noch weiterer Untersuchung.

Zur Prüfung der oben für die Nitroprussidverbindungen aufgestellten Formel wurde noch eine Analyse des Nitroprussidkupfers ausgeführt. Demselben würde

nach den Analysen Playfair's folgende Formel zu-
kommen:

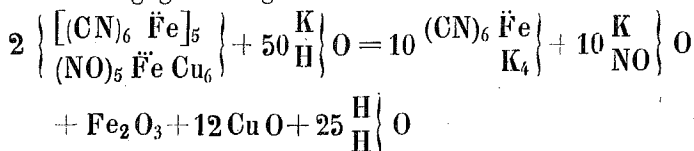


0,2843 grm. bei 100° getrocknetes Nitroprussid-
kupfer gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2257
grm. Kohlensäure und 0,0053 grm. Wasser.

0,5391 grm. lieferten nach dem Zerlegen mit
Schwefelsäurehydrat 0,1550 grm. Kupferoxyd und
0,1564 grm. Eisenoxyd.

	berechnet	gefunden	
		Playfair.	Weith.
C ₃₀	21,69	21,35	21,65
Fe ₆	20,24	20,51	20,31
Cu ₆	22,65	22,79	22,95
H ₂	0,13	0,31	0,21
N ₃₅	29,52	(29,86—31,12)	
O ₆	5,77		
	<u>100,00</u>		

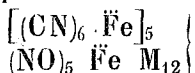
Die Zerlegung des Nitroprussidkupfers durch
Kaliumhydrat ist der des Nitroprussidnatriums ganz
analog. Es wird Kupferoxyd und Eisenoxyd beim
Erhitzen abgeschieden, während salpetrigsaures Kalium
und Ferrocyankalium in Lösung gehen. Aber man
erhält hierbei stets zu wenig Eisenoxyd und eine
entsprechend grössere Menge Kupferoxyd als der
Umsetzungsgleichung:



entspricht. Es rührt diess daher, dass ein Theil des
Eisens im Ferrocyanatomcomplex durch Kupfer ersetzt

wird. In der That ist die vom Kupferoxyd und Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit schön grün gefärbt, man kann aber weder durch Kaliumhydrat noch durch Schwefelwasserstoff Kupfer darin nachweisen; säuert man aber dieselbe mit Schwefelsäure an, so scheidet sich unter Cyan- und Stickoxydentwicklung rothes Ferrocyan- oder Ferridcyan- ab. Ich will hier noch erwähnen, dass wenn man die beim Zersetzen des Nitroprussidkupfers durch Kaliumhydrat erhaltene Lösung, oder auch die durch Zerlegen des Nitroprussidnatriums entstandene, statt mit Schwefelsäure mit Salzsäure ansäuert, man stets Ferridcyanmetall erhält. Es erklärt sich diess daraus, dass durch die vereinte Wirkung der Salzsäure und des in der Lösung enthaltenen salpetrigsauren Kaliums, unter vorhergehender Chlorbildung, dem Ferrocyan- oder Ferridcyan- 1 Atom Metall entzogen und dasselbe in Ferridcyan- verwandelt wird.

Mag auch die für die Nitroprussidverbindungen aufgestellte Formel

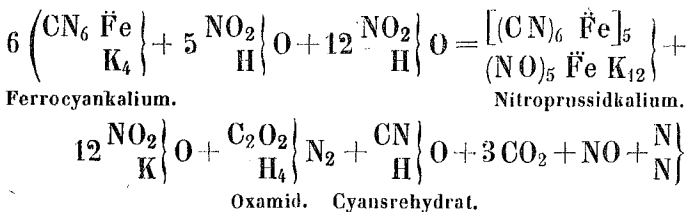


wo M ein univalentes Metall oder dessen Aequivalent bedeutet, auf den ersten Blick complicirt erscheinen; nach einer genauen Würdigung der oben angeführten Thatsachen wird man jedoch nicht umhin können, sie als den einfachsten Ausdruck der Reaktionen zu bezeichnen, welche die Nitroprussidverbindungen eingehen.

Durch die Zerlegung mit Quecksilberoxyd und mit Brom wurde gezeigt, dass der grösste Theil des im Nitroprussidnatrium enthaltenen Eisens Oxyd-eisen ist. Dasselbe wird durch die Entstehung von Ferrocyan- oder Ferridcyan- beim Kochen mit Natriumhydrat bewiesen.

Aber auch Oxydeisen müssen wir im Nitroprussidnatrium annehmen, sonst könnte sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams, also in einer Wasserstoffatmosphäre, nicht Eisenoxyd bilden, und das Oxydeisen verhält sich zu dem in der Form von Ferrocyannatrium, beim Zerlegen mit Natriumhydrat, austretenden Oxydul-eisen wie 1 : 5. Wir müssen also mindestens 6 Atome Eisen in den Nitroprussidverbindungen annehmen.

Was die Entstehung der Nitroprussidverbindungen aus dem Ferrocyankalium betrifft, so ist die bei der Einwirkung der Salpetersäure stattfindende Reaktion jedenfalls eine so complicirte, dass sich nur schwer eine Formel dafür aufstellen lässt. Playfair fand, dass namentlich salpetersaures Salz, Oxamid, Kohlensäure, Cyanverbindungen, Stickstoff und anfangs auch Stickoxyd gebildet werden. Wenn ich trotzdem hier eine Zersetzungsgleichung bringe, so kann diess natürlich nur ein Versuch sein, die Reaktion im Allgemeinen zu versinnlichen.



Dass bei Anwendung überschüssiger Salpetersäure aus dem Oxamid, Kohlensäure, Wasser und Stickstoff entstehen muss, wie schon Playfair beobachtet hat, dass durch weitere Einwirkung auf unzersetzt Ferrocyannatrium, Cyan, Cyanwasserstoff und Eisenoxydsalze sich bilden werden, bedarf kaum der Erwähnung.