

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLI. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

- 1) Ueber eine neue Bildungsweise der Nitroprusside;
von *G. Städeler*.
-

Vermischt man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium, so entsteht bekanntlich ein orangefarbener Niederschlag, der sich in überschüssigem Cyankalium beim Erwärmen unter Bildung von Ferrocyankalium auflöst. Kommt der Niederschlag mit Luft in Berührung, so absorbirt er mit großer Begierde Sauerstoff, wodurch er sofort schmutziggrün und schliesslich schwarzblau wird. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es unmöglich, die Zusammensetzung der Verbindung durch Gewichtsanalyse zu bestimmen, und was wir darüber wissen, verdanken wir Fresenius, der die Zusammensetzung durch ein maßanalytisches Verfahren zu ermitteln suchte. Fresenius*) vermischte die Lösung des Eisenoxydulsalzes, deren Gehalt bekannt war, bei Luftabschluss

*) Diese Annalen CVI, 210.

mit einer ebenfalls bekannten, aber zur Fällung nicht ausreichenden Menge Cyankalium, und ermittelte dann im Filtrat durch Titiren mit Chamäleon das unverändert gebliebene Eisensalz. Indem dieses von der angewandten Menge abgezogen wurde, ergab sich die Quantität des Eisensalzes, welches mit dem Cyankalium in Reaction getreten war.

Auf diese Weise fand Fresenius, dafs zur Fällung von 1 Aeq. Eisenoxydulsalz stets mehr als 1 Aeq. Cyankalium nöthig ist, dafs die Zusammensetzung des Niederschlags aber wechselt, und dafs derselbe um so reicher an Eisen und ärmer an Kalium ist, je gröfser die Menge des Eisensalzes im Verhältnifs zum angewandten Cyankalium war. Fresenius schlofs hieraus, dafs der Niederschlag nur Eisencyanür sei, verunreinigt durch mehr oder weniger mit niedergerissenes Cyankalium.

Man kann die Beobachtung von Fresenius aber auch anders interpretiren. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dafs sich zunächst eine bestimmte Verbindung von Eisencyanür mit Cyankalium bildet, und dafs diese, in Berührung mit einem grofsen Ueberschufs von Eisensalz, einen Theil ihres Kaliums gegen Eisen auswechselt. Von dieser Ansicht ausgehend habe ich zur Ermittlung der Zusammensetzung des Niederschlags neue maßanalytische Versuche angestellt, und dabei die Menge des Cyankaliums festzustellen gesucht, welche zur vollständigen Fällung einer bestimmten Eisenoxydulsalzmenge erforderlich ist.

Zu den Versuchen wurden Kölbchen benutzt, die nach Einfüllung der Eisenlösung mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen wurden. Durch den Kork waren zwei Gasleitungsröhren gesteckt, von denen die eine bis zum Boden des Kölbchens reichte. Durch diese Röhren wurde ein Wasserstoffstrom geleitet, theils um die atmosphärische Luft auszutreiben, theils um die Flüssigkeit während des Versuchs

in beständigem Aufwallen zu erhalten. Das zum Ableiten des Gases bestimmte Rohr wurde mit Wasser abgesperrt. Durch die dritte Oeffnung des Korkes war ein ebenfalls bis auf den Boden reichendes Trichterrohr gesteckt, durch welches aus einer engen, in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Burette die zur Fällung nöthige Menge Cyankaliumlösung eingetropfte wurde.

Als Eisensalze wählte ich schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul-Kali und schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon an. Zu jedem Versuche wurden 1 bis 2 Grm. dieser Salze genommen, und zwar in der 10- bis 20fachen Menge Wasser gelöst.

Die Cyankaliumlösungen enthielten zwischen 0,04 und 0,05 Grm. reines Cyankalium im Cubikcentimeter. Der Gehalt war durch Fällen mit salpetersaurem Silber und Wägen des Cyansilbers festgestellt worden.

Nachdem die zur Fällung der Eisensalze nöthige Menge Cyankaliumlösung approximativ ermittelt war, wurden die Versuche so oft wiederholt und jedesmal $\frac{1}{10}$ CC. Cyankaliumlösung mehr zugesetzt, bis die vom Niederschlage rasch abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Eisenreaction mehr zeigte, oder doch nur noch schwach grünlich gefärbt wurde.

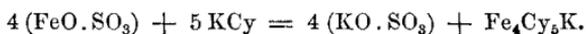
Es ergab sich dabei in sechs Versuchsreihen folgendes Aequivalentverhältnifs zwischen Eisensalz und verbrauchtem Cyankalium :

1 Aeq. FeO . SO ₃	bedarf zur Fällung	1,255 Aeq. KCy.
1 " desselben Salzes	" " "	1,3 " "
1 " FeO . SO ₃ + KO . SO ₃	" " "	1,288 " "
1 " desselben Salzes	" " "	1,35 " "
1 " FeO . SO ₃ + AmO . SO ₃	" " "	1,338 " "
1 " desselben Salzes	" " "	1,35 " "

Berechnet man hieraus den Mittelwerth, so erhält man 1 Aeq. Eisenoxydulsalz auf 1,3135 Aeq. Cyankalium, oder in

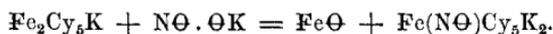
annähernd ganzen Zahlen 3 : 3,94 oder 4 : 5,25, wofür 3 : 4 oder 4 : 5 zu setzen wären.

Ich habe nun beobachtet, dafs, wenn sehr stark verdünnte Eisenoxydulsalzlösungen tropfenweise mit verdünnter Cyankaliumlösung vermischt werden, kein orangefarbener Niederschlag mehr entsteht, sondern nur eine intensiv gelbe Färbung, die auf Zusatz von etwas mehr Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium rasch wieder verschwindet. Es folgt hieraus, dafs gegen Ende der Fällung der Eisenoxydulsalze durch Cyankalium stets etwas mehr von letzterem Salz verbraucht werden mufs, als zur Ueberführung des Eisenoxyduls in den orangefarbenen Niederschlag nothwendig ist, und es hat deshalb die gröfsere Wahrscheinlichkeit, dafs die fragliche Zersetzung nicht in dem Aequivalentverhältnifs 3 : 4, sondern 4 : 5 vor sich geht :



Der orangefarbene Niederschlag würde also die Zusammensetzung $\text{Fe}_4\text{C}_y\text{K} = \text{Fe}_2\text{C}_y\text{K}$ haben.

Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, habe ich es versucht, den Niederschlag in Nitroprussidkalium überzuführen, indem ich ihn mit einer Lösung von salpétrigsaurem Kali erhitze. War die Formel richtig, drückte sie mindestens das richtige Atomverhältnifs aus, so konnte die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen, es konnten Nitroprussidkalium und Eisenoxydul entstehen :



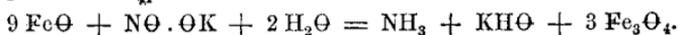
In der That ging die beabsichtigte Zersetzung mit grosfer Leichtigkeit vor sich; nur nahm man während des Kochens deutlich die Entwicklung von Ammoniak wahr, und das Eisen wurde nicht als Oxydul, sondern als Oxyd abgeschieden. Die davon abfiltrirte völlig neutral reagirende Lösung war so reich an Nitroprussidkalium, dafs sie roth gefärbt erschien, und beim

Verdampfen derselben wurde eine reichliche Krystallisation des Nitroprussids erhalten.

Dafs das Eisen nicht der Gleichung gemäfs als Oxydul, sondern unter Ammoniakentwicklung als Oxyd abgeschieden wird, hat, wie ich gefunden habe, seinen Grund darin, dafs sowohl die salpetrigsauren Salze wie auch die Nitroprusside kräftig oxydirend auf das Eisenoxydul einwirken.

Vermischt man eine Eisenvitriollösung mit neutralem salpetrigsaurem Kali, so entsteht zunächst durch gegenseitige Zersetzung eine klare Lösung von salpetrigsaurem Eisenoxydul; ist die Lösung aber concentrirt oder erwärmt man sie, so erfolgt bald eine lebhaftere Entwicklung von Stickstoffoxyd, und die ganze Menge des Eisens wird je nach Umständen in der Form von Eisenoxydhydrat oder als basisches Oxydsalz abgeschieden.

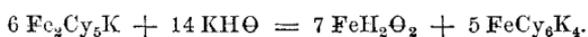
Anders verläuft die Reaction, wenn fertig gebildetes Eisenoxydul mit salpetrigsaurem Kali in Berührung kommt, wenn man z. B. die Lösung des Eisenvitriols zuvor mit Alkalien vermischt. Der Niederschlag wird dann auf Zusatz von salpetrigsaurem Kali rasch schmutzig dunkelgrün, und erhitzt man, so tritt Schwärzung durch Bildung von Eisenoxyduloxyd ein, während eine reichliche Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen wird. Merkwürdig ist es, dafs in diesem Falle die Oxydation bei der Bildung von Oxyduloxyd stehen bleibt, denn auch bei langem Kochen und Auswaschen des schwarzen Niederschlags ohne Absperrung der Luft fand ich das Verhältnifs zwischen Oxydul und Oxyd nur sehr wenig abweichend von der Zusammensetzung des Magnetisens. Die Reaction läfst sich mithin durch folgende Gleichung ausdrücken :



Noch weit gröfser ist das Oxydationsvermögen der Nitroprusside, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine mit Alkali versetzte Lösung von Nitroprussidkalium oder

Nitroprussidnatrium mit Eisenvitriol vermischt. Man braucht diese Mischung, ohne zu erwärmen, nur einige Augenblicke zu schütteln, so scheidet sich die ganze Menge des zugesetzten Eisens als Eisenoxyd ab, selbst wenn man auf 1 Aeq. des Nitroprussids 3, 4 oder auch mehr Aequivalente des Oxydulsalzes angewandt hat. Auf den hierbei statthabenden Vorgang werde ich später zurückkommen.

Die Richtigkeit der Formel für das orangefarbene Cyaneisenkalium ergibt sich auch noch weiter aus dem Verhalten desselben gegen Alkalien. Nach der Beobachtung von Fresenius zerfällt es, wenn es bei Luftabschluss mit Kalilösung gekocht wird, in sich abscheidendes Eisenoxydulhydrat und Ferrocyankalium, was sich durch folgende Gleichung ausdrücken läßt :



Möglich ist es übrigens, dafs das Molecul des orangefarbenen Cyaneisenkaliums doppelt so grofs ist, wie die Formel angiebt. Diefs läßt sich durch Versuche nicht ermitteln. Wie so häufig würde sich dann auch in diesem Falle die Zersetzung auf 3 Molecule der Verbindung erstrecken.

Bisher konnte man die Nitroprusside nur durch Einwirkung der Oxydationsstufen des Stickstoffs auf saure Lösungen der Ferro- und Ferridcyanverbindungen darstellen. Wie aus meiner Mittheilung hervorgeht, gelingt bei Anwendung des orangefarbenen Cyaneisenkaliums die Ueberführung in Nitroprussid ebenfalls leicht bei Abwesenheit von Säuren.

Auch wenn man eine ältere Ferrocyankaliumlösung, die durch Einwirkung der Luft gelb und alkalisch geworden, mit salpetrigsaurem Kali vermischt und 24 Stunden stehen läßt oder kurze Zeit erhitzt, nimmt man die Bildung von Nitroprussidkalium, wenn auch nur in kleiner Menge, wahr, während reines, frisch gelöstes Salz, dessen Lösung neutral reagirt

und nur wenig gefärbt ist, unter gleichen Umständen kein Nitroprussid oder doch nur Spuren davon liefert.

Will man das orangefarbene Cyaneisenkalium zur Darstellung der Nitroprusside in größerem Mafsstabe benutzen, so ist es selbstverständlich, dafs es am Vortheilhaftesten ist, den Niederschlag durch Aussetzen an die Luft sich zunächst freiwillig oxydiren zu lassen, ehe man ihn mit salpetrigsaurem Kali behandelt.

Gegen die Richtigkeit der von Gerhardt aufgestellten und allgemein für die Nitroprusside angenommenen Formel: $\text{Fe}(\text{N}\Theta)\text{Cy}_3\text{H}_2$, sind in neuerer Zeit Zweifel von Hadow und von Weith ausgesprochen worden.

Hadow*) macht gegen die Formel geltend, dafs der Ferridcyanwasserstoff nicht, wie Playfair mitgetheilt und Gerhardt zur Erklärung der Bildung der Nitroprusside angenommen hat, durch Stickstoffoxyd in Nitroprussidwasserstoff übergeführt werde, während dieses der Fall sei, wenn man statt des Stickstoffoxyds aus Stärkmehl und Salpetersäure bereitete salpetrige Säure anwende. Diese Beobachtung führte Hadow zu der Ansicht, dafs in den Nitroprussiden nicht das Radical $\text{N}\Theta$, sondern salpetrige Säure (NO_3) enthalten sei, und er glaubte die Richtigkeit seiner Ansicht durch zwei weitere von ihm gemachte Beobachtungen aufser Zweifel zu stellen.

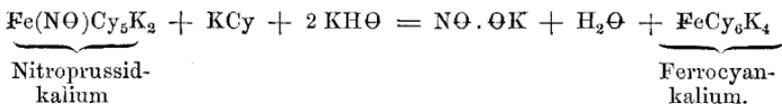
1) entsteht nach Hadow, wenn man zu einer Lösung von Nitroprussidkalium Kalihydrat und Cyanwasserstoff setzt und erhitzt, unter rasch eintretender blafs-gelber Färbung Ferridcyankalium und salpetrigsaures Kali, was sich bei Annahme der Hadow'schen Formel durch die Gleichung

*) Diese Annalen CXXI, 125.

$\text{Fe}_2(\text{NO}_3)\text{Cy}_5\text{K}_2 + \text{KO.HO} + \text{KCy} = \text{HO} + \text{KO.NO}_3 + \text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3$ ausdrücken läßt, und

2) soll Nitroprussidkalium entstehen, entsprechend der Gleichung : $\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3 + \text{HgCl} + \text{NO}_3 = \text{KCl} + \text{HgCy} + \text{Fe}_2(\text{NO}_3)\text{Cy}_5\text{K}_2$, wenn man eine Ferridcyankaliumlösung mit Quecksilberchlorid und Essigsäure vermischt und nach Zufügung von salpetrigsaurem Kali einige Zeit stehen läßt.

Was die erste dieser beiden Beobachtungen anbetrißt, so ist sie entschieden unrichtig. Bei der angegebenen Reaction entsteht keine Spur von Ferridcyankalium, was schon die *blafsgelbliche* Farbe der erhitzten Mischung andeutet, sondern nur Ferrocyanalium, das sich sofort krystallinisch abscheidet, wenn man die Lösung mit etwas Weingeist vermischt. Nach von mir angestellten maßanalytischen Versuchen, bei denen das zur Zersetzung nöthige Alkali und Cyankalium, sowie das entstandene salpetrigsaure Kali bestimmt wurden, verläuft die Reaction genau nach folgender Gleichung :



Auch die von Hadow angegebene Bildungsweise des Nitroprussidkaliums kann nicht als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht angeführt werden, da nicht nachgewiesen ist, daß das Quecksilberchlorid wirklich eine wesentliche Rolle bei der Nitroprussidbildung spielt. In der That bildet sich das Nitroprussid auch bei Abwesenheit von Quecksilberchlorid mit größter Leichtigkeit, wenn man die mit salpetrigsaurem Kali vermischte Ferridcyankaliumlösung mit Essigsäure oder besser mit einer verdünnten Mineralsäure, etwa mit Schwefelsäure, ansäuert und einige Zeit stehen läßt oder zum Kochen erhitzt. Im letzten Falle färbt sich die Lösung bald bräunlich-roth, und wird die erkaltete Lösung mit Alkali gesättigt*),

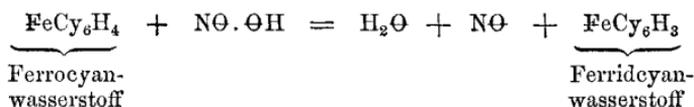
*) Freies Alkali verhindert bekanntlich die Nitroprussidreaction; sie

so giebt ein einziger Tropfen dieser Lösung mit Schwefelammonium eine prachtvolle Nitroprussidreaction.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs die Nitroprussidwasserstoffsäure ein Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ferridcyanwasserstoffsäure ist, und man kann über den chemischen Vorgang kaum in Zweifel sein, wenn man Playfair's Beobachtung über die Bildung der Nitroprusside durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium gehörend berücksichtigt. Playfair *) giebt an, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium nur Anfangs Stickstoffoxyd sich entwickle, dafs dieses später so gut wie vollständig verschwinde, und dafs dann an dessen Stelle eine *reichliche Menge von Cyangas* auftrete.

Die erste Einwirkung der Salpetersäure auf Ferrocyankalium besteht offenbar darin, dafs die Säure in Freiheit gesetzt und zum Theil in Ferridcyanwasserstoff übergeführt, zum Theil vollständig unter Bildung der stets auftretenden braun gefärbten Producte, Oxamid, Kohlensäure u. s. w. zerstört wird, wobei salpetrige Säure sich bildet, die von der Salpetersäure zurückgehalten wird.

Salpetrige Säure kann aber neben Ferrocyanwasserstoffsäure nicht existiren; die letztere, soweit sie noch unzersetzt, wird also durch einen Theil der salpetrigen Säure sofort unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und Bildung von Ferridcyanwasserstoff zerstört **):

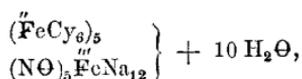


kommt aber sofort zum Vorschein, wenn man etwas zweifach-kohlensaures Natron zusetzt.

*) Diese Annalen LXXIV, 318 u. 320.

**) Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man eine kalte, etwa 3procentige Lösung von salpetrigsaurem Kali mit ver-

Salz zersetzt werden, hat Weith die Quantität dieser Producte zu bestimmen gesucht. Die salpetrige Säure, die sich bei Zersetzung des Nitroprussidnatriums bildete, entsprach nur einem Gehalt von 8,89 bis 9,19 pC. NΘ, während die Gerhardt'sche Formel: $\text{Fe}(\text{N}\Theta)\text{Cy}_5\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\Theta$ 10,07 pC. verlangt. Es betrug ferner das bei dem Kochen ausgeschiedene Eisenoxyd 4,49 bis 5,17 pC., also nahezu $\frac{1}{6}$ des Gesamtgehaltes des im Nitroprussidnatrium enthaltenen Eisens. Weith betrachtete nun das als Oxyd abgeschiedene Eisen als im Oxydzustande präexistirend, während er annahm, dafs die übrigen $\frac{5}{6}$ im Oxydulzustande in den Nitroprussiden enthalten seien. Auf diese Weise gelangte er für das Nitroprussidnatrium zu der Formel:



nach welcher der Gehalt dieses Salzes an Nitroxyl 8,72 pC. betragen würde.

Nach Weith's Ansicht sollen also die Nitroprusside wie das Blutlaugensalz Ferrocyan ($\overset{''}{\text{Fe}}\text{Cy}_6$) als Radical enthalten, und das Nitroprussidnatrium soll als ein Ferrocyan-natrium angesehen werden, in welchem $\frac{3}{20}$ des Natriums durch ein trivalentes Eisenatom und weitere $\frac{5}{20}$ durch Nitroxyl vertreten sind.

Abgesehen von der geringen Wahrscheinlichkeit einer solchen Constitution sprechen gegen die Weith'sche Ansicht auch ganz wichtige und nahe liegende Gründe. Zunächst spricht dagegen die Bildung der Nitroprusside aus den Ferrocyaniden; denn es ist Thatsache, dafs diese zuvor in Ferridcyanide übergehen, ehe die Nitroprussidbildung beginnt, und man kann nicht annehmen, dafs das angewandte Oxydationsmittel zunächst das Cyanür in Cyanid verwandele, um es in einem darauf folgenden Procefs wieder zu Cyanür zu reduciren. — Ebenfalls sprechen die Eigenschaften der

Nitroprusside gegen die Annahme, daß sie Ferrocyan als Radical enthalten. Nach Playfair bewirkt ein Strom von Chlorgas keine Veränderung in der Lösung der Nitroprussidsalze, und Weith selbst hat sich davon überzeugt, daß, entgegen den Angaben von Cloëz und Guignet, eine angesäuerte Lösung von Nitroprussidnatrium durch Uebermangansäure keine Zersetzung erleidet. Enthielten die Nitroprusside Ferrocyan als Radical, so müßten sie, wie alle anderen Ferrocyanverbindungen und überhaupt wie alle Verbindungen, welche divalentes Eisen enthalten, durch Chlor sowohl wie durch Uebermangansäure in angesäuerter Lösung zersetzt werden. — Endlich spricht auch noch das von mir beobachtete bedeutende Oxydationsvermögen der Nitroprusside gegen das Vorhandensein von Ferrocyan. — Die Bildung der Nitroprusside, ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel und ihr eigenes Oxydationsvermögen stehen also der Annahme von divalentem Eisen in den Nitroprussiden entgegen, und machen es zugleich sehr wahrscheinlich, daß sie dasselbe als vierwerthiges Element enthalten.

Muß nach dem Mitgetheilten die Weith'sche Formel für die Nitroprusside auch als unhaltbar angesehen werden, so kann doch auch die Gerhardt'sche Formel nicht richtig sein, vorausgesetzt, daß das Nitroprussidnatrium wirklich nicht mehr, als die von Weith gefundene Menge von Nitroxyl enthält. Da aber Weith zu dieser Bestimmung das von Feldhaus zur Bestimmung der salpetrigen Säure empfohlene Verfahren benutzt hat, das leicht zu Irrthümern führen kann, so müßte die Analyse wiederholt werden. Schon Saint-Gilles*), der zuerst die Chamäleonlösung zum Titriren der salpetrigen Säure benutzte, machte darauf aufmerksam, daß, wenn man das Reagens tropfenweise zu der angesäuerten

*) Journ. f. pract. Chemie LXXIII, 470.

Lösung des Nitrils setze, das Ende der Reaction nicht gut zu erkennen sei, weil die Entfärbung gegen die Grenze hin langsamer eintritt, mithin leicht zu wenig Chamäleon zugesetzt, und dann auch zu wenig salpetrige Säure oder Nitroxyl gefunden wird. Saint-Gilles empfahl deshalb, einen Ueberschufs von Chamäleon anzuwenden und diesen nach vollendeter Einwirkung mit Eisenvitriol zurückzutitriren. Die Anwendung von Eisenvitriol ist übrigens unbequem, da Eisenoxydullösungen nicht ohne Zersetzung aufbewahrt werden können. Ich habe deshalb die Methode von Saint-Gilles etwas abgeändert, und namentlich zur Zerstörung des Chamäleonüberschusses nicht Eisenvitriol, sondern Oxalsäure *) angewandt.

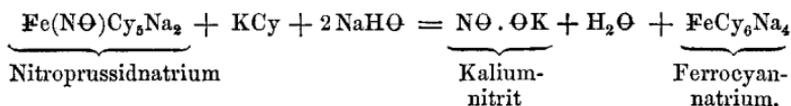
*) Man kann die Säure als Zehntellösung benutzen; da aber die Oxalsäure schwierig absolut rein zu erhalten ist und außerdem leicht verwittert, so wende ich in meinem Laboratorium statt der Oxalsäure eine Zehntel-Oxaliumlösung an, erhalten durch Auflösen von 12,8 Grm. über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknetem zweifach-oxalsaurem Kali in Wasser und Verdünnen auf 1000 CC.

Für alkalimetrische Bestimmungen sind 10 CC. Zehntel-Oxaliumlösung = 1 CC. Normal-Oxalsäure, während bei der Titirung der Chamäleonlösung 5 CC. Zehntel-Oxaliumlösung 1 CC. Normal-Oxalsäure oder 0,056 Grm. Eisen oder 0,072 Grm. Eisenoxydul gleichwerthig sind.

Die Schärfe der Bestimmungen läßt nichts zu wünschen übrig. Zur Oxydation von 25 CC. Zehntel-Oxaliumlösung und der entsprechenden Menge, also 2,17 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Kali waren, nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser und 10 CC. concentrirter Schwefelsäure, genau gleiche Mengen, nämlich 51,4 CC. Chamäleonlösung erforderlich.

Das zweifach-oxalsäure Kali : $\text{K}_2\text{O}_2 \begin{Bmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{Bmatrix}$, schießt nach Umständen bald in verwitternden, bald in luftbeständigen Krystallen an. Das verwitternde Salz enthält nach Rammelsberg 1 Aeq. Krystallwasser, während das luftbeständige nach Analysen von Marignac und von Klunge wasserfrei ist. Es bedarf bei mitt-

Wie schon früher erwähnt, zersetzen sich nach meiner Beobachtung die Nitroprusside, wenn ihre mit Cyankalium und freiem Alkali vermischte Lösung erwärmt wird, ohne Abscheidung von Eisenoxyd unter Bildung von Ferrocyanmetall und salpetrigsaurem Salz. Vermischt man z. B. eine Nitroprussidnatriumlösung mit Cyankalium und Natronhydrat, so erhält man Ferrocyanatrium und Kaliumnitrit, was sich bei Zugrundelegung der Gerhardt'schen Formel durch folgende Gleichung ausdrücken läßt :



lerer Temperatur nahezu 20 Theile Wasser zur Lösung. (In den meisten Lehrbüchern findet sich die irrthümliche Angabe, daß das zweifach-oxalsaure Kali 2 Aeq. Krystallwasser enthalte und in 40 Theilen Wasser löslich sei.)

Will man das zweifach-oxalsaure Kali für die Mafsanalyse benutzen, so hat man darauf zu achten, daß es nicht vierfach-saures Salz beigemischt enthalte. Die folgende Vorschrift liefert ein tadelfreies Präparat.

Man übergießt 225 Grm. trockenes kohlen-saures Kali mit einem Liter Wasser und trägt allmählig 200 Grm. krystallisirte Oxalsäure ein. Darauf wird bis nahe zum Sieden erhitzt und, wenn nöthig, noch so viel kohlen-saures Kali zugefügt, daß die Lösung deutlich alkalisch reagirt. Zu dieser alkalischen Lösung setzt man noch weitere 200 Grm. von derselben Säure, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiß in einen geräumigen Kolben. — Beim langsamen Erkalten können Krystalle mit und ohne Wasser anschießen. Man erhitzt deshalb das Filtrat noch einmal bis zur vollständigen Lösung der Krystalle, und schüttelt dann den Kolben, während man ihn durch überdiefsendes Wasser abkühlt.

Das auf diese Weise durch gestörte Krystallisation erhaltene pulverförmige Salz ist wasserfrei. Es wird sofort auf einem Trichter gesammelt, dessen Abfließrohr mit einem kleinen Filtrum verstopft ist, durch Waschen mit möglichst wenig kaltem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit und dann ohne Zögern auf einer ziemlich dicken Lage von Fließpapier ausgebreitet, gepreßt und getrocknet.

Diese Reaction habe ich benutzt, um mit Sicherheit die ganze Menge des Nitroxyls in Nitrit überzuführen.

0,298 Grm. über Schwefelsäure von hygroskopischem Wasser befreites Nitroprussidnatrium, in 50 CC. Wasser gelöst, wurden mit 2 CC. einer Cyankaliumlösung, die im CC. 0,04823 Grm. Cyankalium enthielt, und mit 4 CC. Normal-Natron vermischt und im Wasserbade erhitzt, bis blafsgelbliche Färbung eingetreten war. — Bei Anwendung dieser Verhältnisse enthält die Lösung noch etwas unverändertes Cyankalium und Natronhydrat. — Zu der abgekühlten alkalischen Lösung wurde nach genügender Verdünnung so lange salpetersaures Silber gesetzt, bis der aus Ferrocyan Silber und Cyansilber bestehende Niederschlag durch Beimengung von Silberoxyd eine deutlich graue Farbe angenommen hatte. Darauf wurde bis zur Klärung geschüttelt, filtrirt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, und das auf 250 CC. verdünnte Filtrat mit 25 CC. Chamäleonlösung, die aus reinem übermangansaurem Kali bereitet war, und mit 20 CC. Normal-Schwefelsäure versetzt. Nach genügender Einwirkung (mehreren Minuten) war die *völlig klar* gebliebene Lösung durch Chamäleonüberschufs noch roth gefärbt. Dieser wurde durch 5 CC. concentrirte Schwefelsäure und 5 CC. mit größter Sorgfalt abgemessene Zehntel-Oxaliumlösung zerstört, und nach eingetretener Entfärbung der Oxalsäureüberschufs mit Chamäleon zurücktitrirt.

10,28 CC. der Chamäleonlösung oxydirten 5 CC. Zehntel-Oxaliumlösung und zeigten dem entsprechend 0,015 Grm. N Θ an.

Bei dreimaliger Analyse von 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium wurden im Ganzen verbraucht :

30,9

30,9 und 31 CC. Chamäleon.

Davon sind abzuziehen die zur Zerstörung der zugesetzten Oxaliumlösung erforderlichen 10,28 CC. Zur Oxydation der salpetrigen Säure waren also nöthig :

20,62 20,62 und 20,72 CC. Chamäleon.

Es berechnen sich daraus für das Nitroprussidnatrium :

10,1 10,1 und 10,15 pC. N Θ .

Bei den angestellten Versuchen waren 0,65 CC. Cyankaliumlösung und 2 CC. Normal-Natron mehr angewandt worden, als der vorhin mitgetheilten Zersetzungsgleichung entspricht. Ferner mußten 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium 0,304 Grm. Ferrocyannatrium liefern. Diesen entsprechen 0,422 Grm. krystallisirtes Ferrocyankalium.

Um die analytische Methode auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, namentlich um zu prüfen, ob das Ferrocyan vollständig durch Silbernitrat gefällt werde, und ob das angewandte Wasser und die Reagentien nicht zersetzend auf die Chamäleonlösung einwirken, habe ich folgenden Gegenversuch gemacht.

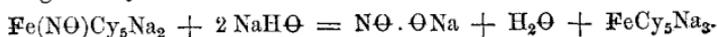
0,422 Grm. reines krystallisirtes Ferrocyankalium wurden in 100 CC. Wasser gelöst, 0,65 CC. Cyankaliumlösung und 2 CC. Normal-Natron zugesetzt, und mit salpetersaurem Silber wie früher gefällt. Das auf 250 CC. verdünnte Filtrat färbte sich mit 3 Tropfen Chamäleon rosenroth und die Farbe verschwand nicht auf Zusatz von 20 CC. Normal-Schwefelsäure und 5 CC. concentrirter Schwefelsäure.

Demnach kann das von mir erhaltene analytische Resultat als zuverlässig angesehen werden. Gefunden wurden im Nitroprussidnatrium 10,1 bis 10,15 pC. Nitroxyl, während die Formel $\text{Fe}(\text{N}\Theta)\text{Cy}_5\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 10,07 pC. verlangt. Die Uebereinstimmung ist so vollständig, dafs an der Richtigkeit der Gerhardt'schen Formel nicht mehr gezweifelt werden kann ; möglich bleibt es nur, dafs diese Formel, ebenso wie

die gebräuchlichen Formeln anderer Eisencyanverbindungen verdoppelt werden muß, um zur wahren Moleculgröfse zu gelangen.

Die Lösungen der Nitroprusside zeichnen sich durch grofse Veränderlichkeit aus. Eine wässerige Lösung des Nitroprussidnatriums z. B. wird nicht nur durch anhaltendes Kochen und durch Einwirkung des Sonnenlichts, sondern auch im Dunkeln ziemlich bald zersetzt, was schon durch den Farbenwechsel deutlich angezeigt wird. Noch weit gröfser ist die Veränderlichkeit bei Gegenwart von freiem Alkali. Vermischt man eine wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium mit nicht mehr als 1 Aeq. Natronhydrat, so läfst sich unmittelbar nach der Mischung noch keine Zersetzung nachweisen, aber die alkalische Lösung wird rasch dunkler, sie wird bräunlich, und schon jetzt hat eine theilweise Umwandlung in Ferrocyan stattgefunden. Weit rascher verläuft der Procefs beim Erwärmen, und erhitzt man bis nahe zum Sieden, so trübt sich die Lösung durch Abscheidung von Eisenoxyd, während eine grofse Menge von Ferrocyanatnatrium neben salpetrigsaurem Salz nachgewiesen werden kann. Ueberschufs von Natron begünstigt die Zersetzung und macht sie vollständig. Bei hinreichender Concentration der Lösung und genügendem Ueberschufs von Natron findet die Abscheidung von Eisenoxyd auch schon ohne Erwärmen statt, indefs nur langsam, und das Nitroprussid wird nicht vollständig zerstört.

Die Zersetzung, welche das Nitroprussidnatrium durch Natron erleidet, läfst sich ohne Schwierigkeit erklären. Die erste Einwirkung des Natrons besteht offenbar darin, dafs es dem Nitroprussid Nitroxyl entzieht, wodurch salpetrigsaures Natron neben einem Cyaneisennatrium von der Zusammensetzung FeCy_5Na_3 entstehen müssen :



Das hier auftretende Cyaneisennatrium ist dem orange-farbenen Cyaneisenkalium ($\text{Fe}_2\text{Cy}_5\text{K}$) entsprechend zusammengesetzt. Denken wir uns in dieser Verbindung 1 Atom des hier divalent auftretenden Eisens durch die äquivalente Menge, also durch 2 At. Kalium vertreten (FeCy_5K_2), so erhalten wir die der Natriumverbindung entsprechende Kaliumverbindung. Man darf voraussetzen, daß dieses Cyaneisennatrium durch überschüssiges Alkali in ähnlicher Weise zersetzt wird, wie das orangefarbene Cyaneisenkalium, und man hat dann als Endproducte der Reaction Ferrocyannatrium und Eisenoxydulhydrat zu erwarten :



Nun tritt aber das abgeschiedene Eisen nicht in der Form von Oxydul, sondern von Oxyd auf, und dieses hat seinen Grund in dem schon erwähnten Verhalten des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Nitroprussiden und salpetrigsauren Salzen ; Eisenoxydul kann daneben nicht existiren.

Verläuft der Proceß in der von mir angegebenen Weise, so muß das Nitroprussidnatrium bei der Zersetzung mit Alkalien 4,47 pC. Eisenoxyd liefern, während von Weith 4,49 bis 5,17 pC. gefunden wurden.

Um zu erfahren, welchen Antheil das salpetrigsaure Salz bei der Oxydation des Eisens nimmt, wurden drei Versuche, jeder mit 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium angestellt. Das Salz wurde bei verschiedener Verdünnung mit verschiedenen Quantitäten Natron vermischt und theils im Wasserbade, theils über freiem Feuer erhitzt, bis die Zersetzung vollendet war. Darauf wurde das Eisenoxyd abfiltrirt und in dem alkalischen Filtrate die salpetrige Säure auf gleiche Weise bestimmt, wie früher angegeben ist. Dem Chamäleonverbrauch entsprachen :

10,05 9,95 und 9,78 pC. NO.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß das salpetrigsaure Salz, je nach der Concentration der Lösung, dem Ge-

halt an freiem Natron und dem Grad der Erhitzung bald einen wesentlichen, bald auch nur einen ganz untergeordneten oder gar keinen Antheil an der Oxydation nimmt. Immerhin würde aber das salpetrigsaure Salz das Eisenoxydul in der alkalischen Flüssigkeit nur zu Oxyduloxyd oxydiren können, stets nimmt also ein Theil des noch unzersetzten Nitroprussids Antheil an der Oxydation, und man kann sich durch einen Versuch leicht davon überzeugen, dafs das dazu nöthige Nitroprussid bis gegen Ende der Reaction nicht fehlt. Erhitzt man die mit Natron versetzte Nitroprussidlösung nicht bis zur ganz vollständigen Zersetzung, so giebt die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Natriumbicarbonat mit Schwefelammonium noch eine deutliche und selbst intensive Nitroprussidfärbung.

Das Oxydationsvermögen der Nitroprusside in alkalischer Lösung ist sehr bedeutend, aber es ist schwer, dasselbe mit Schärfe zu bestimmen, nicht nur, weil stets die oxydirende Wirkung des entstandenen salpetrigsauren Salzes und die des noch unzersetzten Nitroprussids neben einander zu messen sind, sondern auch deshalb, weil die gröfsere oder geringere Verdünnung der Lösung und die Menge des angewandten Alkali's auf den Verlauf der Reaction von Einflufs sind.

Vermischt man frisch gefälltes Nitroprussideisen $[\text{Fe}(\text{NO})\text{C}_5\text{Fe}]$, das man in Wasser aufgeschlämmt hat, bei Abschluß der Luft mit Natronlauge, so scheidet sich keine Spur von Eisenoxydul, sondern nur Eisenoxyd ab, während sich in der Lösung nach erfolgter Klärung eine grofse Menge von noch unzersetztem Nitroprussid findet. Dasselbe Resultat erhält man auch, wenn man eine Nitroprussidnatriumlösung mit 1 Mol. Eisenvitriol vermischt, und dann sogleich die zur Zersetzung nöthige Menge Natron zusetzt. — Es geht daraus

hervor, daß das Nitroprussidnatrium mehr als 1 Mol. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln kann.

Vermischt man eine Nitroprussidnatriumlösung bei Abschluß der Luft mit 2 Mol. Eisenvitriol und der nöthigen Natronmenge, so entsteht beim Schütteln ebenfalls sofort ein rein brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat, auf dem sich bei 24 stündigem Stehen der Mischung noch eine Schicht lebhaft rothen Eisenoxyds abgelagert. Hat man zuvor einen angefeuchteten Lackmустreifen in den Hals des verschlossenen Kolbens gehängt, so zeigt die allmählig eintretende Bläuung deutlich die Entwicklung von Ammoniak an. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit läßt sich stets noch etwas unverändertes Nitroprussid nachweisen.

Als die Nitroprussidnatriumlösung mit 3 Mol. Eisenvitriol und Natronlauge vermischt wurde, blieb der Eisenniederschlag auch bei sehr anhaltendem Schütteln dunkelbraun, ein deutliches Zeichen, daß er Oxyduloxyd beigemischt enthielt.

Um einige Zahlen zur Beurtheilung des Zersetzungsvorganges zu gewinnen, habe ich folgenden Versuch angestellt.

In einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben wurden die Lösungen von 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium, 0,868 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Kali und 10 CC. Normal-Natron vermischt, anhaltend geschüttelt, und zur Klärung 24 Stunden bei Seite gestellt. Die Farbe der Flüssigkeit zeigte noch unzersetztes Nitroprussid an; sie wurde deshalb im Wasserbade erhitzt und dann filtrirt. — Das Gewicht des noch einmal in Salzsäure gelösten und mit Ammoniak gefällten Eisenoxyds betrug 0,164 Grm., während in dem Filtrat bei Anwendung der früher mitgetheilten Methode 0,026732 Grm. = 8,97 pC. Nitroxyl gefunden wurden, die in der Form von salpetrigsaurem Salz vorhanden waren.

Da dem angewandten Eisenoxydulsalz 0,16 Grm. Eisenoxyd entsprechen, so giebt die Bestimmung einen Ueberschufs von 0,004 Grm. Eisenoxyd, der wohl nur von directer Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natron herrühren kann, und da bei dieser Zersetzung 100 Theile Nitroprussidnatrium 4,47 Theile Eisenoxyd liefern, so zeigen jene 0,004 Grm. Eisenoxyd 0,0895 Grm. Nitroprussidnatrium an, die in der Weise zersetzt wurden, dafs sie an der Oxydation des Eisenoxydulsalzes keinen Antheil nehmen konnten. Oxydirend wirkten mithin nur $0,298 - 0,0895 = 0,2085$ Grm. Nitroprussidnatrium.

Es enthalten ferner 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium 0,0300086 Grm. Nitroxyl, während nach erfolgter Zersetzung durch Eisenoxydul und Natron nur 0,026732 Grm. Nitroxyl gefunden wurden. Der Differenz 0,0032766 Grm. entsprachen 0,007536 Grm. salpetrigsaures Natrium, das zur Oxydation von Eisenoxydul benutzt wurde. Nimmt man zur Vereinfachung der Rechnung an, dafs das salpetrigsaure Natron das Eisenoxydul direct in Oxyd überführe ($6 \text{Fe}\Theta + \text{NNa}\Theta_2 + 2 \text{H}_2\Theta = 3 \text{Fe}_2\Theta_3 + \text{NaH}\Theta + \text{NH}_3$), so erstreckt sich die oxydirende Wirkung desselben auf 0,2844 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Kali; der Rest desselben, 0,5836 Grm. des Salzes, wurde also ohne Vermittelung des salpetrigsauren Natrons durch 0,2085 Grm. Nitroprussidnatrium oxydirt, und da jener Salzmenge 0,0968 Grm. Eisenoxydul entsprachen, so ergiebt die weitere Rechnung, dafs das Nitroprussidnatrium 1,92 Mol. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln kann, wofür in runder Zahl 2 Mol. zu setzen wären.

Nach dieser Rechnung würde das Oxydationsvermögen der Nitroprusside, abgesehen von der oxydirenden Wirkung des bei der Zersetzung desselben entstehenden Nitrits, doppelt so grofs sein, als das der Ferridcyanide, und wenn ich dieses bei Berücksichtigung des Bildungsprocesses der Nitro-

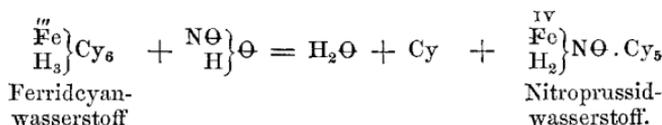
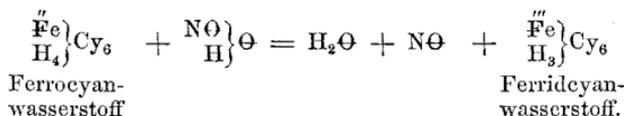
prusside auch für richtig halte, so darf doch auf die von mir berechnete Zahl allein kein zu großes Gewicht gelegt werden, da sie aus einer zu complicirt verlaufenden Zersetzung abgeleitet ist, um ihr volles Vertrauen schenken zu können. Ein genaues Studium der Zersetzungsproducte hätte zur Aufklärung des Vorgangs beitragen können, aber da es ursprünglich nur meine Absicht war, die Nitroprussidbildung aus dem orangefarbenen Cyaneisenkalium zu erklären, aufserdem auch, wie schon erwähnt, scheinbar untergeordnete Momente, namentlich Verdünnung des Nitroprussids, Alkalizusatz u. s. w., auf den Verlauf der Reaction von wesentlichem Einflufs sind, so habe ich mich mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte nicht weiter beschäftigt. Ich will nur anführen, dafs unter den Producten stets Ferrocyanatrium auftritt, dessen Bildung sich aber schon aus der alleinigen Einwirkung von Natron auf das Nitroprussid erklärt, und dafs bei gewissen Verhältnissen von Nitroprussid, Eisensalz und Natron bei richtig getroffener Verdünnung beim Schütteln der Mischung rasch eine völlig farblose Flüssigkeit entstehen kann, die frei von Nitroprussidnatrium ist, und deshalb besonders geeignet scheint, um das Zersetzungsproduct zu isoliren. Aber diese Lösung läfst sich durch Filtration vom ausgeschiedenen Eisenoxyd nicht trennen; in Berührung mit Luft absorbirt sie mit größter Begierde Sauerstoff und zersetzt sich sofort unter Abscheidung von Eisenoxyd.

Was die chemische Constitution der Nitroprusside anbetrifft, so schliesse ich mich der schon von Playfair ausgesprochenen Ansicht an, dafs sie von einer bis jetzt unbekanntem Eisencyanwasserstoffsäure FeCy_6H_2 abgeleitet werden müssen, die man Superferridcyanwasserstoff nennen könnte. Es war von Interesse, eine derartige Superferridcyanverbindung darzustellen, und da bereits Preuss beobachtet hat, dafs das

werthige negative Radical Nitroxyl vertreten, so erhalten wir die Formel des Nitroprussidkaliums :



Nach dieser Formel tritt das Eisen als vierwerthiges Atom in den Nitroprussiden auf, was sich auch als wahrscheinlich herausstellt, wenn man ihr bedeutendes Oxydationsvermögen berücksichtigt, und die Bildung der Ferridcyanwasserstoffsäure und der Ferrocyanwasserstoffsäure, sowie die der Nitroprussidwasserstoffsäure und der Ferridcyanwasserstoffsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure verfolgt. Durch ganz analog verlaufende Prozesse geht hier das zweiwerthige Eisenatom zunächst in ein dreiwerthiges und schliesslich in ein vierwerthiges über :



Die Cyanatome oder die Nitroxyl- und Cyanatome haben wir uns in diesen Verbindungen zu Gruppen vereinigt zu denken, die in ihrer Gesammtheit sechswerthig wirken. Ueber die Gröfse der Molecule der in Frage stehenden Körper sind die Ansichten der Chemiker getheilt, denn wir besitzen kein Mittel, um sie mit einiger Sicherheit bestimmen zu können. Aus diesem Grunde habe ich in der vorliegenden Abhandlung die einfachsten Formeln gewählt, durch welche die chemischen Vorgänge sich ausdrücken liefsen.
