

23. F. Mahla: Ueber eine neue Kalium-Eisen-Cyan-Verbindung.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Wenn durch fractionirte Fällungen vermittelt Eisenchlorid das in einem kalt bereiteten wässrigen Auszug von gebrauchter Gasreinigungsmasse erzeugte Berlinerblau abgeschieden resp. nach jeder Fällung durch Filtriren getrennt wird, so gelingt es endlich durch einen weiteren Zusatz von Eisenchlorid einen Niederschlag zu erhalten, der eine tiefdunkelviolette Farbe besitzt und sich in vielen seiner Eigenschaften von Berlinerblau unterscheidet. Eine grosse Aehnlichkeit mit demselben zeigt er jedoch in seinem Verhalten gegen Alkalien, welche ihn unter Abscheidung von Eisenhydroxyd leicht zersetzen. Auch kaustisches Ammoniak hat dieselbe Wirkung. Die auf solche Weise entstehenden Lösungen besitzen eine gelbe Farbe und geben, wenn neutral oder mit einer Säure neutralisirt, mit Eisenchlorid wieder den prachtvoll violetten Niederschlag, welcher sich flockig oder, falls die Lösungen nicht allzu verdünnt waren, in Form einer gelatinösen Masse ausscheidet, so dass es oft gelingt, das Präcipitations-Gefäss umzudrehen, ohne dass ein Tropfen herausläuft.

Die Lösungen, welche durch Zersetzung des violetten Körpers mit kaustischen Alkalien oder Ammoniak erhalten werden, lassen sich nicht unverändert verdampfen. Sobald sie zum Kochen erhitzt werden, scheidet sich ein braunrother Körper aus, der jedoch nicht reines Eisenhydroxyd, sondern eine Cyan-Eisen-Verbindung ist. Trennt man dieses Sediment durch Filtriren und lässt nun über Schwefelsäure oder bei ganz gelinder Wärme im Trockenschrank verdunsten, so bleibt die Lösung klar und es gelingt alsdann Salze herzustellen, welche sich durch eine ungemein grosse Löslichkeit in Wasser charakterisiren.

Um das Kaliumsalz zu erhalten, ist es nöthig, den völlig ausgewaschenen violetten Niederschlag mit chlorfreier Kalilauge zu behandeln, weil es sonst unmöglich sein würde, das sich bildende Chlorkalium abzuscheiden. Es empfiehlt sich, einen Ueberschuss des violetten Körpers anzuwenden, um eine neutrale Lösung zu erhalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt nur undeutlich in tafelförmigen Blättchen, die dem gewöhnlichen Blutlaugensalz ähnlich sehen. Seine Farbe ist hellgelb mit einem Stich in's Orange. Es ist sehr wenig löslich in concentrirtem, mehr jedoch in verdünntem Alkohol und fast ganz unlöslich in Aether. Wenn eine concentrirte wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit starkem Alkohol versetzt wird, so scheidet sich dieselbe nach wenigen Minuten in zwei Theile, eine dicke ölarartig aussehende wässrige Lösung, welche zu Boden sinkt, und eine verdünnte, alkoholische Lösung, welche sich darüber ansammelt.

Das trockene Kaliumsalz enthält Krystallwasser, welches grösstentheils bei einer Temperatur von 100 bis 120° C. ausgetrieben werden kann. Aber es gelingt nicht, selbst durch mehrstündiges Erhitzen bis zu 125°, alles Wasser zu verjagen. Bei höherer Temperatur schmilzt es und beginnt sich zu zersetzen. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt es Blausäure und wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen unter Entbindung von Kohlenoxyd und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak zersetzt. Seine wässrige Lösung bringt mit Eisenchlorid einen violetten, mit Kupfersalzen einen papageigrünen Niederschlag hervor, wodurch es sich von Ferrocyankalium unterscheidet. Im Uebrigen sind seine Reactionen die folgenden: es giebt mit Silbersalzen, Zinnchlorür, Bleiacetat und Quecksilbersublimat weisse Fällungen und bringt mit essigsauerm Uranoxyd einen rothbraunen, mit Kobaltsalzen einen fleischrothen Niederschlag hervor. Kalk-, Magnesia- und Baryt-Salze werden nicht dadurch gefällt.

Da sich das Silbersalz selbst beim vorsichtigsten Trocknen zu zersetzen scheint, so wurde das Kaliumsalz zur Analyse gewählt, obschon zu erwarten war, dass die Kohlenstoff-Bestimmungen, wenn auf gewöhnliche Weise ausgeführt, des Kaliumgehaltes wegen Schwierigkeiten bereiten würden.

Da das ganze Verhalten des Kaliumsalzes dem des Ferrocyankaliums ähnlich war, so wurden zuerst einige Verbrennungen von Blutlaugensalz ausgeführt, ehe zur Analyse der neuen Verbindung geschritten wurde.

Hier stellte es sich nun alsbald als unmöglich heraus, das Ferrocyankalium durch Verbrennung im Sauerstoffstrom zu analysiren. Trotz sorgfältigster Regelung der Temperatur beim Erhitzen der im Platinschiffchen enthaltenen Substanz begann dieselbe nach vorhergehendem Schmelzen mit grosser Schnelligkeit zu verglimmen, während sich beträchtliche Quantitäten von Kalium verflüchtigten, die, im Sauerstoffstrom alsbald verbrennend, sich als Kaliumoxyd an den kühleren Stellen des Verbrennungsrohrs verdichteten.

Die erhaltene Kohlensäurequantität war völlig ungenügend und selbst der im Platinschiffchen gebliebene Rückstand war nicht zu verwerthen, da er nebst Kohlenstoff-Eisen auch noch Platin enthielt. Für weitere Verbrennungen wurde deshalb das Ferrocyankalium mit Thonerde gemischt, welche aus alkalischer Lösung mittelst Kohlensäure ausgefällt war. Dieselbe ist zur Analyse des Ferrocyankaliums besonders gut geeignet, da sie die gebildete Kohlensäure vollkommen austreibt, während alles Kali als Aluminat durch kochendes Wasser von dem unlöslichen Rückstand getrennt werden kann. In letzterem kann das Eisen leicht von der Thonerde in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden.

Zwei Verbrennungen des Ferrocyankaliums im Sauerstoffstrom ausgeführt ergaben im Mittel 19.256 pCt. Kohlenstoff, 42.41 pCt. Kalium und 14.98 pCt. Eisen. Da trocknes Ferrocyankalium 19.53 pCt. Kohlenstoff, 15.18 pCt. Eisen und 42.52 pCt. Kalium verlangt, so war die Brauchbarkeit dieses Verfahrens bewiesen.

Bei diesen Versuchen erwies es sich als unmöglich, das Krystallwasser des Ferrocyankaliums durch lange andauerndes und wiederholtes Trocknen bei 120° vollkommen zu verjagen. Geringe Antheile desselben blieben stets zurück, welche auch nicht durch Anwendung höherer Temperaturgrade weggetrieben werden konnten, ohne eine partielle Zersetzung des Salzes zu verursachen. Die bei den Verbrennungen erhaltene Wassermenge wurde deshalb stets vom Gewichte der angewandten Substanz abgezogen und die gefundene Kohlensäure auf diesen Rest berechnet. — Da das durch Zersetzung des violetten Körpers erhaltene Kaliumsalz mit ganz gleicher Zähigkeit gewisse Antheile seines Krystallwassers beim Trocknen zurückhält, so wurden auch die bei dessen Verbrennung erhaltenen Resultate auf dieselbe Weise berechnet. Es ergaben sich dabei die folgenden Daten:

I. 0.7809 g bei $110 - 120^{\circ}$ C. getrocknet ergaben 0.0272 g Wasser und 0.5561 g Kohlensäure. Dies entspricht $(0.7809 - 0.0272 = 0.7537)$ auf 0.7537 g Trockensubstanz berechnet 20.12 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.8992 g bei 120° getrocknet ergaben 0.0582 g Wasser und 0.6259 g Kohlensäure. Dies auf 0.8410 berechnet $(0.8992 - 0.0582)$ entspricht 20.297 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.9402 g bei 105° C. getrocknet ergaben 0.0788 g Wasser und 0.6819 g Kohlensäure. Dies auf 0.8614 $(0.9402 - 0.0788)$ berechnet = 20.680 pCt. Kohlenstoff.

Der im Platinschiffchen zurückgebliebene Rückstand ergab 0.6151 g Chlorkalium und 0.2276 g Fe_2O_3 , was auf 0.8614 berechnet, 37.460 pCt. Kalium und 18.49 pCt. Eisen entspricht.

IV. 1.1754 g bei 120° getrocknete Substanz mit Natron-Kalk verbrannt ergaben 3.9486 g Platinsalmiak, was 22.368 pCt. Stickstoff entspricht.

Da bei dieser Stickstoff-Bestimmung das durch Trocknen nicht wegzutreibende Wasser unberücksichtigt gelassen war, so wurde eine weitere Verbrennung mit Natron-Kalk mit folgendem Resultate gemacht:

V. 1.0061 g bei 120° getrocknete Substanz, welche noch 0.0103 g Wasser enthielt, wie durch einen Verbrennungs-Versuch einer anderen Portion ermittelt wurde, ergab 3.6300 g Platinsalmiak, was auf 0.9958 g $(1.0061 - 0.0103)$ Trocken-Substanz berechnet 23.078 pCt. Stickstoff entspricht.

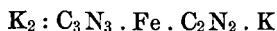
Diese Resultate scheinen zu zeigen, dass die neue Verbindung aus 5 Cy, 1 Fe und 3 K besteht. Die erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit diesen Proportionen, wenn man bedenkt, dass die Kohlenstoffbestimmungen durchgehends etwas zu hoch ausfallen mussten,

weil trotz der Beimischung von Thonerde die Verbrennungen im überschüssigen Sauerstoff mit allzu grosser Lebhaftigkeit vor sich gingen, wodurch höchst wahrscheinlich Antheile von Stickstoff-Verbindungen vom vorgelegten Bleisuperoxyd nicht absorbirt und bis zum Kali-Apparat weitergeführt wurden.

100 Theile der neuen Verbindung enthalten:

	Berechnet	Gefunden
5 Cy	130 = 42.90	43.444
	19.80 C 23.10 N	20.366 C 23.078 N
1 Fe	56 = 18.48	18.497 pCt.
3 K	117 = 38.61	37.460
	303 = 99.99	99.401 pCt.

Um über die Zusammensetzung dieser Verbindung zur völligen Gewissheit zu gelangen, würde es sich empfehlen, das Silbersalz zu untersuchen. Obschon es nun zwar bisher nicht gelingen wollte, die Silber-Verbindung in trockenem Zustand unzersetzt herzustellen, so sollen doch weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden. Würde sich, wie zu erwarten ist, die obige Zusammensetzung des Kaliumsalzes als richtig erweisen, so könnte dafür die Formel:



angesprochen werden, nach welcher das zweiwerthige Eisen einerseits mit einem Tricyan, andererseits mit einem Dicyan verbunden ist.

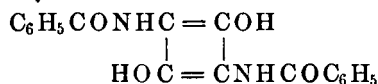
Chicago, den 15. Nov. 1888.

24. L. Rügheimer: Ueber Dibenzamidodioxytetrol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Vor Kurzem ¹⁾ berichtete ich über einen Körper, welchen ich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester erhielt und den ich als im Sinne der Formel



constituirt, d. h. als Dibenzamidodioxytetrol auffasste. Das Nach-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3325.