

447. W. Manchot und P. Woringe: Über die Einwirkung von Aminen auf Nitroprussidnatrium. (Über Kohlenoxyd bindende Eisensalze. II.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1913.)

In der 1. Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium in primärer Reaktion quantitativ nach der Gleichung erfolgt:



Das primär auf diese Weise entstehende Dinatrium-Ammonium-Salz des Ferro-pentacyan-ammins setzt sich bei unvollständiger Reaktion mit übriggebliebenem Nitroprussidnatrium oder mit andrem absichtlich zugesetzten Natriumsalz zu dem Trinatriumsalz $\text{Na}_3\text{FeCy}_5, \text{NH}_3$ um. Da die Salze des Ferro-pentacyan-ammins wegen ihrer Eigenschaft, Kohlenoxyd aufzunehmen, ein gewisses Interesse besitzen, so lag der Gedanke nahe, ob man nicht noch mehr Verbindungen desselben Typus darstellen kann, wenn man statt des Ammoniak organische Amine auf Nitroprussidnatrium einwirken läßt, oder wenn man in den Salzen des Ferro-pentacyan-ammins das Ammoniak des Kerns durch Alkylamin verdrängt und ersetzt. Beide Wege haben sich als gangbar erwiesen.

Während man bisher keine Eisensalze kannte, welche ähnlich dem roten Blutfarbstoff Kohlenoxyd zu binden vermögen, ist jetzt also eine ganze Klasse von solchen Substanzen zugänglich geworden. Alle diese Körper besitzen zugleich auch die Eigenschaft, Stickoxyd und außerdem noch Sauerstoff zu binden.

bei 404° 500 mm, nach 15' 527 mm (+ 27), nach 25' 559 mm (+ 31). Tabelle II (S. 30): bei 404° 790 mm, nach 6' 817 mm (+ 27), nach 5' 852 mm (+ 35). Tabelle III (S. 31): bei 411° 1202 mm, nach 2' 1230 mm (+ 28), nach 19' 1270 mm (+ 40), nach 14' 1294 (+ 24), nach 32' 1332 (+ 38) usf. Auch der Vergleich der verschiedenen Tabellen unter einander zeigt deutlich, daß die gemessenen Drucke nicht die endgültigen sind. Der einzige Versuch, durch welchen Jolibois nachweisen will (S. 37), daß beim Herabgehen mit der Temperatur die gleichen Drucke zu erhalten seien wie beim Hinaufgehen, hat keine Beweiskraft. Wäre er länger fortgesetzt worden, so würde wahrscheinlich der Druck noch viel kleiner geworden sein als 915 mm, der bei ansteigender Temperatur gefundene Wert. Denn aus dem Phosphordampf dürfte sich bei der hohen Temperatur (404°) »pyromorpher« Phosphor abscheiden, dessen Druck bei 404° nach Jolibois nur 335 mm sein soll.

¹⁾ B. 45, 2869 [1912].

Was nun zunächst die direkte Einwirkung von Alkylaminen auf Nitroprussidnatrium anlangt, so hat sie 1895 bereits K. A. Hofmann¹⁾ versucht, welcher Äthylamin und Diäthylamin mit Nitroprussidnatrium in Reaktion brachte. Seine Produkte stellten sich jedoch als identisch mit dem Trinatrium-ferro-pentacyan-ammin heraus. Hofmann nahm daher an, daß bei der Reaktion die Base reduzierend auf die Stickoxyd-Gruppe des Nitroprussidnatriums gewirkt habe, wobei diese zur Aminogruppe reduziert und die organische Base zerstört worden sei. Er war nämlich damals noch der Ansicht, daß auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium die Stickoxyd-Gruppe reduziert werde und Amino-ferro-pentacyan-natrium, $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_2$ entstehe — eine Auffassung, welche er später verließ.

Durch geeignete Modifikation der Versuchsbedingungen ist es uns jedoch jetzt gelungen, Alkylamin an Stelle der Stickoxyd-Gruppe des Kerns zu substituieren. Gibt man zu wäßriger Nitroprussidnatrium-Lösung 33-prozentiges Methylamin, so erfolgt sofort lebhaftere Reaktion. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter starker Gasentwicklung, und schon nach wenigen Sekunden zeigt die so empfindliche Probe mit Schwefelammonium kein Nitroprussidsalz mehr an. Dimethylamin reagiert ähnlich, jedoch weniger lebhaft. Auch hier ist das Nitroprussidsalz rasch ganz verschwunden. Träger verläuft die Reaktion mit Trimethylamin, die Prüfung auf Nitroprusside wird hier erst nach längerem Stehen negativ. Sehr lebhaft reagiert auch Äthylendiamin unter stürmischer Gasentwicklung und Erwärmung und sehr raschem völligen Verschwinden der Nitroprussid-Reaktion. Aromatische Amine, wie Anilin, Toluidin, Xylidin erwiesen sich dagegen ohne Wirkung auf Nitroprussidnatrium. Es trat auch in methylalkoholischer Lösung keine Reaktion ein; höchstens war beim Erhitzen Zersetzung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zu beobachten, während die Nitroprussid-Reaktion auch bei noch so langer Einwirkungsdauer bestehen blieb. Ähnlich verhielt sich Pyridin.

Trinatrium-ferro-pentacyan-methylamin, $\text{Na}_3[\text{FeCy}_5, \text{NH}_2, \text{CH}_3]$.

Die Heftigkeit der Reaktion macht es erforderlich, sie zu mäßigen. Bei allzu starker Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung erhält man jedoch bei der Fällung mit Alkohol nicht den unten beschriebenen, schön krystallisierten Körper, sondern dunkle ölige Schmierer, zum mindesten also stark verunreinigte Produkte. Wahrscheinlich entstehen hier nicht näher charakterisierbare Zwischenprodukte, die nicht weiter

¹⁾ Z. a. Ch. 10, 268 [1895].

untersucht wurden. Gute Resultate erzielt man jedoch dann, wenn man die Mäßigung der Reaktion durch genügende Verdünnung herbeiführt. Nach dem folgenden Verfahren erhielt man schöne, gelb gefärbte, krystallisierte Produkte. Bezüglich dieser Vorschrift ist noch zu bemerken, daß der Zusatz von Natriumacetat den Zweck hat, auf die alleinige Entstehung eines Trinatriumsalzes hinzuwirken. Nach den früher bei den Versuchen mit Ammoniak von uns gemachten Erfahrungen ist nämlich zu erwarten, daß die Reaktion zwischen Methylamin und Nitroprussidnatrium analog verlaufen und zu einem gemischten Dinatrium-methylammoniumsalz, $\text{Na}_2(\text{NH}_3\cdot\text{CH}_3)[\text{FeC}_5\text{N}_2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3]$, führen wird, welches von dem nebenher entstehenden Trinatriumsalz zu trennen wäre. Um diese unnötige Komplikation zu vermeiden, gibt man deshalb von vornherein ein in Alkohol lösliches Natriumsalz zu (vergl. die 1. Mitteilung).

5 g Nitroprussidnatrium wurden mit 2.5 g Natriumacetat in 25 cem Wasser und 50 cem Methylalkohol gelöst. Verdünnen mit Methylalkohol ist vorteilhafter als mit Wasser, weil es die spätere Fällung durch Äthylalkohol wesentlich erleichtert. Hierzu gibt man 15 g 33-prozentiges Methylamin und erwärmt auf ca. 45–50°. Sobald die Nitroprussid-Reaktion (Prüfung mit Ammoniumsulfid) verschwunden ist, wird abgekühlt und mit 50 cem eiskaltem Methylalkohol versetzt. Hierauf wird mit 250 cem eiskaltem Sprit gefällt, der Niederschlag nach einigem Stehen in Eis scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Das schön gelbe und krystallisierte Produkt wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach eingetretener Gewichtskonstanz analysiert. Kohlenstoff wurde durch Verbrennung mit Kaliumbichromat im Schiffchen, Stickstoff nach Dumas, Eisen und Natrium nach Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure bestimmt.

0.2055 g Sbst.: 0.1744 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1892 g Sbst.: 0.1675 g CO_2 , 0.0465 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 0.1422 g CO_2 , 0.0366 g H_2O . — 0.1219 g Sbst.: 0.1083 g CO_2 , 0.0330 g H_2O . — 0.1142 g Sbst.: 29.7 cem N (20°, 750 mm). — 0.1063 g Sbst.: 26.7 cem N (18°, 750 mm). — 0.2979 g Sbst.: 0.0790 g Fe_2O_3 , 0.1936 g Na_2SO_4 . — 0.3264 g Sbst.: 0.0869 g Fe_2O_3 , 0.2123 g Na_2SO_4 .

$\text{Na}_3\text{FeC}_5\text{N}_2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$. Ber. Na 22.70, Fe 18.37, C 23.69, N 27.66, H 2.32.

Gef. (Mittel) » 21.05, » 18.59, » 24.18, » 29.50, » 2.83.

Das hieraus sich ergebende Atomverhältnis 1 Fe : 2.75 Na : 6.32 N : 6.05 C läßt vermuten, daß ein kleiner Teil des Natriums durch Methylamin ersetzt ist, also eine kleine Menge des gemischten Salzes $\text{Na}_2(\text{NH}_3\cdot\text{CH}_3)[\text{FeC}_5\text{N}_2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3]$ beigemischt ist. Die Substanz gibt dieselben Reaktionen wie das Ferro-pentacyan-ammin: mit Eisenchlorid einen grünlichblauen, mit Kupfersulfat einen dunkelbraunen Niederschlag, mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung wird sie beim Erwärmen rot. Die Gegenwart von Methylamin ist qualitativ durch

die Carbylamiu-Reaktion leicht zu erkennen. Beim Aufbewahren ist die Substanz wenig beständig; beim längeren Liegen an der Luft wird sie allmählich graugelb.

Gegen Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff verhält sich dieses Methylamiu-Derivat analog wie die entsprechende Ammoniak-Verbindung. Es absorbiert diese drei Gase in essigsaurer Lösung noch leichter und schneller als letztere. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd entsteht wie dort Ferro-pentacyan-kohlenoxyd-Salz, $\text{Na}_2[\text{FeCy}_5, \text{CO}]$, welches durch seine charakteristischen Reaktionen leicht nachzuweisen ist.

Ferro-pentacyan-äthylendiamin, $\text{Na}_2(\text{NH}_3, \text{CH}_2)(\text{CH}_2, \text{NH}_2\text{FeCy}_5)$.

Die Einwirkung von Äthylendiamin auf Nitroprussidnatrium bietet ein besonderes Interesse. Hierbei entsteht nämlich die Frage, ob nur die eine vorher vom Radikal NO besetzte Stelle durch Äthylendiamin besetzt wird, und ob in diesem Falle das Äthylendiamin-Molekül ähnlich wie bei den Substanzen Werners zwei Molekülen Ammoniak entspricht — oder ob durch die Verkettung der beiden Ammoniakreste eine weitere Verdrängung von Cyangruppen aus dem Kern eintritt. Das Verhalten des Reaktionsproduktes zeigt nun, daß letzteres nicht der Fall ist, und daß dem Stickoxyd bezw. Ammoniak und Kohlenoxyd je ein halbes Molekül Äthylendiamin äquivalent ist.

Äthylendiamin reagiert mit Nitroprussidnatrium sehr lebhaft und liefert ein schön krystallisiertes gelbes Produkt. Um Komplikationen durch die Entstehung gemischter Salze zu vermeiden, versuchten wir zuerst wieder durch Zusatz von Natriumacetat auf ausschließliche Entstehung des Trinatriumsalzes hinzuwirken. Die Tendenz zur Bildung gemischter Salze ist hier jedoch so groß, daß trotz der Anwesenheit von Natriumacetat ein gemischtes Dinatrium-alkylammonium-Salz entstand. Die Reaktion verläuft also bei vollständiger Umwandlung des Nitroprussidnatriums analog wie beim Ammoniak.

10 g Nitroprussidnatrium und 5 g Natriumacetat wurden zusammen in 50 ccm Wasser gelöst; darauf wurde tropfenweise so lange Äthylendiaminhydrat unter Umschütteln zugesetzt, bis eine Probe keine Nitroprussidreaktion mehr gab. Hierbei wurde zeitweilig mit Eiswasser gekühlt. Die Lösung war nach vorübergehender Dunkelfärbung am Schluß hellgelb-braun. Nach dem Abkühlen gab man 100 ccm Methylalkohol + 250 ccm Sprit zu. Beim Stehen in Eis erstarrte der Niederschlag alsbald zu schönen gelben Krystallen, welche abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und nach längerem Trocknen über Chlorcalcium analysiert wurden.

I. 0.1593 g Sbst.: 0.1366 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1734 g Sbst.: 41.7 ccm N (21° , 748 mm). — 0.9755 g Sbst.: 0.2338 g Fe_2O_3 , 0.4022 g Na_2SO_4 — entspr. 23.39 % C, 4.55 % H, 27.48 % N, 16.76 % Fe, 13.35 % Na.

II. 0.7598 g Sbst.: 0.1658 g Fe_2O_3 , 0.3041 g Na_2SO_4 . — 0.1290 g Sbst.: 28.9 ccm N (20°, 747 mm) — entspr. 15.26 % Fe, 12.96 % Na, 25.65 % N.

Nachdem die vorstehenden Analysen gezeigt hatten, daß trotz des Zusatzes von Natriumacetat nicht das Trinatriumsalz, sondern ein gemischtes Dinatrium-alkylammoniumsalz entsteht, wurde bei den weiteren Versuchen das Natriumacetat ganz fortgelassen und noch mehr Äthylendiamin zugegeben.

6 g Nitroprussidnatrium in 25 ccm Wasser wurden mit 7 g Äthylendiaminhydrat versetzt. Die stürmische Reaktion wurde durch Kühlen etwas gemäßigt und darauf das Reaktionsprodukt wie oben isoliert.

III. 0.5269 g Sbst.: 0.1034 g Fe_2O_3 , 0.1674 g Na_2SO_4 . — 0.1214 g Sbst.: 25.0 ccm N (20°, 747 mm) — entspr. 13.73 % Fe, 10.29 % Na, 23.58 % N.

$\text{Na}_2(\text{NH}_2.\text{CH}_2).[\text{CH}_2.\text{NH}_2.\text{FeCy}_5]$. Ber. Atomverhältnis.	Gef.	I.	II.	III.
Fe	1	1	1	1
Na	2	1.93,	2.06,	1.82.
N	7	6.53,	6.70,	6.85.
C	7	6.49,	—	—.

Die nach den vorstehenden Angaben gewonnenen Produkte sind sehr schön krystallisiert und unter dem Mikroskop durchaus einheitlich. Sie bestehen aus prismatischen Krystallen mit stumpfer Spitze. Die Krystallmasse ist von gelber Farbe. Leider stellte es sich als unmöglich heraus, die Produkte zur Gewichtskonstanz zu bringen, weshalb man sich auf die Ermittlung des Atomverhältnisses an gleichzeitig abgewogenen Substanzmengen beschränken und auf die Bestimmung des Krystallwassers verzichten mußte. Das Gewicht nahm über Chlorcalcium fortgesetzt ein wenig ab und nach einiger Zeit trat deutlich und allmählich stärker der Geruch des Äthylendiamins auf. Unter dem Mikroskop konnten dann an einzelnen Krystallen Merkmale beginnender Zersetzung wahrgenommen werden. Hieraus erklärt sich, daß das Atomverhältnis zwischen Eisen und Stickstoff den Wert 1:7 nicht völlig erreicht. Es ist ja auch begreiflich, daß die Verbindung eine gewisse Tendenz zur Abspaltung des Amins zeigt, da die beiden Hälften des Äthylendiamins an ganz verschiedenen Orten des Gesamtmoleküls gebunden sind, wodurch Spannungen innerhalb des Gesamtgebildes eintreten werden.

Die Substanz gibt mit Eisenchlorid einen grünlichblauen, mit Kupfersulfat einen violettbraunen, mit Bleiacetat einen gelblichweißen, in Essigsäure schwer oder nicht löslichen Niederschlag. Ferrosulfat liefert eine grünlichweiße Fällung, die sich an der Luft bläut. Als Äthylendiamin-Verbindung wurde die Substanz in folgender Weise charakterisiert: Mehrere Gramm des ausgewaschenen und getrockneten Produktes wurden mit feingepulvertem Ätzkali vermischt

und im Ölbad destilliert. Das Destillat wurde nach A. W. Hofmann¹⁾ in Äthylenthioharnstoff übergeführt, welcher in schönen Krystallen vom Schmp. 193° erhalten wurde (A. W. Hofmann 194°). Ein direkt aus Äthylendiamin dargestelltes Präparat zeigte für sich sowohl wie bei der Mischprobe mit dem aus der Cyanverbindung erhaltenen Körper den gleichen Schmelzpunkt von 193°.

Das Ferro-pentacyan-äthylendiamin zeigt gegen Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff wiederum das gleiche Verhalten wie das Ferro-pentacyan-ammin, indem es alle diese drei Gase in essigsaurer Lösung bindet.

Die durch Kohlenoxyd bewirkte Umwandlung in Ferro-pentacyan-kohlenoxyd-Salz, $M_3[FeCys, CO]$, ist beweisend für die aufgestellte Konstitutionsformel der Äthylendiamin-Verbindung, der zufolge die eine Hälfte des Äthylendiamins, $Na_2(NH_2 \cdot CH_2) \cdot [CH_2 \cdot NH_2 FeCys]$, im Kern, die andre außerhalb des Kerns gebunden ist.

Ferro-pentacyan-pyridin, $Na_3[FeCys, C_5H_5N]$.

Wie oben bemerkt, gelingt es nicht, Nitroprussidnatrium direkt mit aromatischen Basen wie Anilin, Toluidin, Pyridin u. a. in Reaktion zu bringen. Da das Ammoniak im Ferro-pentacyan-ammin jedoch viel lockerer gebunden ist als die Stickoxyd-Gruppe im Nitroprussidnatrium, lag es nahe, solche nicht genügend reaktionsfähige Basen auf indirektem Wege über die Ammoniak-Verbindung hinweg in den Komplex einzuführen. Dies gelingt namentlich gut mit Pyridin, welches dabei an Stelle des Ammoniaks in $Na_3FeCysNH_3$ eintritt. Wesentlich ist für das Gelingen der Operation das Einhalten gewisser Bedingungen, namentlich bezüglich der Reaktionstemperatur. Die geeignete Versuchstemperatur wird zweckmäßig dadurch erreicht, daß man das Trinatrium-ferro-pentacyan-ammin mit Pyridin zusammen in wäßrig-methylalkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt und hierbei das Ammoniak durch Abdestillieren entfernt.

6 g Trinatrium-ferro-pentacyan-ammin wurden in 40 ccm Wasser gelöst und darauf 170 ccm Methylalkohol und 20 ccm reines Pyridin hinzugegeben. Man erwärmt zunächst unter Umschütteln, wobei die Fällungen sich größtenteils wieder lösen. Hierauf destilliert man auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler ca. 50 ccm der Flüssigkeit rasch ab, filtriert warm und läßt über Nacht in Eis stehen. Wenn etwas Zersetzung eingetreten ist, so scheiden sich jetzt Krystalle von Ferrocyan-natrium aus, deren Menge jedoch sehr gering ist. Man filtriert und versetzt das Filtrat in der Kälte mit 400 ccm Spirit.

¹⁾ B. 5, 241 [1872].

Man erhält so ein prachtvoll krystallisiertes Produkt, welches sich in langen, verfilzten gelben Nadeln in großer Menge abscheidet. Diese werden nach einigem Stehen scharf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Substanz brauchte ziemlich lange, um gewichtskonstant zu werden.

0.2842 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0682 H₂O. — 0.2325 g Sbst.: 0.2831 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 34.5 ccm N (21°, 757 mm). — 0.3669 g Sbst.: 0.0824 g Fe₂O₃, 0.2121 g Na₂SO₄.

Das Atomverhältnis Fe:Na:C:N ist 1:2.89:9.72:5.98, während die Formel Na₃FeCy₅Pyr verlangt 1:3:10:6. Die gefundenen Prozentzahlen kommen einer Formel mit 1½ Krystallwasser am nächsten.

Na₃[FeCy₅, C₅H₅N] + 1½ H₂O.

Ber. Fe 15.47, Na 19.11, C 33.24, N 23.29, H 2.23.

Gef. (Mittel) » 15.71, » 18.72, » 32.83, » 23.57, » 2.69.

Die Eigenschaften dieser Pyridin-Verbindung entsprechen denjenigen der Ammoniak-, Methylamin- und Äthylendiamin-Derivate. Jedoch ist sie im Gegensatz zu letzteren in Methylalkohol löslich und läßt sich aus dieser Lösung mit Äthylalkohol fällen. Sie gibt mit Eisenchlorid einen grünlichblauen, mit Ferrosulfat einen grünlichweißen, durch Oxydation blau werdenden Niederschlag. Kupfersulfat erzeugt eine braunviolette, Bleiacetat eine gelblichweiße Fällung, Kobaltnitrat einen schönen grünen Niederschlag. Mit Hydroxylamin und Natronlauge erhitzt, gibt die Substanz schöne rote Färbung. Erhitzt man mit Natronlauge, so bemerkt man alsbald den Geruch des Pyridins. Beim Aufbewahren ist die Pyridinverbindung beständiger als die drei früher beschriebenen analogen Körper. Die völlige Analogie zeigt sich wieder im Verhalten gegen Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff, welche alle drei aufgenommen werden, d. h. es entsteht mit Kohlenoxyd Ferro-pentacyan-kohlenoxyd, Na₃[FeCy₅, CO], was zugleich für die in der Konstitutionsformel Na₃[FeCy₅, Pyr] angenommene Bindung des Pyridins beweisend ist.

Mit Stickoxyd entsteht Nitroprussidsalz der Ferrostufe (vgl. die 1. Mitteilung) und mit Sauerstoff erfolgt Oxydation. Bei der Einwirkung von Stickoxyd setzte sich ein dunkelbraun-violetter Niederschlag ab, während die überstehende gelb gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelammonium eine starke Nitroprussid-Reaktion (Ferrostufe) gab. Die geringe Menge der abgeschiedenen Substanz und ihre Zersetzlichkeit hinderten zwar bisher eine nähere Untersuchung, doch wurde festgestellt, daß sie sowohl Pyridin wie Stickoxyd enthielt. Ersteres war beim Erwärmen mit Natronlauge leicht zu erkennen, letzteres durch die Rotfärbung, welche die Substanz einer Lösung von Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure erteilte. Es liegt hier ohne

Zweifel eine feste Ferro-stickoxyd-Verbindung¹⁾, d. h. ein Anlagerungsprodukt von Stickoxyd an Ferro-pentacyan-pyridin, vor, wenigstens spricht die dunkle Farbe dafür, daß ein den Stickoxyd-Verbindungen normaler Ferrosalze analoger Körper vorliegt, welcher vielleicht das primäre Produkt der Einwirkung von Stickoxyd auf das Ferro-pentacyan-pyridin ist und sich dann nachträglich unter Verdrängung von Pyridin durch Stickoxyd in das Nitroprussidsalz der Ferrostufe umwandelt. Hierfür spricht auch, daß sich beim Ferro-pentacyan-ammin die dunkle Lösung beim Stehen aufhellt, und daß bei allen diesen Substanzen zuerst eine solche dunkle Färbung auftritt, wenn man ihre Lösung mit Stickoxyd behandelt. Jedoch ist nur im Falle der Pyridin- und der Äthylendiamin-Verbindung die Stickoxyd-Verbindung genügend schwer löslich, um sich wenigstens teilweise abzuscheiden.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß wir eine große Reihe von Versuchen angestellt haben, um durch Oxydation von Ferro-pentacyan-kohlenoxyd-Salzen²⁾ die entsprechende Ferriverbindung in reinem Zustande zu gewinnen. Alle diese Versuche scheiterten daran, daß es nicht gelang, das Oxydationsprodukt von unverändertem Ausgangsmaterial, Resten des Oxydationsmittels und von Nebenprodukten zu trennen. Erklärlich wird dies durch unsere Beobachtung, daß selbst bei der Oxydation mit Ozon Kohlensäure auftritt. Interessanter als dieses negative Ergebnis ist jedoch eine andere, bei diesen Oxydationsversuchen gemachte Beobachtung: Erwärmt man Ferro-pentacyan-kohlenoxyd-Salz, $K_3[FeCys, CO]$, mit Chlor-kalklösung, so tritt eine stürmische Gasentwicklung ein, und das entwickelte Gas ist Sauerstoff. Eine ähnliche Erscheinung ist unseres Wissens bisher nur beim Kobalt beobachtet worden. Es dürfte diese Sauerstoffentwicklung in der intermediären Bildung eines Superoxyds³⁾ ihre Ursache haben, wofür auch unsere weitere Beobachtung spricht, daß man bei der Oxydation von Ferro-pentacyan-kohlenoxyd-Salzen mittels Brom und Alkali einen schwarz gefärbten Körper von perbromid-artigem Verhalten bekommt.

¹⁾ vgl. Manchot und Huttner, A. 372, 153 [1910].

²⁾ Das Material hierfür wurde von P. Woringen in der chemischen Fabrik »Mines von Buchweiler (Unter-Elsaß)« aus der Reinigungsmasse von Gasfabriken, d. h. aus der Endmutterlauge der Ferrocyanatrium-Fabrikation, dargestellt. (Einzelheiten bei P. Woringen, Dissertation, Würzburg 1913). Über die Reaktionen, durch welche bei dieser Fabrikation Ferro-pentacyan-kohlenoxyd-Salze sich bilden, ist nichts Näheres bekannt.

³⁾ vgl. Manchot, A. 325, 105 [1902].