

Behandlung des Saftes oder des Decoctes der Pflanze mit Kalkmilch reicht zur Darstellung hin. Die alkalische Flüssigkeit giebt beim Verdampfen Krystalle der löslichen Kalksalze, welche sich mit Leichtigkeit durch Kohle entfärben und krystallisiren lassen. Enthält der Pflanzensaft die ersteren Säuren, so hat man die Säure in dem Kalkniederschlag aufzusuchen. Auflösung desselben in verdünnter Salpetersäure und Fällung mit Bleiessig, liefert ein Bleisalz, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure leicht darstellen lässt.

Man weiss ferner, dass die Säure in den Früchten je nach der Zeit der Reife sich ändert, dass z. B. die Vogelbeeren in den ersten Monaten Weinsäure, sodann Weinsäure und Citronensäure, und zuletzt nur Aepfelsäure enthalten. Eine Untersuchung und Darstellung dieser Säuren bei vielen Früchten wird zu den interessantesten Aufschlüssen über den Zusammenhang der organischen Säuren führen¹⁾.

Ueber einige Cyanverbindungen; von August Bette.

Magniumeisencyanür.

In einem der vorhorgehenden Hefte dieser Annalen (Bd. XXII, S. 132) habe ich eine kurze Notiz über das Magniumeisencyanür gegeben und versprochen, die Analyse desselben nachzuliefern; diese hat nun das Resultat

¹⁾ Die Analyse des gewonnenen milchsauren Zinkoxyds wird weiter unten mitgetheilt werden.

gegeben, dass dasselbe eine den schon bekannten, ähnlichen Verbindungen analoge Zusammensetzung besitzt, die Vermuthung jedoch, dass es einen Wassergehalt von 9 Atomen enthalten könne, hat sich nicht bestätigt. Zur Analyse wurden 7 Gran geglüht und ein Rückstand erhalten, der sich ohne Gasentwicklung und ohne etwas zu hinterlassen in Salzsäure auflöste; er wog 2,5 Gran, und bestand natürlich aus Eisenoxyd und Bittererde. Die Krystalle hatten während des Glühens fast vollständig ihre Gestalt beibehalten, nur hatten sie, wie sich von selbst versteht, eine gelbe Farbe angenommen. Die chlorwasserstoffsäure Auflösung wurde mit Salmiaklösung vermischt und durch Ammoniak vom Eisenoxyd getrennt; da dieses aber die gewöhnliche dunkelbraune Farbe nicht besass, sondern heller und weniger flockig war, so wurde es nach dem Auswaschen von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wieder mit Salmiak vermischt und gefällt. Der jetzt erhaltene Niederschlag hatte das gewöhnliche Ansehen; er wog nach dem Glühen 1,2 Gran; nach Abzug dieses Gewichtes von dem Totalgewicht des Glührückstandes = 2,5, bleiben für die Bittererde 1,3 Gran übrig. Werden diese beiden Oxyde auf ihren Metallgehalt berechnet, und wird aus diesem die Menge des Cyans abgeleitet und das aus noch von den in Untersuchung genommenen 7 Gran übrig bleibende als Wasser genommen, so ergeben sich:

0,83208 Eisen
 0,79681 Magnium
 2,47542 Cyan
 2,89772 Wasser

für 100 also

11,836 Eisen	=	1 M. G.	=	12,244
11,385 Magnium	=	2 —	=	11,413
53,555 Cyan	=	6 —	=	53,730
41,596 Wasser	=	10 —	=	40,893



Der Wassergehalt ist hier von der Art, dass er sich nicht wie der der übrigen Cyanüre mit 3 gerade auf dividiren lässt. Die Krystalle besaßen nicht die geringste Spur von mechanisch beigemengtem Wasser und zur Untersuchung waren nur die reinsten, von den Krusten, auf welchen sie sich gebildet hatten, sorgfältig getrennten Nadeln verwendet worden.

Die nachstehende Arbeit begreift einige in Wasser auflösliche Verbindungen, welche das Eisencyanid mit elektropositiven Cyaniden eingeht. Diese Reihe von Verbindungen ist zuerst von L. Gmelin aufgefunden und ihre Existenz in dem Kaliumeisencyanid und Kaliumcobaltcyanid nachgewiesen worden. Da ausser diesen beiden noch keine weiter untersucht sind, so habe ich es nicht für unnütz gehalten, einige entsprechende Verbindungen, welche das Eisencyanid eingeht, zum Gegenstande einer Arbeit zu machen.

Natriumeisencyanid.

Um diese Verbindung darzustellen, wurde krystallisiertes Natriumeisencyanür in Wasser aufgelöst und so lange mit Chlor behandelt, bis die Auflösung mit Eisenchloridlösung keine Reaction mehr hervorbrachte. Die Auflösung wurde durch Eindampfung concentrirt, darauf mit starkem Alkohol vermischt, filtrirt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Durch den Alkohol wurde die Reinigung der Auflösung bewirkt und die Ver-

bindung schneller im reinen Zustande erhalten, als es ohne diesen Zusatz möglich ist. Die alkoholische Auflösung besass eine gelbgrüne, bei durchfallendem Lichte schön rothe Farbe. Die nach längerer Zeit erhaltenen Krystalle wurden von Neuem in Wasser aufgelöst, wieder mit Alkohol vermischt, filtrirt und abermals dem freiwilligen Krystallisiren überlassen und auf diese Weise das Cyanid im reinen Zustande erhalten.

Das Natriumeisencyanid bildet schön rubinrothe Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und gerade aufgesetzter Erdfläche. In Wasser lösen sie sich leicht auf und ihre concentrirte wässrige Auflösung wird durch Alkohol nicht gefällt; an der Luft ziehen sie sehr leicht Feuchtigkeit an und zerfliessen. Mit einer Mischung von Salzsäure und Salpetersäure längere Zeit digerirt, bilden sie eine braune Auflösung; wird das orangefarbene Pulver mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zeigt dieses Cyanid dasselbe Verhalten, wie das von Kalium: es wird nämlich zuerst unter Ausstossung eines eigenthümlichen stechenden Geruchs blassgelb, noch länger erhitzt, wird die Mischung bläulich weiss und zähe, und noch ehe sie zum Kochen kommt, wird die Verbindung unter starker Gasentwicklung in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt. In einem Tiegel erhitzt, verknistern die Krystalle und werden grün, später kommen sie zum Fluss und werden unter starkem Spritzen zersetzt.

Um diese Verbindung zu analysiren wurden mehrere Wege eingeschlagen; der Versuch, dieselbe durch Glühen, wie die Eisencyanidverbindungen der alkalischen Erdmetalle, zu zersetzen, gelang nicht, indem wegen des starken Spritzens der fließenden Masse ein Verlust nicht zu vermeiden war und die Zersetzung selbst durch längeres Glühen nicht vollständig bewirkt werden konnte.

Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wurde das Cyanid zwar vollständig zerlegt, allein die durch das Ausfällen des Eisenoxydes herbeigeführte Anwesenheit des schwefelsauren Ammoniaks machte das Resultat des schwefelsauren Natrons fehlerhaft. Die Behandlung mit Königswasser führte ebenso wenig zum Ziel, selbst durch längeres Digeriren konnte die Farbe einer Eisenchloridauflösung nicht hervorgebracht werden. Sehr leicht gelang indess der Versuch, als die zu Pulver zerriebenen Krystalle mit ihrem doppelten Gewicht kohlensauren Baryts genau gemischt und dann geglüht wurden; das Glühen von kaum einer viertel Stunde war hinreichend, die vollständige Zerlegung des Cyaneisens zu bewirken, wobei das Gemenge weder zum Fluss kam, noch Spritzen verursachte. Um auf die letztere Weise das Natrium-eisencyanid auf seine Zusammensetzung zu untersuchen, wurden 10 Gran zu Pulver zerrieben, mit der doppelten Menge kohlensauren Baryts genau gemischt und geglüht, die geglühte Masse wurde in Salzsäure, der etwas Salpetersäure beigefügt war, aufgelöst, von einer geringen Menge Kohle abfiltrirt und darauf durch kohlensaures Ammoniak das Eisenoxyd und der Baryt niedergeschlagen. Die Auflösung setzte beim Eindampfen noch eine geringe Menge kohlensauren Baryt ab; sie wurde davon getrennt, ganz zur Trockne abgeraucht und geglüht; der Glührückstand bestand aus 5,7525 Gran Chlornatrium, worin 2,27526 Natrium enthalten sind. Das Eisenoxyd war durch drei vorhergehende Versuche bestimmt und im Mittel 2,637 Gran erhalten worden. Das Cyanid war zu diesem Zweck in zwei Versuchen durch concentrirte Schwefelsäure und in dem dritten durch kohlensauren Baryt zersetzt worden. Das erhaltene Eisenoxyd entspricht 1,02858 Eisen. Da nun ihren Eigenschaften

zufolge die Verbindung das Eisen auf der höchsten Cyanstufe enthält, so berechnet sich die gemeinschaftliche Menge des Cyans auf 5,255, nämlich 2,586 für das Natrium und 2,669 für das Eisen. Wird der Ueberschuss für Krystallwasser genommen, so besteht das Natriumeisencyanid in 100 aus:

22,7526 Natrium

18,2858 Eisen

52,5500 Cyan

6,4556 Wasser

woraus sich folgende stöchiometrische Zusammensetzung ableiten lässt:

3 M. G. Natrium = 25,187

2 — Eisen = 18,069

12 — Cyan = 52,735

2 — Wasser = 6,001



Wie angegeben, zieht das Natriumeisencyanid sehr leicht Feuchtigkeit an; es wurde deshalb, bevor es zur Analyse verwendet wurde, eine kurze Zeit im Dampfapparate erwärmt, bis die Krystalle, welche eine nicht ganz glatte Oberfläche besaßen, ein gering bestäubtes Ansehen erhielten; diejenigen Krystalle jedoch, deren Oberfläche glänzend war, blieben bei dieser Behandlung unverändert.

Ammoniumeisencyanid.

Das dazu erforderliche Ammoniumeisencyanür wurde durch Digestion des Bleieisencyanürs mit kohlensaurem Ammoniak bereitet. Das Filtrat wurde mit Alkohol ver-

mischt, um das Cyanür bald abzusecheiden; es schied sich aber nicht krystallinisch aus, sondern die spirituöse Auflösung bildete zwei Schichten, von welchen die untere syropartig war. Die syropartige Ablagerung wurde abgesondert und zum Krystallisiren bei Seite gestellt, von der überstehenden wurde der Alkohol abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit ebenfalls dem freiwilligen Verdunsten überlassen; beide Auflösungen gaben schön honiggelbe Krystalle unter Absatz von Berlinerblau. Um durch diese Zersetzung nicht einen zu grossen Verlust zu erleiden, wurde die Auflösung, aus der sich zwar ziemlich grosse, aber nur wenige Krystalle abgeschieden hatten, der Behandlung mit Chlor unterworfen. übrigens ebenso verfahren, wie bei dem Natriumeisencyanid angegeben ist. Nach mehreren Tagen gab die Auflösung schön rubinrothe, prismatische Krystalle, deren Oberfläche mit kleinen gelben Würfeln von Salznick besetzt waren, von dem sie durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht befreit, sondern nur durch Abschaben mit einem Messer gereinigt werden konnten. So gereinigt wurden sie von Neuem aufgelöst und durch freiwilliges Verdunsten wieder krystallisirt erhalten.

Als Product dieser letzteren Krystallisation bildet das Ammoniumeisencyanid schön rubinrothe rhombische Säulen, die so kurz sind, dass sie fast tafelförmig erscheinen. Dem äussern Ansehen nach ist dieses Cyanid das schönste unter den bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Reihe. Sein Verhalten zum Wasser und das Verhalten der wässrigen Auflösung zum Alkohol stimmt mit dem des vorigen Cyanids überein. Die wässrige Auflösung setzt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag ab. An der Luft ist es unveränderlich; es zieht weder Feuchtigkeit an, noch verwittert es. Ueberhaupt ist es sowohl in trockener

als aufgelöster Form weit beständiger als das Ammonium-eisencyanür. In einem Tiegel geglüht verknistert es anfangs und hinterlässt unter starkem Verdampfen ein Gemenge von Kohle und Eisenoxyd.

Die Zusammensetzung dieses Cyanides wurde auf folgende Weise ausgewittelt. 3 Gran wurden geglüht, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst, filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Das Eisenoxyd wog 1,96 Gran, darin sind enthalten 1,55902 Eisen. Um das Ammoniak zu bestimmen wurden 9 Gran des Cyanids mit kaustischer Kalilauge zersetzt, das Gas in Salzsäure aufgefangen, die Auflösung zur Trockne verdampft und gewogen. Das Gewicht des Salmiaks betrug 4,5 Gran, auf 3 Gran reducirt 4 Gran; diese enthalten, 1,28120 Ammoniak. Nach der Berechnung beträgt für beide die Menge des Cyans 3,95720, nämlich für das Eisen 1,98520 und für das Ammoniak 1,97200. Die untersuchten 3 Gran geben also:

1,28120 Ammoniak
 1,55802 Eisen
 3,95720 Cyan
 1,40258 Ueberschuss.

Da nun nach der Ansicht von Berzelius das Ammoniak sich nicht als solches mit Salzbildern, wie mit Chlor, Cyan etc., verbinden kann, sondern um eine solche Verbindung einzugehen, sich erst noch mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigen muss, damit es in das metallische Ammonium verwandelt werde, so ist es nöthig, von dem erhaltenen Ueberschuss die erforderliche Menge Wasserstoff, welche die gefundenen 1,28120 Ammoniak metallisirt, nämlich 0,0736, in Abzug zu bringen; wird der jetzt bleibende Rest als Wasser genommen, so ist das Resultat der Analyse und Rechnung:

1,55480 Ammonium

1 55902 Eisen

5,95720 Cyan

1,52898 Wasser

und für 100 Theile berechnet

16,955 Ammonium

16,985 Eisen

49,465 Cyan

16,615 Wasser

was wiederum giebt:

3 M. G. Ammonium = 16,958

2 — Eisen = 16,895

12 — Cyan = 49,554

6 — Wasser = 16,815



Die Verbindung kann also betrachtet werden als gewässertes Ammoniumeisencyanid oder auch als ein Doppelsalz von 1 Atom blausaurem Eisenoxyd und 3 Atomen cyanwasserstoffsaurem Ammoniumoxyd, in dem der Wassergehalt gerade hinreichend ist, sowohl das Eisen und das Ammonium zu oxydiren, als das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Diese letztere Vorstellungsweise scheint dadurch Bestätigung zu erhalten, dass die zu Pulver zerriebene Verbindung sechs Stunden lang dem Dampfapparat ausgesetzt nur 2 Procent am Gewicht verlor und auch dieses nur unter einer Entwicklung von Ammoniak, so dass beim Auflösen im Wasser sich Berlinerblau absetzte. Es ist nun wohl bekannt, dass man von einem wasserstoffsaueren Ammoniumoxyd noch nicht geredet hat, allein das Resultat dieser Untersuchung scheint einer solchen Annahme nicht entgegen zu seyn. Es fragt sich, ob sich bei den entsprechenden Verbindungen des Chlors, Jods und Broms, wie z. B. bei der des

Eisenchlorids mit Salniak nicht ein ähnliches Verhältniss heranzustellen würde; so viel ich weiss, hat man den sogenannten Eisensalniak nur auf seinen Eisengehalt allein und nicht auch auf seine übrigen Bestandtheile untersucht. Bei dem Ammoniumeisencyanür hat Bunsen gefunden, dass es wie das Kaliumeisencyanür 3 Atome Wasser enthält; vertheilt man die Wasserbestandtheile unter die übrigen, so ergibt sich, dass dasselbe eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit oxydirtem Cyanammonium vorstellt. Allein das Resultat, welches die Untersuchung des Ammoniumeisencyanides gegeben hat, scheint darauf hinzudeuten, dass auch hier ein gleiches Verhältniss obwalten dürfe und das sogenannte flüchtige Blutlaugensalz ebenfalls als ein Doppelsatz von blausaurem Eisenoxydul und blausaurem Ammoniumoxyd, angesehen werden könne, was mit der Analogie, welche das Ammonium den übrigen Metallen an die Seite setzt, nicht im Widerspruche steht.

Magniumeisencyanid.

Seine Bereitung ist die der übrigen. Aus der concentrirten Auflösung sondert sich das Cyanid nach längerer Zeit allmählig ab und bildet nach dem Trocknen eine rothbraune Masse, ohne die geringste Spur von Krystallisation. Es löst sich ohne Rückstand und zwar sehr leicht in Wasser auf. Diese Auflösung wird durch Alkohol nicht gefällt; die Auflösung ist wie die der übrigen Cyanide im concentrirten Zustande gelblich grün, im verdünnten gelb; mit Kaliumeisencyanür vermischt blieb sie unverändert, zum Beweise, dass kein Eisenchlorid zugegen war. Durch Glühen wird es sehr leicht

zersetzt, der Rückstand löst sich ohne Gasentwicklung und ohne etwas zurückzulassen in Salzsäure auf. Mit Säuren, die verdünnt sind, übergossen, entwickelt es wie die übrigen Cyanwasserstoffsäure. Beim Glühen zeigt das Magniumeisencyanid dasselbe Verhalten wie die übrigen nicht schmelzbaren Cyanide: zuerst entweicht Cyanwasserstoffsäure und nachher verbrennt es wie Zunder.

Um das Verhältniss der Bestandtheile des Magniumeisencyanids auszumitteln, wurden 10 Gran geglüht; es blieb ein Rückstand von 5,416 Gran, welcher sich wie der vom Magniumeisencyanid ruhig und vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflöste; er musste aus Talkerde und Eisenoxyd bestehen. Die chlorwasserstoffsäure Auflösung wurde durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure aufgelöst und noch einmal gefällt; das sorgfältig ausgewaschene Eisenoxyd wog nach dem Glühen 1,85 Gran. Die Menge der Bittererde aus dem Verlust bestimmt, beträgt also 1,566 Gran. Um die Bittererde durch den Versuch zu bestimmen wurde die Auflösung von 10 Gran Cyanid mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron, der kaustisches Ammoniak beigemischt war, versetzt, erwärmt, filtrirt und so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende das schon Filtrirte trübte; hierauf wurde der Niederschlag getrocknet und geglüht; er bestand aus 4,25 Gran phosphorsaurer Bittererde, worin 1,55851 Bittererde enthalten sind. Wird die Menge der Talkerde vom Glührückstande abgezogen, so bleiben für das Eisenoxyd 1,8575 Gran übrig. Das Mittel beider Versuche gibt demnach, wenn die beiden Oxyde auf ihren Metallgehalt reducirt sind und das Cyan durch Rechnung gefunden worden ist:

1,28355	Eisen
0,93735	Magnium
5,37600	Cyan
5,38114	Wasser

10,0

was mit der stöchiometrischen Zusammensetzung stimmt, aus

3	M. G.	Magnium	=	9,297	pCt.
2	—	Eisen	=	15,298	„
12	—	Cyan	=	58,324	„
17 ¹ / ₂	—	Wasser	=	58,581	„

Ich habe absichtlich 17¹/₂ M. G. Wasser gesetzt, mit welcher Zahl sich am nächsten das Resultat der Analyse vereinigen lässt; es ist mir aber nicht wahrscheinlich, dass der gefundene Wassergehalt der richtige sey; ich hatte das Cyanid so lange auf Papier liegen lassen, als dieses noch Feuchtigkeit aufnahm und so getrocknet zur Untersuchung verwendet, da man eigentlich keinen Maasstab hat, nach welchem man den wahren Wassergehalt ähnlicher Körper beurtheilen kann. Bei der in Rede stehenden Verbindung hielt ich mich an das Verfahren, welches bei wohl krystallisirten Substanzen Anwendung findet, die man gleichfalls nur so lange auf Papier liegen lässt, als dieses noch Feuchtigkeit aufnimmt, um ein mögliches Verwittern zu vermeiden.

Calciumeisencyanid

wurde wie die vorigen aus krystallisirtem Calciumeisencyanür bereitet, das zu diesem Zweck durch Digestion von Berlinerblau mit kaustischem Kalk dargestellt worden war. Es bildet feine, schön morgenrothe Nadeln, die in

trockener Luft unverändert bleiben, zu Pulver zerrieben, in feuchter Luft aber sehr bald zerfließen. Das Pulver hat eine Orangefarbe. Von Wasser werden die Krystalle sehr leicht aufgelöst; diese Auflösung wird eben so wie die der vorigen Cyanide durch starken Alkohol nicht gefällt. Werden sie geglüht, so entwickeln sie Blausäure und Wasser, nehmen anfangs eine grüne Farbe an und hinterlassen endlich einen Rückstand, der sich mit Aufbrausen in Salzsäure auflöst, wobei sie, wenn der Luftzutritt nicht vollständig war, eine geringe Menge Kohle hinterlassen. In seiner Zusammensetzung kömmt das Calciumeisencyanid mit den zuvor beschriebenen Cyaniden überein. 10 Gran desselben in Wasser aufgelöst und mit oxalsaurem Ammoniak, dem etwas kaustisches Ammoniak beigemischt war, gefällt, gaben nach dem Trocknen und Glühen 3,75 Gran kohlensaurer Kalk, welches Gewicht bei wiederholtem Glühen mit kohlensaurem Ammoniak nicht verändert wurde. Diese 3,75 kohlensaurer Kalk enthalten 2,11 Kalk oder 1,518 Calcium. Um das Eisen zu bestimmen, wurde das Cyanid geglüht, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt und geglüht. 10 Gran Cyanid gaben auf diese Weise behandelt 2,156 Gran Eisenoxyd, welche 1,498 Eisen gleichkommen. Wird die Menge des Cyans durch Rechnung gefunden und der Ueberschuss für Wasser genommen, so ist das Resultat:

15,175 Calcium
 14,950 Eisen
 41,576 Cyan
 28,501 Wasser.

Wird die procentische Zusammensetzung nach der Formel: 3 At. Calcium, 2 Eisen, 12 Cyan und 10 Wasser berechnet, so ergeben sich

16,881 Calcium

14,923 Eisen

43,505 Cyan

24,703 Wasser.

ein Resultat, welches in Bezug auf den gefundenen Gehalt an Calcium um etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ pCt. abweicht, welche Abweichung bei dem befolgten Gange der Untersuchung sich auch auf das Cyan und Wasser erstrecken musste. Es wurde desshalb die Analyse wiederholt und weiter untersucht, ob nach der Abscheidung des Eisens und Calciums Abdampfen der Auflösung zur Trockne und Glühen der trocknen Masse noch ein Rückstand bleiben würde. Das Resultat dieser zweiten Analyse stimmte mit dem der ersten überein, wobei zwar ein Rückstand blieb, der aber von 10 Grau Cyanid noch nicht $\frac{1}{15}$ Gran ausmachte, also zu unbedeutend war, um fehlerhaft auf das Resultat einzuwirken. Worin also die Ursache der Abweichung der theoretischen Voraussetzung von dem Ergebniss der Analyse liegt, ist mir unerklärlich; das Cyanid war erst nach wiederholtem Umkrystallisiren zur Analyse verwendet worden und enthielt auch, wie die Prüfung mit Kaliumeisencyanur zeigte, keine Spur von Eisenchlorid, welches im Stande gewesen wäre, eine Differenz hervorzubringen. Eben so war es auch von Ammoniak frei, obgleich sich während des Glühens nicht unendlich ein ammoniakalischer Geruch wahrnehmen liess, der also nur ein Product von der Zersetzung der wasserhaltigen Blausäure seyn konnte.

Kalium-Baryumeisencyanid.

Diese Verbindung erhielt ich statt des gesuchten Baryumeisencyanids. Aus dem Niederschlag, welcher

durch Vermischen der Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Chlorbaryum gebildet wird. Es wurden nämlich die Auflösungen von 2 M. G. Chlorbaryum und 1 M. G. Kaliumeisencyanür heiss mit einander vermischt und nach dem Erkalten kleine blassgelbe Krystalle erhalten, welche nach dem Wiederauflösen in heissem Wasser, Filtriren und Erkalten schön citronengelbe octaedrische Krystalle lieferten. Nach den Untersuchungen von Duflos sind die erstern nicht als reines Baryumeisencyanür, sondern als eine Verbindung desselben mit Kaliumeisencyanür zu betrachten, während nach eben demselben das eigentliche Baryumeisencyanür ein weisses, schwach gelbliches, krystallinisches Pulver darstellt. Wofür demnach das durch Wiederauflösen erhaltenen citronengelben octaedrischen Krystalle zu halten sind, ist mir unbekannt. Ungeachtet nun die durch Vermischen der erwähnten Auflösungen erhaltenen blassgelben Krystalle nicht reines Cyanür sind, glaubte ich doch daraus reines Baryumeisencyanid erhalten zu können, da ich vermuthete, das schwer lösliche Baryumeisencyanür werde gleichfalls ein minder leicht lösliches Cyanid geben und das leichter in Wasser auflösliche Kaliumeisencyanid in der Mutterlauge zurücklassen. Unter dieser Voraussetzung wurde die Doppelverbindung in Wasser aufgelöst und so lange mit Chlor behandelt, bis die Auflösung nach wiederholtem und starkem Umschütteln den Geruch nach Chlor nicht mehr verlor. Sie wurde hierauf durch Erwärmen von dem überschüssigen Chlor befreit, mit einer geringen Menge Alkohol vermischt, vom ausgeschiedenen Berlinerblau abfiltrirt und dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Nach mehreren Tagen hatten sich Krystalle gebildet, von denen mehrere mit feinen glänzenden morgenrothen Nadeln des Kaliumeisencyanids besetzt waren,

deren Menge sich jedoch nicht bedeutend zeigte. Unter den Krystallen befanden sich, im Verhältniss zu der nicht grossen Quantität des Cyanides, mehrere von bedeutender Grösse. Diese letztern Krystalle haben ein auffallendes Ansehen, es sind nämlich kurze sechsstellige Säulen mit glänzenden Flächen; das Innere dieser Säulen ist gebildet durch Vereinigung senkrecht gestellter und von einem Mittelpunkt strahlenförmig ausgehender Blättchen; dabei ist bemerkenswerth, dass die Flächen länger sind, als die innern Lamellen, was sich selbst an der Basis zeigt, womit die Krystalle auf dem Boden der flachen Abrauchschale befestigt waren, so dass sowohl oben als unten eine geringe regelmässige Vertiefung bemerkbar ist. Ihre Farbe ist so dunkel, dass sie fast schwarz erscheint, gegen das Licht gehalten sind sie undurchsichtig und nur die Flächen zeigen da, wo sie länger, als die innern Blättchen sind, einen röthlichen Schimmer. Bei den kleinen Krystallen bemerkt man nicht diese regelmässige Vereinigung der Blättchen, sie bilden vielmehr ein Haufwerk von schräg aneinander gelegten Lamellen; bei auffallendem Lichte sind sie ebenfalls von dunkler, fast schwarzer Farbe, gegen das Licht und besonders gegen Kerzenlicht gehalten, zeigen sie eine reine schön dunkelrothe Farbe. Sie lösen sich leicht in Wasser auf, diese Auflösung wird aber durch einen grössern Zusatz von Alkohol niedergeschlagen; an der Luft sind sie unveränderlich; das Pulver davon sieht gestossener Aloë nicht unähnlich. Ueber der einfachen Spirituslampe erhitzt, backt das Pulver zusammen, ohne zu schmelzen, und zwar unter Entwicklung von Blausäure und Wasser; der Rückstand löst sich unter starkem Aufbrausen in Salzsäure vollständig auf.

Ich hielt anfangs diese Verbindung für reines Baryum-eisencyanid, allein die Analyse zeigte, dass sie ausser Baryum und Eisen auch noch Kalium als basischen Bestandtheil enthalte. Nach dem Ergebniss der Analyse besteht die Verbindung in 100 Theilen aus

50,54	Baryum
8,07	Kalium
12,48	Eisen
55,93	Cyan
12,08	Wasser.

Dieses Resultat war auf folgende Weise erhalten: 10 Gran der Verbindung, welche zur Analyse noch einmal unkrystallisirt worden war, wurden geglüht, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure niedergeschlagen und im Glührückstande 3,206 Gran schwefelsaurer Baryt erhalten; das von dem schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat gab 1,8 Gran Eisenoxyd. Die jetzt noch übrig bleibende Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und geglüht und so 2 Gran schwefelsaures Kali erhalten. 3,206 schwefelsaurer Baryt entsprechen 3,05415 Baryum, 1,8 Eisenoxyd 1,248 Eisen und 2 schwefelsaures Kali = 0,807 Kalium. Wenn nun das Baryum 1,177, das Eisen 1,810 und das Kalium 0,606 Cyan erfordern, so bleibt noch ein Plus von 1,208, welches als Wasser in Rechnung zu bringen ist, womit auch der Verlust, welchen die gepulverte Verbindung nach längerer Zeit im Dampfbade erleidet, übereinstimmt.

Es giebt sich demnach für diese Verbindung folgende stöchiometrische Zusammensetzung:

2	M. G.	Baryum	=	30,945	pCt.
1	—	Kalium	=	8,855	—
2	—	Eisen	=	12,254	—
12	—	Cyan	=	55,777	—
6	—	Wasser	=	12,171	—

Ans diesem relativen Verhältniss der Bestandtheile und aus der Form, welche die Krystalle nach dem Umkrystallisiren beibehielten, so wie daraus, dass nur bei der ersten Krystallisation krystallinische Abscheidung von Kaliumeisencyanid statt fand, beim Umkrystallisiren aber nicht wieder bemerkt wurde, während doch das der Behandlung mit Chlor unterworfenene Doppelcyanür aus gleichen Atomen Baryumeisencyanür und Kaliumeisencyanür zusammengesetzt ist, geht hervor, dass das Präparat eine wirkliche chemische Vereinigung zweier Doppelcyanide ist, die aus 2 Atomen Baryumeisencyanid und 1 At. Kaliumeisencyanid besteht oder vielleicht richtiger als nur eine Doppelverbindung von 3 Atomen des alkalischen Metallcyanids mit 1 Atom Eisencyanid betrachtet werden kann, worin das dritte Atom des Baryums durch 1 Atom Kalium ersetzt ist. Das reine Baryumeisencyanid habe ich nicht versucht darzustellen, da es mir gegenwärtig an dem dazu erforderlichen reinen Cyanür mangelt.

Beobachtungen über die Löslichkeit gewisser Oxyde und Metallsalze in Auflösungen von salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak; von *R. H. Bret.*

Die neueren Erfahrungen von Vogel über die Löslichkeit der kohlen-sauren Erden in salzsaurem Ammoniak, welche von Smith bestätigt wurden, veranlassten den Verfasser, diese Untersuchungen auszudehnen. Er wollte