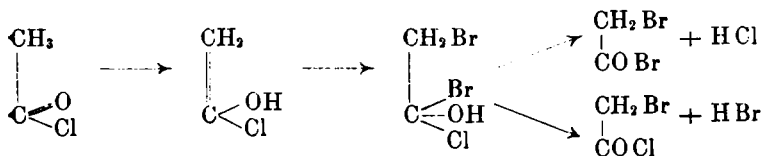
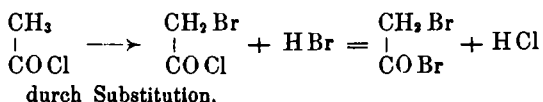


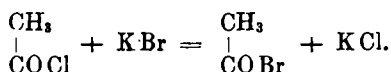
bildet; er schließt dies daraus, daß sich bei der Reaktion eines Säurechlorides mit Brom ein Gemenge von Chlor- und Bromwasserstoff entwickelt, was nach ihm nur so zu deuten ist:



Mir erscheint diese Beweisführung nicht stichhaltig. Seine Versuche lassen sich auch dadurch erklären, daß der bei der Substitution freiwerdende Bromwasserstoff sekundär sich mit dem Säurechlorid zu Bromid und Chlorwasserstoff umsetzt:



Ähnlich wie sich Acetylchlorid sofort mit konzentrierter Schwefelsäure umsetzt, oder wie man durch Umsetzung von Acetylchlorid mit Bromkalium Acetylbromid und Chlorkalium erhält:



Es bedarf demnach noch weiterer Versuche, um den Verlauf der Halogenierung von Carbonsäuren und Säurechloriden klarzustellen.

369. Wilhelm Manchot: Über Kohlenoxyd bindende Eisensalze.

(Unter Mitwirkung von Ernest Merry und Pierre Woringer.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. September 1912.)

Während bei dem eisenhaltigen Blutfarbstoff die Fähigkeit, Gas-moleküle anzulagern, zu den charakteristischen Eigenschaften gehört, ist auffallenderweise über Eisensalze von ähnlichem Gasbindungsvermögen kaum etwas bekannt. Von den Gasen, welche der Blutfarbstoff bindet, scheint nur das Stickoxyd fast allgemein von Ferroverbindungen angelagert zu werden. Dagegen weiß man von Metallsalzen, welche Kohlenoxyd binden, überhaupt nur sehr wenig. Abgesehen von einigen Beobachtungen in der Platingruppe ist eigentlich nur das Kupferchlorür als eine Substanz zu bezeichnen, welche diese

Fähigkeit in hervorragendem Maße besitzt. Auch bei dem Kupferchlorür kommt nun nach den von meinem Mitarbeiter Friend und mir¹⁾ gemachten Beobachtungen die Fähigkeit, Kohlenoxyd zu binden, nicht dem Metallsalz selbst zu, sondern erst durch Zusammentreten des Kupferchlorürs mit Wasser oder anderen Molekülen, wie Ammoniak, organischen Basen, entsteht ein Komplex, in welchen das Kohlenoxyd als Komponente eintritt. In der Zusammenfassung dieser Tatsachen kommt man zu der Vermutung, daß es möglich sein muß, Systeme von dem eigentümlichen Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffes mit Hilfe eines Eisensalzes herzustellen, indem man durch geeignete Komplexbildung dem Eisen diese Eigenschaft verleiht. Daß diese Komplexbildung jedoch nur unter bestimmten, unbekanntem Bedingungen dem Eisen ein solches besonderes Gasbindungsvermögen verleihen wird, ist schon aus dem Verhalten des Ferrocyankaliums zu schließen, welchem im Gegensatz zu den anderen Ferroverbindungen sogar die für diese so charakteristische Fähigkeit, Stickoxyd aufzunehmen, fehlt. Es liegt also hier ein bereits zu gesättigter Komplex vor.

Bei den Bemühungen nun, solche kohlenoxydbindende Systeme mit Hilfe des Eisens auf künstlichem Wege herzustellen, ist mir eine Substanz begegnet, welche die Fähigkeit besitzt, sowohl Kohlenoxyd wie Stickoxyd und außerdem noch Sauerstoff zu binden. Es ist dies das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium, welches durch die interessanten Untersuchungen von K. A. Hofmann²⁾ bereits 1895 bekannt geworden ist und nach ihm die Zusammensetzung eines Trinatrium-ferropentacyanamins, $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, hat.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ferro-pentacyan-monammin-salze.

Diese Salze nehmen in wäßriger Lösung ziemlich glatt Kohlenoxyd auf, wobei das Ammoniak durch Kohlenoxyd verdrängt wird. Zuzufolge den von Hrn. E. Merry ausgeführten Versuchen ist die Bindung des Kohlenoxyds jedoch nur bei großer Verdünnung eine vollständige, in etwas konzentrierteren Lösungen erfolgt sie außerordentlich langsam und bleibt unvollständig.

Nachstehend sind Beobachtungen über die Bindung des Kohlenoxyds zusammengestellt, wie sie bei den Bemühungen entstanden, die für die Kohlenoxydbindung günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Bezüglich der Apparatur vergl. meine früheren Arbeiten. Die beobachteten Absorptionen betragen

¹⁾ A. 359, 100 [1908]. ²⁾ Z. a. Ch. 10, 264 [1895]; A. 312, 1 [1900].

meistens zwischen 15—30 ccm. Der Eisengehalt (vergl. unten) der hierzu benutzten Substanz betrug 17.7 %.

Nr.	Lösungsmittel	Versuchs- temperatur	Mol. Fe-Salz in 1000 ccm	gebunden CO (Liter)
1	Wasser	0°	0.022	ca. 12.5
2	»	13.6°	0.0042	21.4
3	»	14.4°	0.029	ca. 10
4	»	16.6°	0.0099	19.8
5	»	21.0°	0.027	ca. 19
6	»	21.2°	0.0037	22.4
7	Essigsäure 12 %	0°	0.054	ca. 14.8
8	» 6.5 »	0°	0.025	ca. 9
9	1½ Äquiv. Essigsäure	15.7°	0.033	22.5
10	» » »	21.1°	0.018	22.4
11	» » »	21.2°	0.0063	22.3
12	» » »	21°	0.0034	22.4

Für die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Kohlenoxyd-Bindung sind die Konzentration und die Temperatur der Lösung von maßgebendem Einfluß, wie aus Folgendem ersichtlich ist: Die Versuche Nr. 1, 3, 5 waren nach mehreren Stunden noch nicht beendet und wurden dann abgebrochen. Nr. 4 ging erheblich rascher, Nr. 2 erforderte nur ca. 50 Minuten, während Nr. 6 in 15 Minuten beendet war. Nr. 9 erforderte ½ Stunde, während Nr. 10, 11, 12 schon in 8—10 Minuten mit der Aufnahme eines Moleküls Kohlenoxyd pro Atom Eisen beendet waren.

Führt man den Versuch mit wäßrigem Ammoniak aus, so wird überhaupt kein Kohlenoxyd aufgenommen. Ammoniak wirkt der Kohlenoxydbindung entgegen. Es handelt sich also um einen Dissoziationsvorgang, bei welchem die zur Einstellung des Gleichgewichts $R_2FeC_2NH_3 \rightleftharpoons R_2FeC_2 + NH_3$ erforderliche Ammoniakabspaltung jedoch nur sehr langsam erfolgt, denn man kann das Ammoniak aus der wäßrigen Lösung zwar auch durch ein indifferentes Gas wie Wasserstoff austreiben, aber nur sehr langsam. Bei der Bindung des Kohlenoxyds tritt also dieses an die Stelle von Ammoniak. Hieraus erklärt sich ohne weiteres, warum Verdünnung, Temperaturerhöhung und Zusatz einer Säure (Nr. 9—12) die Aufnahme des Kohlenoxyds befördern.

Die Menge der zugesetzten Säure und ihre Stärke spielen hierbei jedoch eine erhebliche Rolle (vergl. auch die Versuche mit Stickoxyd). Bei den mit überschüssiger Essigsäure angestellten Versuchen Nr. 7 und 8 und noch mehr bei einem Versuch mit 25-proz. Essigsäure verlangsamte sich die Bindung des Kohlenoxyds derart, daß sie selbst nach mehreren Stunden nicht beendet war. Man ver-

wendet daher zweckmäßig nur wenig mehr als die einem Äquivalent entsprechende Menge Essigsäure. In diesem Falle wird dann glatt ein Molekül Kohlenoxyd gebunden. Einmal gebunden, ist das Kohlenoxyd jedoch ganz fest am eisenhaltigen Molekül fixiert, es läßt sich auch durch Ammoniak nicht wieder austreiben. Daher ist die Menge des gebundenen Kohlenoxyds auch nicht abhängig vom Zusammenspiel all der Faktoren, welche bei den früher von mir untersuchten dissoziierenden Gasverbindungen von Metallsalzen¹⁾ das Gleichgewicht bestimmen. Bei der Aufnahme des Kohlenoxyds verschwindet die gelbe Farbe und die Lösung wird ganz oder fast ganz entfärbt.

Was nun die Natur der bei dieser Reaktion entstehenden Kohlenoxydverbindung anlangt, so hat sie sich nach den Versuchen des Hrn. P. Woringer als identisch mit der Carbonyl-ferrocyanwasserstoffsäure, H_2FeCy_5CO , erwiesen, deren von I. A. Müller²⁾ entdeckte Salze als Nebenprodukte bei der Verarbeitung der Reinigungsmasse der Gasfabriken gewonnen werden, aber bisher nur wenig beachtet worden sind. Die nach der oben beschriebenen Reaktion entstehende Kohlenoxydverbindung, d. h. die Lösung oder ihr beim Eindampfen im Vakuum verbleibender Rückstand gibt bei dem direkten Vergleich mit einer Reihe von Metallsalzen die gleichen Niederschläge wie Präparate, welche Hr. Woringer in der Buchweiler Fabrik aus der Gasreinigungsmasse darstellte. Namentlich ist die charakteristische dunkelviolette Fällung mit Ferrichlorid zu nennen. Charakteristisch ist auch die Reaktion mit Ferrosulfat. Es entsteht ein weißer Niederschlag, welcher häufig bläulich war, wenn die Lösung, besonders säurehaltige, einige Zeit an der Luft gestanden hatte oder vorher mit einem Oxydationsmittel, wie Permanganat, Bromwasser u. dgl., versetzt war. Gleiches Verhalten zeigt auch das technische Kohlenoxydderivat³⁾. Nach Müller⁴⁾ entsteht das Kaliumsalz auch durch vielstündiges Erhitzen von Ferricyankalium mit Kohlenoxyd im Bombenrohr auf hohe Temperatur.

Es liegt aber in der von mir aufgefundenen Reaktion meines Wissens der erste und einzige Fall vor, daß eine Eisenverbindung in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd glatt und quantitativ aufnimmt.

Einwirkung von Stickoxyd auf Ferro-pentacyan-monammin.

Ebenso wie Kohlenoxyd wird auch Stickoxyd sehr glatt von dem Ammoniakderivat aufgenommen. Hinsichtlich der Bedingungen, unter welchen die Aufnahme von Stickoxyd glatt erfolgt, gilt

¹⁾ A. 372, 156 [1910].

²⁾ C. r. 104, 995 [1887].

³⁾ Bl. [3] 29, 1:61 [1903].

⁴⁾ C. r. 126, 1421 [1898].

Ähnliches wie für Kohlenoxyd. Es ist nötig, entweder sehr stark zu verdünnen oder aber durch Zusatz der äquivalenten Menge Essigsäure das durch Stickoxyd zu verdrängende Ammoniak zu binden, um vollständige Umsetzung des Ammoniaksalzes mit dem Stickoxyd zu erzielen.

Nr.	Versuchstemp.	Mol. Fe-Salz in 1000 ccm	gebund. NO (Liter)
1	0°	0.045	ca. 21.5
2	13.1°	0.022	22.5
3	13.3°	0.0208	22.2
4	14.3°	0.028	22.4
5	15.1°	0.038	22.04
6	16.7°	0.030	22.36
7	20.2°	0.0240	22.1

Bei Nr. 4, 6, 7 betrug der Eisengehalt der Substanz 18.47 %, bei den übrigen Versuchen 17.7 %.

Als Lösungsmittel diente bei Nr. 2—7 eine dem Eisen ca. 1—1½-mal äquivalente Essigsäure. Die Aufnahme des Stickoxydes verlief unter diesen Bedingungen ziemlich rasch und war in ca. 15 Minuten mit der Bindung eines Moleküls Stickoxyd auf 1 Eisen beendet. Auch hier zeigte sich, daß es nicht gleichgültig ist, wie viel Säure man zusetzt, um das zu verdrängende Ammoniak zu binden. Bei Versuch Nr. 1, bei welchem als Lösungsmittel 12.5 % Essigsäure diente, ging ähnlich wie bei den Versuchen mit Kohlenoxyd die Stickoxyd-Aufnahme sehr langsam vonstatten; das Ende wurde daher nicht erwartet. Noch stärker machte sich dies bei Anwendung von 25 % Essigsäure bemerkbar. In verdünnter Schwefelsäure gelöst, nahm die Substanz sogar überhaupt kein Stickoxyd auf.

Die essigsäure Lösung färbt sich beim Einleiten des Stickoxydes dunkelbraun, ähnlich wie normale Ferrosalze. Im Gegensatz zu diesen läßt sich jedoch durch Durchleiten von Wasserstoff die braune Farbe nicht beseitigen. Das Stickoxyd ist also fest gebunden, es läßt sich nicht austreiben. Wenn man nach vorausgegangener völliger Entfernung der Luft Stickoxyd bis zur Entstehung einer intensiven Braunfärbung eingeleitet, dann das überstehende sowie das in der Flüssigkeit gelöste Stickoxyd durch Wasserstoff ausgetrieben hatte, so konnte jetzt durch weiteres Durchleiten von Wasserstoff die Farbe nicht wieder aufgehellt werden. Auch trat kein Stickoxyd mehr aus der Lösung aus, wie durch eine vorgelegte Lösung von Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure festgestellt wurde. Läßt man die Lösung in der Stickoxyd-Atmosphäre einige Stunden stehen, so wird ihre Farbe allmählich etwas heller, sie nimmt einen mehr

rötlichen, an Nitroprussidnatrium erinnernden Ton an, ohne daß indessen die Nuance genau die gleiche wäre. Eine Volumenänderung des abgesperrten Gases wird hierbei nicht beobachtet. Hierbei ist indessen zu beachten, daß die angesäuerten Lösungen aller dieser Salze auch beim Stehen in der Atmosphäre eines indifferenten Gases wie Äthylen oder Acetylen sich allmählich spontan zersetzen und Färbungen zeigen. Die Lösung gibt sofort nach dem Einleiten selbst sehr kleiner Mengen Stickoxyd auch bei absolutem Luftausschluß eine sehr ähnliche Reaktion mit Schwefelalkalien wie Nitroprussidnatrium. Die Fällung mit Eisenchlorid ist blau, die mit Kupferacetat purpurviolett, mit Bleiacetat weiß. Diese Fällungserscheinungen sind also andere wie bei Nitroprussidnatrium. Das erste Einwirkungsprodukt des Stickoxydes ist somit jedenfalls von Nitroprussidnatrium durchaus verschieden. Es muß daher als das Nitroprussidsalz der Ferrostufe $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NO}$ bezeichnet werden. Die dunkle Farbe läßt vermuten, daß zwar zuerst eine eigentliche Ferrostickoxydverbindung entsteht, die Stickoxyd-Gruppe indessen bald in dem Komplex in analoger Weise wie im Nitroprussidnatrium festgehalten wird. Eigentümlicherweise wird die Anlagerung von Stickoxyd durch Gegenwart starker Essigsäure sowie verdünnter Schwefelsäure verhindert, während Ammoniak hier nicht die hindernde Wirkung ausübt, wie gegenüber Kohlenoxyd. Es wird aber bei Gegenwart von Ammoniak Stickoxyd nur wenig und langsam verbraucht, wobei es zu oxydieren scheint. Dampft man die Lösung dieses Nitroprussidnatriums der Ferrostufe nach Zugabe von etwas Soda an der Luft ein, so hinterbleiben neben etwas Ferrihydroxyd Krystalle von Nitroprussidnatrium der Ferristufe $\text{Na}_2\text{FeCy}_5\text{NO}$. Die primäre Entstehung des Nitroprussidnatriums der Ferrostufe hat Hofmann bereits bei einer anderen, der obigen verwandten Reaktion vermutet, nämlich bei der Einwirkung von Stickoxyd auf die in reinem Zustand schwer zugängliche und von ihm Prussidnatrium genannte Substanz Na_3FeCy_5 .

Bindung von Sauerstoff.

Das Ferropentacyanammin vermag außer Kohlenoxyd und Stickoxyd auch Sauerstoff aufzunehmen. Die Bindung des Sauerstoffs erfolgt jedoch langsam, und es wird nicht ein Molekül, sondern nur ein Äquivalent Sauerstoff aufgenommen. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und zeigt, wenn nicht sauer, eine leichte Trübung. Nach dem Ansäuern setzt sie aus angesäuertem Jodkalium Jod in Freiheit, während das Ammoniakderivat selbst dieses nicht tut. Es findet also Oxydation des Ferroeisens zur Ferriform statt. Gerade dieses Verhalten gegen Sauerstoff und Stickoxyd bestätigt, daß das Eisen der Ammoniakverbindung in der Ferroform vorliegt.

Bindung von Äthylen und Acetylen konnte unter den für Kohlenoxyd und Stickoxyd günstigen Bedingungen nicht beobachtet werden. Es kann daher gelegentlich von Vorteil sein, das sehr leicht darstellbare Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium zur Absorption von Kohlenoxyd in Gasgemischen, welche Äthylen enthalten, zu benutzen, wofür Kupferchlorür nicht brauchbar ist, weil es sich mit Äthylen und Acetylen¹⁾ verbindet. Doch bietet das Ferropentacyanammin für die Kohlenoxydbestimmung weiter keinen Vorteil gegenüber dem Kupferchlorür, weil die Reaktion viel langsamer als bei letzterem erfolgt. Analysen mit bekannten Kohlenoxydmengen ergaben die richtigen Werte.

Durch die vorstehenden Versuche ist gezeigt worden, daß es im Prinzip möglich ist, auf künstlichem Wege eisenhaltige Komplexe darzustellen, welche ein ähnliches Gasbindungsvermögen wie der Blutfarbstoff besitzen, so daß immerhin ein erster Schritt in der Richtung auf das angestrebte Ziel hin getan ist. Man erkennt indessen auch die Ursache der Schwierigkeiten, welche auftreten, insofern neben den qualitativen auch die quantitativen Bedingungen innerhalb ziemlich enger Grenzen getroffen werden müssen. Natürlich ist die Entfernung von dem Ziel noch groß, wie namentlich darin hervortritt, daß rote Farbe nur den Stickoxydverbindungen eigen ist, sowie darin, daß die Bindung des Gasmoleküls nicht umkehrbar ist. Gerade in Bezug auf letzteren Punkt ergibt sich jedoch eine weitere Annäherung durch die merkwürdige, von Hrn. Woringer mir mitgeteilte Beobachtung, daß die Ferropentacyan-Kohlenoxyd-Salze im direkten Sonnenlicht Kohlenoxyd wieder abspalten²⁾. Hält man eine konzentrierte wäßrige Lösung dieser Salze in das direkte Sonnenlicht, so beginnt sofort eine lebhafte Gasentwicklung, und die Flüssigkeit kommt fast ins Schäumen. 10 g des Kaliumsalzes lieferten z. B. in ca. 3 Stunden 40 ccm reines Kohlenoxyd.

Schließlich verdienen die hier gemachten Beobachtungen gerade im Hinblick auf den Blutfarbstoff noch nach einer anderen Richtung hin Interesse. Aus den Versuchen von Hüfner³⁾ war nämlich zu schließen, daß beim Blutfarbstoff für ein Molekül Kohlenoxyd zwei Moleküle Stickoxyd eintreten. Im Gegensatz dazu bin ich bei meinen

¹⁾ Manchot und Brandt, A. 370, 286 [1909]; Manchot und Withers, A. 387, 257 [1912].

²⁾ In der allgemein zugänglichen Literatur ist diese Tatsache nirgends erwähnt. Bei der Zusammenstellung dieser Publikation bemerken wir jedoch, daß sich eine kurze Notiz darüber von Wyss in den Sitzungsberichten der Soc. ind. von Mülhausen, Oktober 1899, findet.

³⁾ Arch. f. Anat. u. Physiol. 1904, 217.

Versuchen zu dem Resultat gekommen, daß beim Blutfarbstoff¹⁾ Kohlenoxyd und Stickoxyd sich Molekül für Molekül vertreten. Genau das Gleiche ergibt sich nun hier, denn auch im vorliegenden Falle tritt für ein Molekül Kohlenoxyd nur je ein Molekül Stickoxyd ein.

Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium. Für die vorstehenden Versuche kam es zunächst nur darauf an, eine Substanz von bekanntem Eisengehalt zur Verfügung zu haben. Die beobachteten erheblichen Abweichungen des Eisengehalts von der Hofmannschen Formel $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ erschienen hierbei teils durch die Zersetzlichkeit der Substanz, teils durch Differenz im Krystallwasser genügend erklärt. Gelegentlich beobachtete Hr. Merry jedoch, daß von ihm benutzte Präparate Eisen und Natrium nicht im Verhältnis 1:3, sondern 1:2 enthielten. Da nun hier durch Einwirkung des Kohlenoxyds unmöglich eine dreibasische Säure aus einer zweibasischen entstanden sein konnte, so habe ich unter Mitwirkung des Hrn. Woringer die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitroprussidnatrium näher untersucht. Hierbei wurde dieser Widerspruch beseitigt und der Reaktionsverlauf zwischen Ammoniak und Nitroprussidnatrium klargelegt.

Übergießt man nach der Vorschrift von Hofmann 30 g Nitroprussidnatrium mit 120 ccm Wasser, sättigt unter Kühlung mit Ammoniak und filtriert nach mehrstündigem Stehen das Auskrystallisierte ab, ohne eine vollständige Umsetzung des Nitroprussidnatriums (Nachweis mit Schwefelammonium) abzuwarten, so erhält man das Salz mit dem Verhältnis $\text{Fe}:\text{Na} = 1:3$. Es läßt sich durch Auflösen in wenig kaltem Wasser und Fällen mit verdünntem Alkohol (10 ccm Wasser + 90 ccm Sprit) umkrystallisieren. Dieses Salz ist ziemlich zersetzlich und schwer gewichtskonstant zu erhalten. Hofmann analysierte es nach einstündigem Liegen auf Ton und gab ihm die Formel $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ein von mir dargestelltes und zweimal umkrystallisiertes Präparat, welches im Exsiccator über Chlorcalcium²⁾ nach einer Reihe von Tagen gewichtskonstant geworden war, gab mir bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ führen.

0.6683 g Sbst.: 0.1671 g Fe_2O_3 , 0.4439 g Na_2SO_4 . — 0.8330 g Sbst.: 0.2083 g Fe_2O_3 , 0.5629 g Na_2SO_4 . — 1.0207 g Sbst.: 0.2543 g Fe_2O_3 , 0.6696 g Na_2SO_4 . — 1.1993 g Sbst.: 0.2976 g Fe_2O_3 , 0.7888 g Na_2SO_4 . — 0.1262 g Sbst.: 28.6 ccm N (23°, 747.5 mm). — 0.1620 g Sbst.: 36.5 ccm N (20°, 745 mm). — 0.3877 g Sbst.: 0.0161 g NH_3 .

¹⁾ A. 370, 241 [1910].

²⁾ Über gebranntem Kalk trocknet die Substanz zu langsam.



Ber. Fe 17.13,

Na 21.20,

Gef. » 17.49, 17.36, 17.43, 17.36, » 21.51, 21.73, 21.25, 21.30,

Ber. N 25.77, NH₃ 5.2.

Gef. » 25.07, 25.25, » 4.15.

Die Analysen wurden für Eisen und Natrium nach dem Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsäure in der üblichen Weise, für Stickstoff nach Dumas ausgeführt. NH₃ wurde durch Erhitzen mit Lauge und Auffangen in titrierter Säure bestimmt.

Gegen Feuchtigkeit ist die Substanz sehr empfindlich. Wenn offen gewogen, nimmt ihr Gewicht bereits auf der Wage merklich zu. Beim Trocknen ist ein gewisser Ammoniakverlust unvermeidlich.

Läßt man dagegen bei der Darstellung den Ansatz nach dem Einleiten des Ammoniaks bis zu vollständigem Verschwinden des Nitroprussidnatriums (ca. 24 Stunden) stehen, so bekommt man Produkte von anderer Zusammensetzung. Je nach den Bedingungen verschiebt sich das Verhältnis Fe:Na auf zwischen 1:3 und 1:2 liegende Werte und schließlich auf 1:2, und man gelangt zu einem neuen Dinatrium-ammonium-salz. Durch unvollständigen Umsatz und durch unvollständige Fällung wird das Verhältnis 1:3 begünstigt. Im ersteren Falle wird von dem unverbrauchten Nitroprussidnatrium das erforderliche Natrium für das Trinatriumsalz geliefert, welches als das schwerer lösliche sich zuerst abscheidet. Dementsprechend wird es auch bei vollständiger Umsetzung durch Zugabe eines in Alkohol löslichen Na-Salzes wie Na-Acetat erhalten. Ferner scheint eine übermäßige Sättigung mit NH₃ bei niedriger Temperatur seine Abscheidung zu begünstigen. Zur Gewinnung des Dinatrium-ammonium-salzes übergießt man zweckmäßig 30 g Nitroprussidnatrium mit 120 ccm Wasser und sättigt dann mit NH₃, wobei man, ohne allzu sehr zu kühlen, dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über +10° steigt, läßt über Nacht bis zum völligen Verschwinden der Schwefelammoniumreaktion bei Zimmertemperatur stehen und fällt mit Alkohol (9 Sprit + 1 Wasser) möglichst vollständig aus. Das schön krystallisierte gelbe Produkt, welches fast quantitativ ausfällt, wird zuerst mit der gleichen Alkoholmischung, darauf mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Ein gewisser Verlust an NH₃ scheint hierbei unvermeidlich zu sein. Das Umkrystallisieren durch Auflösen in Wasser und Fällern mit Alkohol ist schwierig. Meistens tritt dabei eine Erhöhung des Natriumgehaltes ein, indem wieder infolge der geringeren Löslichkeit des Trinatriumsalzes teilweise Umsetzung in letzteres eintritt.

Die Diskussion der Analysen führt zu der Formel Na₂(NH₄)[Fe(CN)₅NH₃] + 2H₂O. Eine Formel mit 3 H₂O ist deshalb ausge-

geschlossen, weil das Verhältnis Fe: NH₃ stets etwas kleiner als 1:2 gefunden wird, der gefundene Gesamtstickstoff aber denjenigen der Formel mit 3H₂O übersteigt.

I. 1.0704 g Sbst.: 0.2887 g Fe₂O₃, 0.5175 g Na₂SO₄. — 0.7970 g Sbst.: 0.2126 g Fe₂O₃, 0.3864 g Na₂SO₄. — 0.2089 g Sbst.: 58.2 ccm N (22°, 747.5 mm). — 0.2676 g Sbst.: 74.2 ccm N (19°, 750.5 mm). — 0.2602 g Sbst.: 72.0 ccm N (21°, 743.4 mm). — 0.4132 g Sbst.: 0.0406 g NH₃. — 1.0155 g Sbst.: 0.0932 g NH₃. — 0.4198 g Sbst.: 0.1424 g H₂O. — 0.4805 g Sbst.: 0.1428 g H₂O.

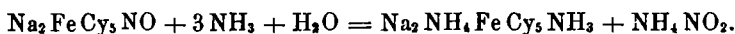
II. 1.0527 g Sbst.: 0.2694 g Fe₂O₃, 0.4947 g Na₂SO₄. — 0.1337 g Sbst.: 37.4 ccm N (16°, 735 mm). — 0.1236 g Sbst.: 36.0 ccm N (18°, 735 mm). — 1.5032 g Sbst.: 0.1445 g NH₃. — 0.2504 g Sbst.: 0.0858 g H₂O.

Ber. für Na ₂ (NH ₄)Fe(CN) ₅ NH ₃ + 2H ₂ O.	Gefunden:	
	I.	II.
Fe 18.43	18.85, 18.65	17.9
Na 15.21	15.65, 15.7\	15.2
N 32.35	31.03, 31.45, 30.8	31.1, 31.3
NH ₃ 11.24	9.1, 9.1	9.6
H 3.66	3.8, 3.3	3.8.

Die Analysen I sind mit einem zweimal umkrystallisierten Präparat, II mit dem direkten Reaktionsprodukt ausgeführt. Wasserstoff wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt. Außerdem wurde von zahlreichen Präparaten das Atomverhältnis Fe:Na:N:NH₃ mit den oben zusammengefaßten Ergebnissen ermittelt.

Es sei noch erwähnt, daß aus den Laugen gelegentlich in geringer Menge auch Substanzen gewonnen wurden, für welche das Atomverhältnis Fe:Na noch kleiner als 1:2 war. Aus diesem allem ist ersichtlich, daß in den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium Na und NH₄ sich gegenseitig vertreten. In ihren charakteristischen Reaktionen gegen Hydroxylamin, gegen Fällungsmittel sowie gegen Kohlenoxyd und Stickoxyd verhalten sich alle Produkte gleich.

Faßt man das Vorstehende zusammen, so ergeben sich sehr einfache und übersichtliche Beziehungen der hier behandelten Eisenpentacyanverbindungen zu einander. Vor allem wird die Reaktion zwischen Nitroprussidnatrium und Ammoniak völlig klargelegt. Sie verläuft unter Reduktion des Eisens quantitativ nach der Gleichung



In der Tat läßt sich in der Reaktionsflüssigkeit massenhaft Ammoniumnitrit nachweisen. Das primär entstehende Dinatriumammoniumsalz Na₂NH₄FeCy₅NH₃ + 2H₂O setzt sich in sekundärer Reaktion mit vorhandenen Natriumsalzen — bei unvollständigem Umsatz mit dem übrig gebliebenen Nitroprussidnatrium — zu dem

schwerer löslichen Trinatriumsalz $\text{Na}_3\text{FeC}_5\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ um. Beide Salze binden in wäßriger Lösung Kohlenoxyd unter Entstehung von Salzen der Carbonyl-ferrocyanwasserstoffsäure: $\text{R}_3\text{FeC}_5\text{NH}_2 + \text{CO} = \text{R}_3\text{FeC}_5\text{CO} + \text{NH}_3$. Sie binden ferner Stickoxyd unter Entstehung von Nitroprussidsalzen der Ferrostufe $\text{R}_3\text{FeC}_5\text{NO}$, zu welchen die als »Nitroprussidnatrium« schlechtweg bekannte Substanz $\text{Na}_2\text{FeC}_5\text{NO}$ im Verhältnis der zugehörigen Ferriverbindung steht, ebenso wie der Kohlenoxydverbindung der Ferrostufe eine analoge, jedoch bisher nur andeutungsweise bekannte Kohlenoxydverbindung der Ferrireihe zu entsprechen scheint.

Meinem Assistenten, Hrn. J. Haas, danke ich bestens für wertvolle Hilfe bei einem Teil dieser Versuche.

370. Oskar Baudisch: Über Nitrat und Nitrit-Assimilation. IV. Eine Erwiderung an Herrn Oskar Loew.

(Eingegangen am 17. September 1912.)

O. Loew hat in der »Chemiker-Zeitung« in seiner Arbeit »Über die Assimilation von Nitraten in Pflanzenzellen«¹⁾ in sachlicher Weise meine Arbeit »Über Nitrat und Nitrit-Assimilation«²⁾ von physiologischem Standpunkte aus kurz kritisiert.

Ferner hat O. Loew meine Veröffentlichung, betitelt »Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation und über eine neue Hypothese der Bildung von Vorstufen der Eiweißkörper in den Pflanzen«³⁾ neulich in der »Biochemischen Zeitschrift«⁴⁾ einer zwar sehr ausführlichen, aber in einem eigentümlich gereizten Ton geschriebenen Kritik unterzogen.

Es steht mir fern, alle die Punkte, die O. Loew widerlegt zu haben glaubt, aufs neue herauf zu ziehen und einem Wortgeplänkel zu unterwerfen; ich begnüge mich hier damit, einige neue experimentelle Daten zu bringen, die ich mit den Loew'schen Versuchen in eine Parallele setze.

O. Loew schreibt in seiner ersten Kritik:

»Baudisch beobachtete, daß sich Formhydroxamsäure bildet, wenn Nitrite mit Methylalkohol dem Lichte ausgesetzt werden, und daß Nitrate hierbei zunächst in Nitrite übergehen. Er beobachtete weiter, daß Nitrate durch Aldehyde im Licht rasch zu Ammoniak reduziert werden.

¹⁾ Ch. Z. 1912, Nr. 7.

²⁾ B. 44, 1009 [1911].

³⁾ Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., 32, 520 [1912].

⁴⁾ Bio. Z. 41, 224.