

	I	II	III	berechnet für (NH ₄) ₄ Fe(CN) ₆ , 2 MoO ₃ , 3 H ₂ O
Gesamt-N	22.34 %	22.57 %	22.05 %	22.38 %
Ammoniak-N	8.78 %	9.02 %	9.15 %	8.95 %
Fe	8.80 %	8.66 %	9.10 %	8.92 %
Glührückstand	59.05 %	58.52 %	58.68 %	58.76 %
MoO ₃ aus der Differenz ..	46.46 %	46.14 %	45.67 %	46.01 %

Laborat. für landwirtschaftl. Chemie an d. Landwirtschaftl. Hochschule zu Bologna.

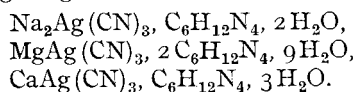
427. G. A. Barbieri und E. Parisi: Über einige komplexe Cyanide.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

Die Möglichkeit, viele Salze, welche aus ihren Lösungen sich durch Verdampfen nicht isolieren lassen, weil sie zersetzlich oder außerordentlich leicht löslich sind, in festem Zustand in Form von Additionsverbindungen mit Hexamethylentetramin zu erhalten, ist schon von dem einen von uns¹⁾, sowie von anderen Autoren²⁾ aufgefunden worden, welche diese Methode in einer langen Reihe von Untersuchungen weiter ausgebaut haben.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wird dieselbe Methode angewandt, um einige komplexe Cyanide des Silbers und des vierwertigen Vanadins zu isolieren, die bisher noch nicht in festem Zustand erhalten worden waren, und deren Existenz in Lösung nur auf Grund physikalisch-chemischer Betrachtungen nachgewiesen werden konnte. Bodländer und Eberlein³⁾ haben durch Messung der elektromotorischen Kräfte gezeigt, daß in Lösungen von Silbercyanid und Kaliumcyanid, wenn letzteres im Überschuß zugefügt wurde, das Silber in Form zweiwertiger Ionen Ag(CN)₂'' vorhanden ist. Beim Verdampfen solcher Lösungen krystallisiert jedoch nicht K₂Ag(CN)₃, sondern nur die bekannte Verbindung KAg(CN)₂, zusammen mit Kaliumcyanid, aus.

Wir haben Hexamethylentetramin unter verschiedenen Bedingungen auf solche Lösungen einwirken lassen, die nach Bodländer und Eberlein die Verbindung K₂Ag(CN)₃ enthalten, und haben keine Additionsverbindung isolieren können. Dieses negative Resultat kann nicht überraschen, weil in der Regel die Kaliumsalze keine Additionsverbindungen mit Hexamethylentetramin bilden. Als wir aber das Kalium durch Natrium, Calcium und Magnesium ersetzen, sind wir zu folgenden, sehr gut krystallisierenden Additionsverbindungen gelangt:

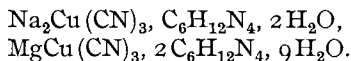


¹⁾ G. A. Barbieri, F. Calzolari, Atti R. Accad. Lincei **1910**, II 584, **1911**, I 119, 164; Ztschr. anorgan. Chem. **71**, 347 [1911]; G. A. Barbieri, F. Lanzoni, Atti R. Accad. Lincei **1911**, I 161; G. A. Barbieri, Atti R. Accad. Lincei **1914**, II 8.

²⁾ F. Calzolari, N. Tagliavini, Atti R. Accad. Lincei **1915**, I 925; G. Scagliarini, Atti R. Accad. Lincei **1912**, II 88, 151, 640; G. Rossi, Gazz. chim. Ital. **42**, II 5 [1912].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **39**, 222 [1904].

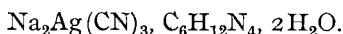
Die Existenz dieser Verbindungen bestätigt vollkommen die Folgerungen, welche Bodländer und Eberlein aus den Resultaten ihrer elektromotorischen Messungen zogen. Es erschien nun interessant, zu untersuchen, ob die komplexen Cyanide des einwertigen Kupfers Additionsverbindungen desselben Typus wie die des Silbers liefern können. Kunschert⁴⁾, welcher auf Lösungen von CuCN und KCN die elektrolytische Methode von Bodländer anwandte, war zu dem Schluß gekommen, daß in ihnen das Kupfer vorwiegend als $\text{Cu}(\text{CN})_4$ -Ionen und nur zum kleinen Teil als $\text{Cu}(\text{CN})_3$ -Ionen vorhanden ist. Als wir nun Hexamethylentetramin auf Natrium- und Magnesium-kupfercyanide einwirken ließen, haben wir die folgenden, krystallinischen Additionsverbindungen gewonnen, die sowohl in der Zusammensetzung wie im Aussehen vollständig analog denen des Silbers sind:



Schließlich haben wir Hexamethylentetramin noch auf eine Lösung einwirken lassen, die ein Vanadylsalz und einen Überschuß an Natriumcyanid enthält. Schon Berzelius⁵⁾ hatte beobachtet, daß sich beim Mischen einer Vanadylsalz-Lösung mit der konz. Lösung eines Alkali-cyanides zuerst ein amorpher, grünlicher Niederschlag bildet — nach Berzelius Vanadylcyanid, $\text{VdO}(\text{CN})_2$ —, welcher sich aber schnell in einem Überschuß des Alkali-cyanides auflöst und eine grüne, klare Flüssigkeit ergibt. Aus diesen grünen Lösungen, welche offenbar ein komplexes Cyanid enthalten, läßt sich durch Verdampfen keine definierte Vanadylverbindung isolieren. Wenn man dagegen mit konz. Lösungen von Natriumcyanid und Vanadylsulfat arbeitet und zu der grünen Lösung Hexamethylentetramin in großem Überschuß zufügt, so krystallisiert in schönen, durchscheinenden, blauen Oktaedern die Verbindung $\text{Na}_3\text{VO}(\text{CN})_5, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ aus. Dies ist die erste definierte Verbindung des vierwertigen Vanadins⁶⁾ mit Cyanwasserstoffsäure, während die komplexen Cyanide des zwei- und des dreiwertigen Vanadins seit langem bekannt sind.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, mittelst des Hexamethylentetramins komplexe Cyanide des drei- und vierwertigen Osmiums zu isolieren.

Beschreibung der Versuche.



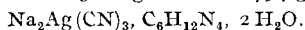
Zu 200 ccm einer 40-proz. Natriumcyanid-Lösung werden in der Kälte 15 g frisch gefälltes Silbercyanid gefügt. Dann werden durch Aufkochen 30 g Hexamethylentetramin darin aufgelöst. Beim Abkühlen krystallisiert eine schöne, weiße, aus durchscheinenden Prismen bestehende Substanz aus, die an der Pumpe abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und schließlich zwischen Fließpapier getrocknet wird.

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 359 [1904].

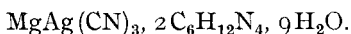
⁵⁾ Pogg. Ann. **22**, 1 [1831].

⁶⁾ In Abegg's Handbuch der anorgan. Chemie, III. Band, Abt. 3 a, S. 727 ist eine Verbindung $\text{K}_2\text{VO}(\text{CN})_4, 5\text{H}_2\text{O}$ erwähnt; aber es handelt sich hierbei um eine Verwechslung mit der bekannten Verbindung $\text{K}_3\text{VO}(\text{CNS})_4, 5\text{H}_2\text{O}$ von Koppel und Goldmann, Ztschr. anorgan. Chem. **36**, 292 [1903].

0.5798 g Sbst. verbrauchten nach der Zersetzung mit warmer konz. Schwefelsäure und allmählichem Verdünnen mit Wasser 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumsulfocyanat-Lösung. — 0.5310 g Sbst., wie oben behandelt, verbrauchten 10.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumsulfocyanat-Lösung. — 0.7026 g Sbst. wurden in Wasser gelöst und nach Volhard das freie CN bestimmt; hierbei wurden 34.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung verbraucht. — 0.2704 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, neutralisierten 46.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure. — 0.5016 g Sbst.: 0.1794 g Na_2SO_4 .



Ber. Ag 26.44, freies CN 12.75, Gesamt-N 24.03, Na 11.28.
Gef. „ 26.30, 26.42, „ 12.62, „ 23.99, „ 11.58.



Durch Zufügen einer konz. Lösung von Magnesiumacetat zur Mutterlauge der vorigen Verbindung oder zu einer konz. Lösung von KCN, AgCN und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ bildet sich sofort eine weiße, krystallinische Substanz, welche unter dem Mikroskop gut ausgebildete Prismen zeigt, die in Wasser löslich sind; die Löslichkeit verringert sich in Gegenwart eines Überschusses von Hexamethylentetramin.

1.0036 g Sbst. verbrauchten nach der Zersetzung 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumsulfocyanat-Lösung. — 1.0016 g Sbst. gaben, nach der Entfernung von AgCN durch Ansäuern, 0.1823 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.4390 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, neutralisierten 72.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure. — 0.5026 g Sbst. verbrauchten bei der Bestimmung des freien CN 15.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

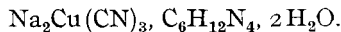
$\text{MgAg}(\text{CN})_3, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 16.54, Mg 3.73, Gesamt-N 23.62, freies CN 7.97.
Gef. „ 16.60, „ 3.97, „ 23.23, „ 7.77.



Zu 6 g in wenig Wasser gelöstem Calciumchlorid fügt man 20 g Hexamethylentetramin und dann Wasser bis zum Wiederauflösen der zuerst entstandenen Additionsverbindung. Zu dieser Lösung fügt man 26 g KCN und 7 g AgCN in 100 ccm Wasser. Es bildet sich sofort ein aus durchscheinenden, wohl ausgebildeten, mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag, der in der üblichen Weise abgetrennt, ausgewaschen und getrocknet wird.

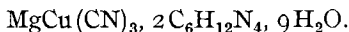
0.9304 g Sbst. verbrauchten nach der Spaltung 22.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCNS-Lösung. — 0.7870 g Sbst. verbrauchten 37.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.2332 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, neutralisierten 39.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure. — 1.1716 g Sbst.: 0.1664 g CaO.

$\text{CaAg}(\text{CN})_3, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 25.67, freies CN 12.38, Gesamt-N 23.34, Ca 9.54.
Gef. „ 25.92, „ 12.29, „ 23.91, „ 10.14.



Zu einer Lösung von 40 g Natriumcyanid in 150 ccm Wasser gibt man 20 g frisch bereitetes CuCl. Die Auflösung des Kupferchlorürs ist von starker Wärme-Entwicklung begleitet. Zur warmen Lösung fügt man 25 g Hexamethylentetramin in Substanz, dann filtriert man und läßt abkühlen. Es krystallisiert bald eine reichliche Menge einer weißen, aus schönen, nadel-förmigen, völlig durchscheinenden und homogenen Krystallen bestehenden Substanz aus.

0.3816 g Sbst.: 0.084 g CuO. — 0.3340 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, neutralisierten 64.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure. — 0.4088 g Sbst. verbrauchten bei Bestimmung des Gesamt-CN 34 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat-Lösung. — 0.3816 g Sbst.: 0.1636 g Na_2SO_4 .
 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 17.47, Gesamt-N 26.96, Gesamt-CN 21.45, Na 12.65.
Gef. „ 17.67, „ 27.13, „ 21.64, „ 12.25.

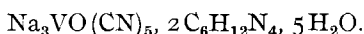


In 25 ccm Wasser löst man 10 g K.CN und 4 g Cu.CN, dann fügt man die Lösung von 8 g Magnesiumsulfat und 10 g Hexamethylentetramin in 50 ccm Wasser hinzu. Es findet sofort die Bildung einer krystallinischen Substanz statt, die an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wird.

0.6995 g Sbst.: 0.0950 g CuO und 0.1365 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.4970 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, neutralisierten 90 ccm n_{10} -Schwefelsäure.

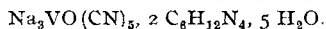
$\text{MgCu(CN)}_3, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 10.45, Mg 4.00, N 25.33.

Gef. „ 10.85, „ 4.26, „ 25.35.



In 75 ccm Wasser löst man in der Wärme 25 g Natriumcyanid und 20 g Hexamethylentetramin; zur noch warmen Flüssigkeit fügt man 36 ccm einer Lösung von mit Natriumbicarbonat neutralisiertem Vanadylsulfat, welche 1.48 g Vanadin in vierwertiger Form enthält; es tritt dann sofort eine reichliche Abscheidung von schwach hellblauen, oktaedrischen Krystallen ein, die sich beim Abkühlen der Lösung noch vermehren.

0.0844 g Sbst.: 21 ccm N (16° , 756 mm). — 1.0000 g Sbst. verbrauchten nach Zerlegung durch konz. Schwefelsäure und Reduktion der Vanadinsäure durch Schwefeldioxyd 16 ccm n_{10} -Kaliumpermanganat-Lösung. — 0.1600 g Sbst.: 0.1874 g CO_2 , 0.0828 g H_2O . — 0.5000 g Sbst. gaben nach dem Glühen, Entfernen des Vanadins als Bleivanadat und des Bleis als PbS 0.1674 g Na_2SO_4 .



Ber. N 28.63, V 8.02, C 32.07, H 5.39, CN 20.45, Na 10.85.

Gef. „ 28.71, „ 8.18, „ 31.94, „ 5.79, „ 20.16, „ 10.84.

Diese Additionsverbindung ist nur in Gegenwart eines Überschusses an Hexamethylentetramin beständig. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung. Wenn man eine kleine Menge dieser Verbindung mit Pyridin anfeuchtet und dann Spuren von Wasser hinzugibt, beobachtet man eine intensiv violette Färbung, die beim Zufügen von mehr Wasser rotbraun wird. Wir behalten uns das Studium dieser neuen Farbeureaktion des Vanadins vor.

428. G. A. Barbieri: Über neue Verbindungen des dreiwertigen Mangans.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

Bei Untersuchungen, die feststellen sollten, ob das Mangan mit Salicylsäure innere Komplex-Salze analog denen zu bilden vermag, welche von mir mit Palladium¹⁾, Kobalt, Nickel²⁾ und den zweiwertigen Radikalen VO^3) und OsO_2^2) erhalten wurden, beobachtete ich folgende Reaktion, die mir wegen ihrer Eigentümlichkeit des Interesses wert erscheint. Eine ammoniakalische Ammoniumsalicylat-Lösung färbt sich bei Zusatz eines Mangansalzes an der Luft zuerst gelbbraun; dann fällt langsam eine graue

1) Atti R. Accad. Lincei 1914, I 880.

2) Atti R. Accad. Lincei 1916, II 74.

3) Atti R. Accad. Lincei 1914, II 408.