

Die dunkelrothe Lösung des Sandelharzes in verdünnten Alkalien entfärbt sich bis zum strohgelben, wenn man sie bei Luftabschluss mit Natriumamalgam kocht, allein die Reindarstellung des gebildeten luftempfindlichen Reductionsproductes, welches sich wieder mit der grössten Leichtigkeit verharzt, bot unüberwindliche Schwierigkeiten.

Behandelt man das rothe Harz mit schmelzendem Aetzkali, in der Weise wie Hlasiwetz bei seiner Untersuchung über die Harze verfuhr, so bilden sich als Hauptproducte der Reaction Resorcin und Brenzcatechin, die in bekannter Weise von einander getrennt wurden.

Beide wurden ausser durch ihre Reactionen auch noch durch die Analyse verificirt.

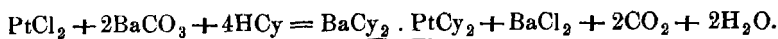
Offenbar ist das Brenzcatechin hier ein secundäres, aus der Protocatecusäure entstehendes Product, und verdankt seine Entstehung einem Gehalte des Harzes an Santal. Dass das Santal selbst zu der Santalsäure oder dem Santalin in einer genetischen Beziehung steht, wird durch die Leichtigkeit, mit der es sich in alkalischer Lösung zu einem rothen Körper oxydirt, sehr wahrscheinlich.

196. P. Weselsky: Ueber einige Doppelcyanverbindungen.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.)

In dem 20. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie zu Wien S. 283, habe ich eine Methode zur Darstellung von Baryumplatincyanür veröffentlicht, welche darin besteht, dass man in ein Gemisch von 2 Aequivalenten kohlen sauren Barytes und 1 Aequivalent Platinchlorür, das im Wasser vertheilt ist, Cyanwasserstoffsäure einleitet.

Unter Entweichen von Kohlensäure wird das Gemenge klar, und nach dem Filtriren und gelinden Eindampfen erhält man prächtige Krystalle der Doppelverbindung.



Die Mutterlauge enthält wesentlich nur Chlorbaryum *).

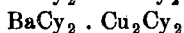
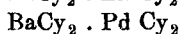
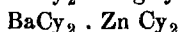
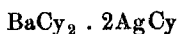
Dieses Verfahren lässt sich auch auf die Gemenge der Chloride, Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate und Sulfate anderer Metalle mit kohlen saurem Baryt anwenden.

*) Zur Darstellung des Baryumplatincyanürs kann auch Platinchlorid statt Platinchlorür genommen werden, hiedurch wird die lästige Bereitung des letzteren vermieden.

Die Reaction erfolgt mit der grössten Leichtigkeit nach folgender Gleichung:

$$\text{PtCl}_4 + 3\text{BaCO}_3 + 4\text{HCy} = \text{BaCy}_2 \cdot \text{PtCy}_2 + 2\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{O}.$$

Ich habe auf diese Weise die folgenden Verbindungen dargestellt:



Etwas abweichend zusammengesetzt ist das Cadmiumdoppelsalz, für welches die Analysen nur die Formel $2(\text{BaCy}_2) \cdot 3(\text{CdCy}_2)$ zulassen.

Eine zweite Reihe von Verbindungen ähnlicher Art nimmt ihren Ausgang von dem Baryumkobaltcyanid, welches nach der Formel $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ zusammengesetzt ist.

Die Derivate dieses Salzes beschreibe ich in der zweiten Hälfte dieser Mittheilung.

Fast alle diese Salze zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit, Schönheit und reine Entwicklung ihrer Krystallformen aus. Sie bilden in dieser Beziehung den Gegenstand einer besonderen krystallographischen Untersuchung, die Herr Prof. Ditscheiner ausgeführt hat und mitzuthellen sich vorbehält.

I.

Doppelcyanüre von der allgemeinen Formel $\text{BaCy}_2 \cdot \text{R}_2\text{Cy}_2$.

1. Baryumsilbercyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot 2\text{AgCy} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus kohlenurem Silberoxyd und kohlenurem Baryt.

Es ist bei diesem wie bei allen übrigen Salzen gut, den kohlenurem Baryt im Ueberschusse zu halten. Das Ende der Umsetzung gibt sich durch das Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung kund. Das Gefäss mit der Mischung stand während des Einleitens der Blausäure in einem Wasserbade.

Nach beendigter Reaction wird filtrirt, und in gelinder Wärme eingedampft. Bei angemessener Concentration schießt das Salz in warzenförmig vereinigten fast farblosen Krystallen an.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 100°C . entweicht.

2. Baryumzinkcyanür.

Aus einem Gemisch von Zinkvitriol und kohlenurem Baryt mit Blausäure behandelt.

Das Salz bildet farblose, ausserordentlich schöne voluminöse Krystalle, die einen Durchmesser von einem halben Zoll erreichen können. Beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich allmählig und überziehen sich mit einer pulverigen Schichte von kohlenurem Baryt.

Sie enthalten 2 Moi. Wasser.

3. Baryumpalladiumcyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot \text{PdCy}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cyanpalladium und kohlen-saurer Baryt setzt sich bei der angeführten Behandlung leicht in diese Verbindung um.

Rössler (Zeitschrift für Chemie 1866, S. 283) erhielt dasselbe Doppelsalz durch Zersetzung von Kupferpalladiumcyanür mit Barytwasser.

Es bildet grosse mit dem Baryumplatincyanür isomorphe schwach grünlich gefärbte Prismen.

4. Baryumnickelcyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot \text{NiCy}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nach meiner Methode entsteht dieses schon mehrfach beschriebene Salz sehr leicht, wenn man dazu Nickelvitriol anwendet. Es gehört mit zu den am schönsten krystallisirten Verbindungen dieser Reihe, und besitzt die Farbe des sauren chromsauren Kalis.

5. Baryumkupfercyanür. $\text{BaCy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus Kupfervitriol und kohlen-saurem Baryt wie die vorigen Salze erhalten.

Grosse farblose, der Zinkverbindung ähnliche Krystalle, die, an der Luft liegend, allmählig einen grünen Ueberzug erhalten. (Aus der Mutterlauge schießt ein zweites Salz in asbestähnlichen Krystallen an, welches ich seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte.)

6. Baryumcadmiumcyanür.

Auch diese Verbindung entsteht am besten bei Anwendung des Cadmiumsulfates. Sie ist völlig farblos und krystallisirt gut, ist aber das am leichtesten zersetzliche von den genannten Salzen.

Es weicht auch diese Verbindung ihrer Zusammensetzung nach von den übrigen ab.

Die Analysen lassen sich nur mit der Formel $2(\text{BaCy}_2) \cdot 3(\text{CdCy}_2)$, $10\text{H}_2\text{O}$ vereinigen.

II.

Zersetzt man in der angegebenen Weise ein Gemenge von Kobaltvitriol *) und kohlen-saurem Baryt mit Blausäure, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung, aus welcher beim langsamen Verdunsten lichtgelbe Krystalle der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$, $20\text{H}_2\text{O}$ anschiessen.

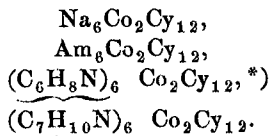
*) Er war aus käuflichem sächsischen Kobaltoxyd dargestellt und nicht frei von etwas Nickelvitriol. Die Methode, ihn in das Doppelcyanid überzuführen, gestattet jedoch eine ganz genaue Trennung von dieser Verunreinigung; das erhaltene Kobaltdoppelcyanid war stets absolut nickelfrei, weil die Nickelverbindung vermöge ihrer Schwerlöslichkeit immer zuerst ausschießt.

Dieses Kobaltdcyanbaryum ist zuerst von C. Zwenger (Annalen der Chemie, LXII, p. 169) durch Zersetzung des Kobaltcyankupfers mit Aetzbaryt erhalten worden.

In demselben lässt sich sehr leicht das Baryum durch Metalle sowohl, als auch zusammengesetzte Radicale ersetzen, wenn man seine Lösung mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen behandelt, sofern diese im Wasser löslich sind.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Laugen liefern die neuen Verbindungen, die wo möglich noch leichter und schöner krystallisiren wie die vorigen.

In dieser Weise habe ich dargestellt:



Die Strontiumverbindung $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ war durch Neutralisation der aus der Baryumverbindung mit Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffsäure mit kohlensaurem Strontian erhalten.

In Betreff der analytischen Methode bemerke ich, dass der Wassergehalt der Salze durch Erhitzen der Substanz in einem Luftströme, Auffangen (in einer Chlorcalciumröhre) und directes Wägen des Wassers bestimmt wurde.

Zur Bestimmung des Kobaltes wurden in einigen Fällen die Salze mit Schwefelsäure zersetzt und das Kobalt als Sulfat gewogen.

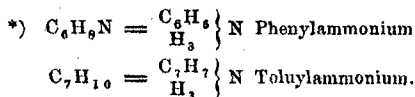
Meistens jedoch geschah die Wägung des Kobaltoxyduloxides, nachdem zuerst das Kobalt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt worden war; beim Abtreiben dieses Niederschlages in der Hitze bleibt bekanntlich Kobaltoxydul.

Die Salze mit flüchtigen Basen analysirt man am besten so, dass man gewogene Mengen in einem Luftströme durch Glühen zerstört, den Rest der Kohle mit Sauerstoff abbrennt, und zuletzt das Kobaltoxyduloxyd mit Wasserstoff reducirt und als Metall wiegt.

7. Natriumkobaltcyanid. $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Zwenger, der auch dieses Salz schon untersucht und aus kohlen-saurem Natron und Kobaltdcyanwasserstoff dargestellt hat, erhielt es in langen farblosen durchsichtigen Nadeln.

Mein Präparat bestand aus sehr grossen voluminösen Krystallen,



von mehr als einen halben Zoll Durchmesser. Der Krystallwassergehalt war derselbe wie bei dem Salze von Zwenger.

8. Ammoniumkobaltcyanid. $\text{Am}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$.

Von Zwenger durch Neutralisation der Kobaltdiblausäure mit Ammoniak erhalten. Er beschreibt es als farblose geschobene Tafeln.

Die von mir untersuchte Verbindung hatte, wie auch alle übrigen von analoger Zusammensetzung, stets einen Stich ins Gelbe. Im Uebrigen waren die Krystalle gross und rein entwickelt.

9. Phenylammoniumkobaltcyanid. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6 \cdot \text{Co}_2\text{Cy}_{12}$.

Die Krystalle dieser Verbindung sind von ausserordentlicher Schönheit und können 3–4 Zoll Durchmesser erreichen.

Sie sind selten ganz farblos, und haben das Aussehen eines mehr oder minder gefärbten Rauchtropases.

10. Toluylammoniumkobaltcyanid. $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Salpeterähnliche, fast farblose Krystalle, die 4 Mol. Wasser enthalten, während die entsprechende Phenolverbindung wasserfrei krystallisirt.

Die Ammonium- und Phenylammoniumverbindungen eignen sich vortrefflich zu einer Bestimmung des Kobaltäquivalentes. Man hat nämlich nur nöthig, die bei 100°C . getrocknete Substanz in einem Platinschiffchen zuerst im Luftstrome, dann in einem Sauerstoff und zuletzt in einem Wasserstoffstrome zu glühen, wonach chemisch reines Kobalt zurückbleibt.

Ich erhielt folgende übereinstimmende Zahlen.

Angewendetes Phenylammoniumkobaltcyanid	Gefundenes Kobalt	Berechnetes Aequivalent
I. 0,8529 Grm.	0,1010 Grm.	$\frac{58,83}{2} = 29,44$
II. 0,6112 „	0,0723 „	$\frac{58,76}{2} = 29,38$
III. 0,714 „	0,0850 „	$\frac{59,18}{2} = 29,59$
IV. 0,942 „	0,1120 „	$\frac{59,09}{2} = 29,54$
Angewendetes Ammoniumkobaltcyanid		
I. 0,7575 Grm.	0,116 Grm.	$\frac{58,93}{2} = 29,46$
II. 0,5143 „	0,113 „	$\frac{59,1}{2} = 29,55$

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 29,48 als Aequivalent des Kobalts.

C. Winkler *) berechnet das Aequivalent des Kobalts aus der Menge Gold, welches dasselbe aus einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium zu reduciren vermag.

Er findet auf diesem Wege im Mittel aus fünf Bestimmungen die Zahl 29,496.

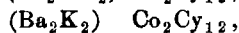
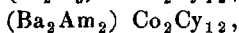
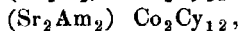
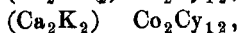
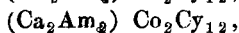
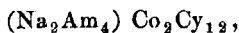
In einem ebenso angestellten Versuch fand ich, dass 0,559 Grm. Kobalt 1,241 Grm. metallisches Gold lieferten. Hieraus folgt die Zahl 29,42.

11. Strontiumkobaltcyanid. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Entspricht genau der Baryumverbindung, ist im Wasser sehr löslich und bildet ausserordentlich grosse, solide Krystalle.

III.

Ausser den so eben beschriebenen, habe ich noch eine zweite Reihe von Kobaltidcyanverbindungen dargestellt und untersucht, welche sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:



Das Verfahren, diese Verbindungen, welche drei Metalle, oder diese ersetzende Radicale enthalten, darzustellen, bestand im Allgemeinen darin, dass man gemischte Lösungen jener Doppelcyanide mit einander krystallisiren liess, deren einzelne Metalle man mit einander in einer Verbindung vereinigen wollte. Immer wurde hierbei von der Baryumkobaltverbindung ausgegangen, weil sich aus dieser das Baryum so leicht durch schwefelsaure Salze anderer Metalle auswechseln lässt; so z. B. erhält man das Baryumammoniumkobaltcyanid, wenn man eine Lösung des Baryumkobaltcyanides in zwei Hälften theilt, die eine Hälfte mit schwefelsaurem Ammon versetzt und zur zweiten Hälfte hinzufügt. Beim Verdunsten krystallisirt nun entweder sofort die neue Tripelverbindung, wenn sie schwerer löslich ist als die beiden constituirenden Doppelverbindungen, oder aber sie bleibt in den Mutterlaugen, wenn sie leicht löslich ist, und die ersten Krystallisationen bestehen aus wechselnden Mengen der sie vereinigenden Cyanide.

*) Zeitschrift für analytische Chemie 6. Jahrgang 1867, S. 18. 38

Galt es Strontium oder Calciumkobaltcyanid mit Kalium oder Ammoniumkobaltcyanid zu verbinden, so wurde die Lösung des Baryumkobaltcyanides wieder in zwei Hälften getheilt, aus der einen durch Fällung mit Schwefelsäure, Wasserstoffkobaltcyanid (Kobaltidcyanwasserstoffsäure) erzeugt und diese mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Strontian neutralisirt. Die vordere Hälfte der Baryumkobaltidcyan-Lösung wurde mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak behandelt, und die erhaltene Lösung des Kalium oder Ammoniumkobaltcyanides mit der des Calcium oder Strontiumkobaltcyanides vereinigt; auch hier fand sich nun die neue Verbindung entweder als die zuerst anschliessende oder in den Mutterlaugen verbleibende, während gewisse Antheile der einzelnen Doppelcyanüre zuerst herauskrystallisirten.

Auch diese Verbindungen sämmtlich sind von der grössten Krystallisationsfähigkeit und bieten viel krystallographisches Interesse.

Sie bilden ausserordentlich leicht schön und gross entwickelte Individuen, die sich bei einiger Sorgfalt zu wahren Prachtexemplaren züchten lassen, wie etwa die Alaune.

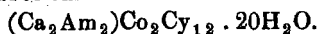
Sie sind sämmtlich schwach-gelblich gefärbt.

12. Natriumammoniumkobaltcyanid. $(Am_4Na_2)Co_2Cy_{12}$.

Die Verbindung eine der schwer löslichsten dieser Reihe krystallisirt bald, wenn man eine, wie oben angegeben, dargestellte Natriumkobaltidcyanverbindung mit einer auf demselben Wege erhaltenen Ammoniumkobaltcyanidlösung mischt, und etwas abdampft. Aus den Mutterlaugen schiessen noch geringe Mengen der einzelnen zur Bereitung dienenden Salze an. Das neue Salz ist wasserfrei.

Kaliumkobaltidcyanid und Ammoniumkobaltcyanid sind isomorph und krystallisiren in wechselnden Verhältnissen mit einander.

13. Calciumammoniumkobaltcyanid.

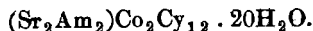


Aus einer gemischten Lösung von Calciumkobaltcyanid und Ammoniumkobaltcyanid schießt die Verbindung zuerst an.

14. Calciumkaliumkobaltcyanid. $(Ca_2K_2)Co_2Cy_{12} \cdot 18H_2O$.

Aus dem Gemisch der Lösungen von Kaliumkobaltcyanid und Calciumkobaltcyanid krystallisiren zuerst eine gewisse Menge der Kaliumverbindung. Die Mutterlaugen enthalten Calciumkaliumkobaltcyanid, welches in prachtvollen Krystallen daraus anschiesst.

15. Strontiumammoniumkobaltcyanid.

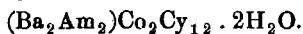


Von der Bildung und der Art des Krystallisirens gilt dasselbe wie vom Calcium-Ammoniumkobaltcyanid.

16. Strontiumkaliumkobaltcyanid. $(\text{Sr}_2\text{K}_2)\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Wie bei der Darstellung des Calciumkaliumkobaltcyanides krystallisirt aus der gemischten Lösung der beiden Doppelcyanüre zuerst eine gewisse Menge Kaliumkobaltcyanid und hierauf erst die gesuchte Verbindung.

17. Baryumammoniumkobaltcyanid.



Dieses Salz krystallisirt aus der gemischten Lösung zuerst. Die Krystalle sind von ausgesuchter Schönheit.

18. Baryumkaliumkobaltcyanid. $(\text{Ba}_2\text{K}_2)\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Der grösste Theil dieser Verbindung bleibt in der Mutterlauge, wenn man eine Lösung von Baryumkobaltcyanid und Kaliumkobaltcyanid zusammenkrystallisiren lässt.

Sie steht an Schönheit der vorigen kaum nach.

19. Baryumlithiumkobaltcyanid: $(\text{Ba}_2\text{Li}_2)\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Diese sehr wasserreiche Verbindung ist die löslichste der Reihe und krystallisirt erst bei sehr langem Stehen aus der Mutterlauge.

20. Toluylphenylammoniumkobaltcyanid.

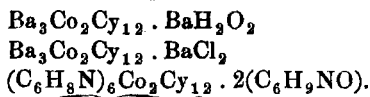
Baryumkobaltcyanid wurde im Wasser gelöst, und die Hälfte der Lösung mit schwefelsaurem Anilin, die andere Hälfte mit schwefelsaurem Toluidin zersetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeiten gaben vermischt und eingedunstet, grosse zu Drusen verwachsene beryllartig gefärbte leicht verwitternde Krystalle von der Formel $[(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_4(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2]\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.

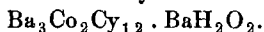
Als ich die Verhältnisse des Baryumkobaltcyanides näher untersuchte, bin ich auf zwei Verbindungen aufmerksam geworden, die dasselbe mit Barythydrat und mit Chlorbaryum zu bilden im Stande ist, und denen gleichfalls diese grosse Krystallisationsfähigkeit inne wohnt, wie den bisher beschriebenen Salzen.

Eine ganz analoge Verbindung ferner liefert das Phenylammoniumkobaltcyanid, welches die Fähigkeit hat, sich mit weiteren zwei Moleculen Phenylammoniumoxydhydrat zu vereinigen.

Es ergeben sich darnach folgende Formeln:



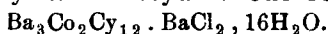
21. Baryumkobaltcyanid-Barythydrat.



Ueberlässt man eine mit einer klaren Lösung von Aetzbaryt im Ueberschusse versetzte Lösung von Baryumkobaltcyanid dem Verdunsten unter der Luftpumpe, so bilden sich grosse schwach-gelblich gefärbte Krystalle dieses Salzes.

Dasselbe ist ziemlich unbeständig, und kann nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und durch directe Behandlung mit kohlensaurem Gas scheidet sich die eine der ursprünglichen Verbindungen, das Baryumkobaltcyanid rein ab.

22. Baryumkobaltcyanid-Chlorbaryum.



Das blosse Krystallisirenlassen einer gemischten Lösung von Baryumkobaltcyanid genügt, um diese Verbindung zu erzeugen, die ziemlich schwer löslich ist, und zuerst anschießt, während der Ueberschuss des einen oder des anderen der angewandten Salze in der Mutterlauge bleibt.

Die Verbindung ist nicht so unbeständig wie jene mit Barythydrat und lässt sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen; sie bildet meistens Platten oder Tafeln *).

23. Phenylammoniumkobaltcyanid-Phenylammoniumoxyhydrat.

Eine Lösung von Phenylammoniumkobaltcyanid ist im Stande beträchtliche Mengen von Anilin aufzunehmen. Sättiget man auf diese Weise die Lösung des ersteren Salzes in der Wärme mit Anilin, lässt sie dann abkühlen, so trübt sie sich milchig und das überschüssig aufgenommene Anilin scheidet sich wieder ab, die klare Flüssigkeit, nunmehr unter die Luftpumpe gebracht, gibt eine schwach-gefärbte Krystallisation voluminöser verwachsener Prismen, denen ein schwacher Anilingeruch anhaftet. Auch diese Verbindung ist ziemlich zersetzlich, und schon durch anhaltendes Kochen kann die aufgenommene Anilinemenge wieder ausgetrieben werden.

Die wässerige Lösung derselben theilt mit den Lösungen des früher beschriebenen Phenylammoniumkobaltcyanides, sowie des Toluylammoniumkobaltcyanides die Eigenschaft eine saure Reaction zu besitzen.

Ihre Formel ist $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$.

*) Zur Bestimmung des Chlors neben dem Kobaltidecyan, wurde das letztere zuerst mit Kupferacetat entfernt und aus dem Filtrat das erstere mit Silbernitrat gefällt.