

Bedolow, Fred, Jack Road, Southport, England (durch A. Werner und C. Schall);

Schütz, Dr. Otto, Heischeid b. Denklingen, R.-B. Cöln (durch W. Marckwald und Th. Posner);

Fiquet, Dr., Faculté de Médecine, Labor. de Chimie, Paris (durch F. Tiemann und G. Lemme).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgbn. von F. B. Ahrens. Bd. I, Heft 2: Verdichtung der Metaldämpfe in Zinkhütten, von Victor Steeger. Stuttgart 1896.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

W. Will.

Mittheilungen.

184. C. Loring Jackson und A. M. Comey:

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumkobaltcyanid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche wurden unternommen in der Hoffnung, aus dem Kaliumkobaltcyanid Verbindungen herstellen zu können, welche den Nitroprussiden analog wären. Die Aussicht, dieses Ziel zu erreichen, war keine sehr grosse, da Zwenger¹⁾ Folgendes festgestellt hat: »Beim Kochen (von Kobaltcyanwasserstoffsäure) mit Salpetersäure tritt gleichfalls keine Zersetzung ein, und man kann sie selbst auffallender Weise mit rauchender Salpetersäure anhaltend erhitzen, ohne dass dadurch eine Zerstörung eintritt.« Am Anfang unserer Versuche schien es, als ob Zwenger's Ausspruch richtig sei, da eine starke Lösung von Kaliumkobaltcyanid beim Kochen mit dem gleichen Volum starker Salpetersäure während der ersten 3 Minuten keine bemerkbare Veränderung erlitt, aber in weniger als 5 Minuten färbte sich die Flüssigkeit roth und diese Farbe nahm bei fortgesetztem Kochen an Intensität zu. Nach Verlauf von ca. 2 Stunden verwandelte sich die dunkelrothe

¹⁾ Ann. d. Chem. 62, 161.

Lösung plötzlich in eine halbfeste gelatinöse Masse. Um diese zu reinigen, wurde sie mit etwas mehr Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Zerkleinern der gelatinösen Stücke so vollständig als möglich, mit einer grossen Menge Wasser ausgewaschen. Alles Kobalt war im Wesentlichen in dem Niederschlag enthalten, das Filtrat hielt Salpeter, Salpetersäure und Blausäure gelöst.

Die unlösliche, gelatinöse Masse wurde im Vacuum getrocknet, wobei ihre rothe Farbe in Graugrün überging, wenn sie aber wieder der Luft ausgesetzt wurde, so absorbirte sie rasch wieder Wasser und nahm wieder die rothe Färbung an. Die Analysen von Präparaten von 4 verschiedenen Darstellungen ergaben die folgenden Resultate:

Analyse: Ber. für $\text{KH}_2\text{Co}_3(\text{CN})_{11}, \text{H}_2\text{O}$.			
Procente:	N 7.49,	Co 33.90,	C 25.28,
Gef.	» 7.47, 7.34, 7.31,	» 33.94, 34.24, 34.24,	» 25.21, 25.24,
	H 0.77.		
	» 0.80, 0.88.		

Eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Wasser. Das rohe Product erwies sich als unlöslich sowohl in heissem als in kaltem Wasser, wenn aber die Verunreinigungen ausgewaschen waren, so zeigte sich, dass der rohe gelatinöse Niederschlag in einer kleinen Menge Wasser von 60° langsam aufgelöst werden konnte. Beim Eindampfen dieser Lösung zur Trockne scheidet sich nichts aus, bis das Wasser entfernt ist. Man erhält schliesslich einen braunrothen Firniss, welcher beim Behandeln mit Wasser in ein rothes Pulver zerfällt, das in kaltem Wasser so unlöslich ist, dass es damit ohne merklichen Verlust ausgewaschen werden kann; durch lange fortgesetzte Einwirkung warmen Wassers aber wird es gleich der ursprünglichen Substanz allmählich löslich gemacht.

Die rothe Lösung der löslichen Modification dieses sauren Kaliumsalzes besitzt stark saure Reaction und giebt mit den Salzen der meisten Metalle Niederschläge, welche sich in ihrer Farbe von den entsprechenden Kobaltcyaniden unterscheiden. Das Silber- und das Baryumsalz wurden dargestellt und analysirt.

Das Silbersalz wurde gewonnen durch Hinzufügen eines grossen Ueberschusses von Silbernitrat zu einer siedenden Lösung des sauren Kaliumsalzes, wobei es als blassrother, flockiger Niederschlag ausfällt.

Drei Proben verschiedener Darstellung wurden im Vacuum getrocknet, wobei die rothe Farbe des lufttrocknen Salzes in Grünlichgrau überging.

Analyse: Ber. für $\text{Ag}_3\text{Co}_3(\text{CN})_{11}, \text{H}_2\text{O}$.			
Proc.:	Ag 40.24,	Co 21.99,	C 16.40,
Gef.	» 39.43, 39.67,	» 22.09, 21.82,	» 16.84, 16.83,
	N 19.13.		
	» 19.54.		

Das Salz hält selbst bei 130° noch sein Wasser zurück.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Baryumnitrat zu der Lösung des sauren Kaliumsalzes. Es wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, bei 180° getrocknet und analysirt. Dabei zeigte sich, dass es selbst bei dieser hohen Temperatur eine gewisse Menge Wasser zurückhält.

Analyse: Ber. für $\text{BaHCo}_3(\text{CN})_{11}, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Procente: Ba 21.82, Co 28.18, C 21.02, H 0.64.

Gef. » » 21.72, 21.70, » 28.23, 28.43, » 20.46, » 0.64.

Die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Analysen dieser drei Salze lässt keinen Zweifel in Bezug auf die homogene Natur der Substanz bestehen, zumal da nur ein Theil derselben durch den Zusatz von Baryumnitrat zu dem sauren Kaliumsalz ausgefällt worden war.

Die freie Säure, $\text{H}_3\text{Co}_3(\text{CN})_{11}$, wurde durch Behandeln der Kobaltcyanwasserstoffsäure mit Salpetersäure unter den am Anfang dieser Abhandlung beschriebenen Bedingungen erhalten. Sie gleicht im Aussehen sehr dem sauren Kaliumsalz, ist aber weniger beständig, da sie beim Trocknen Blausäure abgibt.

Wir wollen diese Säure vorläufig Kobaltokobaltcyanwasserstoffsäure nennen, da wir der Ansicht sind, dass dieser Name ihrer wahrscheinlichen Constitution entspricht.

Wenn man das saure Kaliumsalz in der Kälte mit nicht im Ueberschuss angewandtem Kalihydrat behandelt, so bildet sich eine Substanz, welche das tertiäre Kaliumsalz zu sein scheint, kocht man aber mit überschüssigem Kalihydrat, so wird ein schwarzer Niederschlag, wahrscheinlich Kobalthydrat gefällt und das Filtrat enthält ein Salz, welches einer neuen Säure anzugehören scheint.

Behandlung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff liefert anscheinend noch eine andere Säure. Wir sind augenblicklich mit der Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt.

Wir wollen noch hinzufügen, dass Kaliumferricyanid beim Kochen mit Salpetersäure eine Gallerte giebt, welche dem sauren Kaliumsalz, $\text{KH}_2\text{Co}_3(\text{CN})_{11}$, in ihren Eigenschaften ähnlich ist, ausgenommen ihre jetschwarze Farbe und ihre geringere Beständigkeit. Wir hoffen, diese Substanz in unsere Untersuchung hineinziehen und letztere auch auf andere dem Kaliumkobaltcyanid nahestehende Körper ausdehnen zu können.

Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. America, den 27. Februar 1896.