©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über einige Doppelcyanverbindungen.

Von Dr. P. Weselsky.

(Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Hlasiwetz.)

In dem 20. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie S. 283, habe ich eine Methode zur Darstellung von Baryumplatincyanür veröffentlicht, welche darin besteht, daß man in ein Gemisch von 2 Äquivalenten kohlensauren Barytes und 1 Äquivalent Platinchlorür, das im Wasser vertheilt ist, Cyanwasserstoffsäure einleitet.

Unter Entweichen von Kohlensäure wird das Gemenge klar, und nach dem Filtriren und gelinden Eindampfen erhält man prächtige Krystalle der Doppelverbindung.

$$PtCl_2 + 2BaCO_3 + 4HCy = \underbrace{BaCy_2 \quad PtCy_2} + BaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Die Mutterlauge enthält wesentlich nur Chlorbaryum[1]).

Dieses Verfahren läßt sich auch auf die Gemenge der Chloride, Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate und Sulfate anderer Metalle mit kohlensaurem Baryt anwenden.

Ich habe auf diese Weise die folgenden Verbindungen dargestellt:

$BaCy_2$ $2AgCy$
$BaCy_2$ $Zn\ Cy_2$
$BaCy_2$ $Pd\ Cy_2$
$BaCy_2$ $Ni\ Cy_2$
$BaCy_2$ Cu_2Cy_2

Etwas abweichend zusammengesetzt ist das Cadmiumdoppelsalz, für welches die Analysen nur die Formel $2(BaCy_2).\ 3(CdCy_2)$ zulassen.

---

[1]) Zur Darstellung des Baryumplatincyanürs kann auch das Platinchlorid statt Platinchlorür genommen werden, hiedurch wird die lästige Bereitung des letzteren vermieden.

Die Reaction erfolgt mit der größten Leichtigkeit nach folgender Gleichung

$$PtCl_4 + 3BaCO_3 + 4HCy = \underbrace{BaCy_2 \cdot PtCy_2} + 2BaCl_2 + 2H_2O + 3CO_2 + O.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eine zweite Reihe von Verbindungen ähnlicher Art nimmt ihren Ausgang von dem Baryumkobaltcyanid, welches nach der Formel $Ba_3Co_2Cy_{12}$ zusammengesetzt ist.

Die Derivate dieses Salzes beschreibe ich in der zweiten Hälfte dieser Mittheilung.

Fast alle diese Salze zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit, Schönheit und reine Entwickelung ihrer Krystallformen aus. Sie bilden in dieser Beziehung den Gegenstand einer besonderen krystallographischen Untersuchung, die Herr Prof. Ditscheiner ausgeführt hat und mitzutheilen sich vorbehält.

I.

Doppelcyanüre von der allgemeinen Formel $BaCy_2 . R_2Cy_2$.

1. Baryumsilbercyanür.

Aus kohlensaurem Silberoxyd und kohlensaurem Baryt.

Es ist bei diesem wie bei allen übrigen Salzen gut, den kohlensauren Baryt im Überschusse zu halten. Das Ende der Umsetzung gibt sich durch das Aufhören der Kohlensäure-Entwickelung kund. Das Gefäß mit der Mischung stand während des Einleitens der Blausäure in einem Wasserbade.

Nach beendigter Reaction wird filtrirt, und in gelinder Wärme eingedampft. Bei angemessener Concentration schießt das Salz in warzenförmig vereinigten fast farblosen Krystallen an.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht.

0·627 Grm. Substanz gaben 0·380 Grm. Chlorsilber.
0·736 0·358 Baryumsulfat.

	$BaCy_2 . 2AgCy, H_2O$	Gefunden
Ag_2	45·5	45·7
Ba	28·9	28·6

2. Baryumzinkcyanür.

Aus einem Gemisch von Zinkvitriol und kohlensaurem Baryt mit Blausäure behandelt.

Das Salz bildet farblose, außerordentlich schöne voluminöse Krystalle, die einen Durchmesser von einem halben Zoll erreichen können. Beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich allmählig und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

überziehen sich mit einer pulverigen Schichte von kohlensaurem Baryt.

Sie enthalten 2 Mol. Wasser.

1·6615 Gr. Substanz gaben 0·392 Gr. Zinkoxyd und 1·119 Gr. schwefelsauren Baryt.

	$BaCy_2 . ZnCy_2, 2H_2O$	Gefunden
Ba	40·05	39·6
Zn	19· 0	18·9

3. Baryumpalladiumcyanür.

Cyanpalladium und kohlensaurer Baryt setzt sich bei der angeführten Behandlung leicht in diese Verbindung um.

Rössler, (Zeitschrift für Chemie 1866, S. 283) erhielt dasselbe Doppelsalz durch Zersetzung von Kupferpalladiumcyanür mit Barytwasser.

Es bildet große mit dem Baryumplatincyanür isomorphe schwach grünlich gefärbte Prismen.

1·017 Gr. Substanz gaben 0·1865 Gr. Wasser.

	$BaCy_2 . PdCy_2, 4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	18·02	18·3

4. Baryumnickelcyanür.

Nach meiner Methode entsteht dieses schon mehrfach beschriebene Salz sehr leicht, wenn man dazu Nickelvitriol anwendet. Es gehört mit zu den am schönsten krystallisirten Verbindungen dieser Reihe, und besitzt die Farbe des sauren chromsauren Kalis.

1·056 Gr. Substanz gaben 0·1663 Gr. Wasser.

	$BaCy_2 . NiCy_2, 3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	15.2	15·7

5. Baryumkupfercyanür.

Aus Kupfervitriol und kohlensaurem Baryt wie die vorigen Salze erhalten.

Große farblose, der Zinkverbindung ähnliche Krystalle, die an der Luft liegend, allmälig einen grünen Überzug erhalten. (Aus

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Mutterlauge schießt ein zweites Salz in asbestähnlichen Krystallen an, welches ich seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte.)

1·994 Gr. Substanz gaben 0·5905 Gr. Kupfer, ferner 1·040 Gr. schwefelsauren Baryt.

$BaCy_2 . Cu_2Cy_2, H_2O$		Gefunden
Ba	31·3	30·6
Cu_2	28·9	29·6

6. Baryumcadmiumcyanür.

Auch diese Verbindung entsteht am besten bei Anwendung des Cadmiumsulfates. Sie ist völlig farblos und krystallisirt gut, ist aber das am leichtesten zersetzliche von den genannten Salzen.

Es weicht auch diese Verbindung ihrer Zusammensetzung nach von den übrigen ab.

Die Analysen lassen sich nur mit der Formel $2(BaCy_2).3(CdCy_2)$, $10H_2O$ vereinigen.

1·0287 Gr. Substanz gaben 0·455 Gr. schwefelsauren Baryt und 0·4217 Gr. Schwefelcadmium.

	Berechnet	Gefunden
Cd_3	32·0	31·8
Ba_2	26·0	25·9

II.

Zersetzt man in der angegebenen Weise ein Gemenge von Kobaltvitriol[1]) und kohlensauren Baryt mit Blausäure, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung, aus welcher beim langsamen Verdunsten lichtgelbe Krystalle der Verbindung $Ba_3Co_2Cy_{12}$, $20H_2O$ anschießen.

---

[1]) Er war aus käufllichem sächsischen Kobaltoxyd dargestellt, und nicht frei von etwas Nickelvitriol. Die Methode, ihn in das Doppelcyanid überzuführen, gestattet jedoch eine ganz genaue Trennung von dieser Verunreinigung; das erhaltene Kobaltdoppelcyanid war stets absolut nickelfrei, weil die Nickelverbindung vermöge ihrer Schwerlöslichkeit immer zuerst ausschießt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dieses Kobaltidcyanbaryum ist zuerst von C. Zwenger (Annalen der Chemie, LXII. pag. 169) durch Zersetzung des Kobaltcyankupfers mit Ätzbaryt erhalten worden.

In demselben läßt sich sehr leicht das Baryum durch Metalle sowohl, als auch zusammengesetzte Radicale ersetzen, wenn man seine Lösung mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen behandelt, sofern diese im Wasser löslich sind.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Laugen liefern die neuen Verbindungen, die wo möglich noch leichter und schöner krystallisiren wie die vorigen.

In dieser Weise habe ich dargestellt:

$$Na_6Co_2Cy_{12},$$
$$Am_6Co_2Cy_{12},$$
$$\underbrace{(C_6H_8N)_6}\ Co_2Cy_{12}\ ^{1)}$$
$$\underbrace{(C_7H_{10}N)_6}\ Co_2Cy_{12}$$

Die Strontiumverbindung $Sr_3Co_2Cy_{12}$ war durch Neutralisation der aus der Baryumverbindung mit Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffsäure mit kohlensaurem Strontian erhalten.

In Betreff der analytischen Methode bemerke ich, daß der Wassergehalt der Salze durch Erhitzen der Substanz in einem Luftstrome, Auffangen (in einer Chlorcalciumröhre) und directes Wägen des Wassers bestimmt wurde.

Zur Bestimmung des Kobaltes wurden in einigen Fällen die Salze mit Schwefelsäure zersetzt und das Kobalt als Sulfat gewogen.

Meistens jedoch geschah die Wägung des Kobaltoxyduloxydes, nachdem zuerst das Kobalt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt worden war; beim Abtreiben dieses Niederschlages in der Hitze bleibt bekanntlich Kobaltoxydoxydul.

Die Salze mit flüchtigen Basen analysirt man am besten so, daß man gewogene Mengen in einem Luftstrome durch Glühen zerstört,

---

1) $C_6H_8N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N$ Phenylammonium

$C_7H_{10}N = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_3\end{matrix}\right\}N$ Toluylammonium

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

den Rest der Kohle mit Sauerstoff abbrennt, und zuletzt das Kobaltoxyduloxyd mit Wasserstoff reducirt und als Metall wiegt.

7. Natriumkobaltcyanid.

Zwenger, der auch dieses Salz schon untersucht und aus kohlensaurem Natron und Kobaltidcyanwasserstoffsäure dargestellt hat, erhielt es in langen farblosen durchsichtigen Nadeln.

Mein Präparat bestand aus sehr großen voluminösen Krystallen, von mehr als einen halben Zoll Durchmesser. Der Krystallwassergehalt war derselbe, wie bei dem Salze von Zwenger.

1·095 Gr. Substanz gaben 0·2795 Gr. Kobaltoxyduloxyd und 0·1287 Gr. Wasser.

	$Na_6Co_2Cy_{12}, 4H_2O$	Gefunden
Co_2	18·4	18·54
H_2O	11·2	11·7

8. Ammoniumkobaltcyanid.

Von Zwenger durch Neutralisation der Kobaltidblausäure mit Ammoniak erhalten. Er beschreibt es als farblose geschobene Tafeln.

Die von mir untersuchte Verbindung hatte, wie auch alle übrigen von analoger Zusammensetzung, stets einen Stich ins Gelbe. Im Übrigen waren die Krystalle groß und rein entwickelt.

0·7575 Gr. Substanz gaben 0·166 Gr. Kobalt.

	$Am_6Co_2Cy_{12}$	Gefunden
Co_2	21·83	21·91

9. Phenylammoniumkobaltcyanid.

Die Krystalle dieser Verbindung sind von außerordentlicher Schönheit und können 3—4 Zoll Durchmesser erreichen.

Sie sind selten ganz farblos, und haben das Aussehen eines mehr oder minder gefärbten Rauchtopases.

1·0565 Gr. Substanz gaben 0·1715 Gr. Kobaltoxyduloxyd.

	$(C_6H_8N)_6Co_2Cy_{12}$	Gefunden
Co_2	11·87	11·89

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

10. Toluylammoniumkobaltcyanid.

Salpeterähnliche, fast farblose Krystalle, die 4 Mol. Wasser enthalten, während die entsprechende Phenolverbindung wasserfrei krystallisirt.

1·4879 Gr. Substanz gaben 0·1524 Gr. Kobalt.

0·3258 Gr. Substanz gaben bis 100° C. erhitzt 0·021 Gr. Wasser ab, d. i. 6·4 Procente; ferner durch Verbrennung noch 0·1535 Gr. und 0·662 Gr. Kohlensäure.

$(C_7H_{10}N)_6Co_2Cy_{12}, 4H_2O$		Gefunden
C_{54}	56·3	55·7
H_{60}	5·2	5·3
Co_2	10·2	10·3
$4H_2O$	6·3	6·4

Die Ammonium- und Phenylammoniumverbindungen eignen sich vortrefflich zu einer Bestimmung des Kobaltäquivalentes. Man hat nämlich nur nöthig, die bei 100° C. getrocknete Substanz in einem Platinschiffchen zuerst im Luftstrome, dann in einem Sauerstoff und zuletzt in einem Wasserstoffstrome zu glühen, wonach chemisch reines Kobalt zurückbleibt.

Ich erhielt folgende übereinstimmende Zahlen.

Angewendetes Phenylammoniumkobaltcyanid	Gefundenes Kobalt	Berechnetes Äquivalent
I. 0·8529 Grm.	0·1010 Grm.	$\frac{58·83}{2} = 29·44$
II. 0·6112	0·0723	$\frac{58·76}{2} = 29·38$
III. 0·714	0·0850	$\frac{59·18}{2} = 29·59$
IV. 0·942	0·1120	$\frac{59·09}{2} = 29·54$
Angewendetes Ammoniumkobaltcyanid		
I. 0·7575 Grm.	0·166 Grm.	$\frac{58·93}{2} = 29·46$
II. 0·5143	0·113	$\frac{59·1}{2} = 29·55$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 29·48 als Äquivalent des Kobalts.

C. Winkler[1]) berechnet das Äquivalent des Kobalts aus der Menge Gold, welches dasselbe aus einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium zu reduciren vermag.

Er findet auf diesem Wege im Mittel aus fünf Bestimmungen die Zahl 29·496.

In einem ebenso angestellten Versuch fand ich, daß 0·559 Gr. Kobalt 1·241 Gr. metallisches Gold lieferte. Hieraus folgt die Zahl 29·42.

11. Strontiumkobaltcyanid.

Entspricht genau der Baryumverbindung, ist im Wasser sehr löslich und bildet außerordentlich große, solide Krystalle.

0·8698 Gr. Salz gaben 0·2936 Gr. Wasser, ferner 0·1695 Gr. Kobaltoxyduloxyd und 0·4637 Gr. Strontiumsulfat.

$Sr_3Co_2Cy_{12},20H_2O$		Gefunden
Sr_3	25·04	25·5
Co_2	11·2	11·7
$20H_2O$	34·1	33·7

III.

Außer den so eben beschriebenen, habe ich noch eine zweite Reihe von Kobaltidcyanverbindungen dargestellt und untersucht, welche sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

$$(Na_2Am_4)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Ca_2Am_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Ca_2K_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Sr_2Am_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Sr_2K_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Ba_2Am_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Ba_2K_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$(Ba_2Li_2)\ Co_2Cy_{12},$$
$$[(C_7H_{10}N)_4(C_6H_8N)_2]Co_2Cy_{12}.$$

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 6. Jahrgang 1867, S. 18.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Verfahren, diese Verbindungen, welche drei Metalle, oder diese ersetzende Radicale enthalten, darzustellen, bestand im Allgemeinen darin, daß man gemischte Lösungen jener Doppelcyanide mit einander krystallisiren ließ, deren einzelne Metalle man mit einander in einer Verbindung vereinigen wollte. Immer wurde hierbei von der Baryumkobaltverbindung ausgegangen, weil sich aus dieser das Baryum so leicht durch schwefelsaure Salze anderer Metalle auswechseln läßt; so z. B. erhält man das Baryumammoniumkobaltcyanid, wenn man eine Lösung des Baryumkobaltcyanides in zwei Hälften theilt, die eine Hälfte mit schwefelsaurem Ammon versetzt und zur zweiten Hälfte hinzufügt. Beim Verdunsten krystallisirt nun entweder sofort die neue Tripelverbindung, wenn sie schwerer löslich ist als die beiden constituirenden Doppelverbindungen, oder aber sie bleibt in den Mutterlaugen, wenn sie leicht löslich ist, und die ersten Krystallisationen bestehen aus wechselnden Mengen der sie vereinigenden Cyanide.

Galt es Strontium oder Calciumkobaltcyanid mit Kalium oder Ammoniumkobaltcyanid zu verbinden, so wurde die Lösung des Baryumkobaltcyanides wieder in zwei Hälften getheilt, aus der einen durch Fällung mit Schwefelsäure, Wasserstoffkobaltcyanid (Kobaltidcyanwasserstoffsäure) erzeugt und diese mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Strontian neutralisirt. Die andere Hälfte der Baryumkobaltidcyan-Lösung wurde mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak behandelt, und die erhaltene Lösung des Kalium oder Ammoniumkobaltcyanides mit der des Calcium oder Strontiumkobaltcyanides vereiniget; auch hier fand sich nun die neue Verbindung entweder als die zuerst anschießende oder in den Mutterlaugen verbleibende, während gewisse Antheile der einzelnen Doppelcyanüre zuerst herauskrystallisirten.

Auch diese Verbindungen sämmtlich sind von der größten Krystallisationsfähigkeit und bieten viel krystallographisches Interesse.

Sie bilden außerordentlich leicht schön und groß entwickelte Individuen, die sich bei einiger Sorgfalt zu wahren Prachtexemplaren züchten lassen, wie etwa die Alaune.

Sie sind sämmtlich schwach-gelblich gefärbt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

12. Natriumammoniumkobaltcyanid.

Die Verbindung eine der schwer löslichsten dieser Reihe krystallisirt bald, wenn man eine, wie oben angegeben, dargestellte Natriumkobaltidcyanverbindung mit einer auf demselben Wege erhaltenen Ammoniumkobaltcyanidlösung mischt, und etwas abdampft. Aus den Mutterlaugen schießen noch geringe Mengen der einzelnen zur Bereitung dienenden Salze an. Das neue Salz ist wasserfrei.

0·8665 Gr. Substanz gaben 0·4685 Gr. Kobaltsulfat und 0·2235 Gr. Natriumsulfat.

	$(Am_4Na_2)Co_2Cy_{12}$	Gefunden
Na_2	8·46	8·3
Co_2	20·47	20·5

Kaliumkobaltidcyanid und Ammoniumkobaltcyanid sind isomorph und krystallisiren in wechselnden Verhältnissen mit einander.

13. Calciumammoniumkobaltcyanid.

Aus einer gemischten Lösung von Calciumkobaltcyanid und Ammoniumkobaltcyanid schießt die Verbindung zuerst an.

1·3843 Gr. gaben 0·6355 Gr. Kobaltsulfat und 0·0233 Gr. Calciumoxyd.

	$(Ca_2Am_2)Co_2Cy_{12}, 20H_2O$	Gefunden
Ca_2	12·01	11·9
Co_2	17·1	17·5

14. Calciumkaliumkobaltcyanid.

Aus dem Gemisch der Lösungen von Kaliumkobaltcyanid und Calciumkobaltcyanid krystallisiren zuerst eine gewisse Menge der Kaliumverbindung. Die Mutterlaugen enthalten Calciumkaliumkobaltcyanid, welches in prachtvollen Krystallen daraus anschießt.

1·00 Gr. Substanz gab 0·1545 Gr. Wasser, ferner 0·1605 Gr. Calciumoxyd, dann 0·2575 Gr. schwefelsaures Kalium und 0·2325 Gr. Kobaltoxyduloxyd.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$(Ca_2K_2)Co_2Cy_{12}, 18H_2O$		Gefunden
K_2	11·2	11·5
Ca_2	11·5	11·4
Co_2	16·9	17·0
$18H_2O$	15·5	15·4

15. Strontiumammoniumkobaltcyanid.

Von der Bildung und der Art des Krystallisirens gilt dasselbe wie vom Calcium-Ammoniumkobaltcyanid.

1·2272 Gr. Substanz gaben 0·196 Gr. Wasser, ferner 0·2585 Gr Kobaltoxyduloxyd und 0·5845 Strontiumsulfat.

$(Sr_2Am_2)Co_2Cy_{12}, 20H_4O$		Gefunden
Sr_2	15·5	15·4
Co_2	23·1	22·7
$20H_2O$	15·7	15·8

16. Strontiumkaliumkobaltcyanid.

Wie bei der Darstellung des Calciumkaliumkobaltcyanides krystallisirt aus der gemischten Lösung der beiden Doppelcyanüre zuerst eine gewisse Menge Kaliumkobaltcyanid und hierauf erst die gesuchte Verbindung.

1·0805 Gr. Substanz gaben 0·1410 Gr. Wasser.
1·0285 0·2090 Kobaltoxyduloxyd.

$(Sr_2K_2)Co_2Cy_{12}, 18H_2O$		Gefunden
Co_2	14·9	15·0
$18H_2O$	13·5	13·4

17. Baryumammoniumkobaltcyanid.

Dieses Salz krystallisirt aus der gemischten Lösung zuerst. Die Krystalle sind von ausgesuchter Schönheit.

1·1791 Gr. Substanz gaben 0·1756 Gr. Wasser und 0·2092 Gr. Kobaltoxyduloxyd, ferner 0·617 Baryumsulfat.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$(Ba_2Am_2)Co_2Cy_{12}, 22H_2O$		Gefunden
Ba_2	31·4	30·6
Co_2	13·5	13·2
$22H_2O$	15·1	15·4

18. Baryumkaliumkobaltcyanid.

Der größte Theil dieser Verbindung bleibt in der Mutterlauge, wenn man eine Lösung von Baryumkobaltcyanid und Kaliumkobaltcyanid zusammenkrystallisiren läßt.

Sie steht an Schönheit der vorigen kaum nach.

1·204 Gr. Substanz gaben 0·189 Gr. Wasser, dann 0·2037 Gr. Kobaltoxyduloxyd und 0·6162 Gr. Baryumsulfat, und 0·226 Gr. Kaliumsulfat

$(Ba_2K_2)Co_2Cy_{12}, 22H_2O$		Gefunden
Ba_2	29·8	29·9
K_2	8·5	8·4
Co_2	12·8	12·3
$22H_2O$	14·4	15·6

19. Baryumlithiumkobaltcyanid.

Diese sehr wasserreiche Verbindung ist die löslichste der Reihe und krystallisirt erst bei sehr langem Stehen aus der Mutterlauge.

1·308 Gr. Substanz gaben 0·2273 Gr. Kobaltoxyduloxyd und 0·670 Baryumsulfat;

0·8225 Gr. Substanz gaben 0·1713 Gr. Wasser.

$(Ba_2Li_2)Co_2Cy_{12}, 30H_2O$		Gefunden
Ba_2	30·5	30·0
Co_2	13·1	12·7
$30H_2O$	20·0	20·8

20. Toluylphenylammoniumkobaltcyanid.

Baryumkobaltcyanid wurde im Wasser gelöst, und die Hälfte der Lösung mit schwefelsaurem Anilin, die andere Hälfte mit schwefelsaurem Toluidin zersetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeiten gaben vermischt und eingedunstet, große zu Drusen verwachsene beryllartig gefärbte leicht verwitternde Krystalle.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

1·005 Gr. Substanz gaben 0·1065 Gr. Kobalt;
0·2895 Gr. Substanz gaben bis 100° C. erhitzt 0·0125 Gr. Wasser; ferner durch Verbrennung noch weitere 0·1322 Gr. und 0·568 Gr. Kohlensäure.

$[(C_7H_{10}N)_4(C_6H_8N)_2]Co_2Cy_{12}, 3H_2O$		Gefunden
C_{52}	53·1	53·4
H_{56}	5·1	5·0
Co_2	10·0	10·5
$3H_2O$	4·5	4·3

IV.

Als ich die Verhältnisse des Baryumkobaltcyanides näher untersuchte, bin ich auf zwei Verbindungen aufmerksam geworden, die dasselbe mit Barythydrat und mit Chlorbaryum zu bilden im Stande ist, und denen gleichfalls diese große Krystallisationsfähigkeit inne wohnt, wie den bisher beschriebenen Salzen.

Eine ganz analoge Verbindung ferner liefert das Phenylammoniumkobaltcyanid, welches die Fähigkeit hat, sich mit weiteren zwei Molecülen Phenylammoniumoxydhydrat zu vereinigen.

Es ergeben sich darnach folgende Formeln:

$$Ba_3Co_2Cy_{12} . BaH_2O_2$$
$$Ba_3Co_2Cy_{12} . BaCl_2$$
$$(C_6H_8N)_6Co_2Cy_{12} . 2(C_6H_9NO)$$

21. Baryumkobaltcyanid-Barythydrat.

Überläßt man eine mit einer klaren Lösung von Ätzbaryt im Überschusse versetzte Lösung von Baryumkobaltcyanid dem Verdunsten unter der Luftpumpe, so bilden sich große schwach-gelblich gefärbte Krystalle dieses Salzes.

Dasselbe ist ziemlich unbeständig, und kann nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und durch directe Behandlung mit kohlensaurem Gas scheidet sich die eine der ursprünglichen Verbindungen, das Baryumkobaltcyanid rein ab.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung des Kobaltes und des Baryum führten zu der nachstehenden Formel, die einen Wassergehalt von 17 Mol. ausweist.

2·412 Gr. Substanz gaben 1·7045 Gr. Baryumsulfat.

1·296 Gr. Substanz gaben 0·155 Gr. Kobaltoxyduloxyd und 0·924 Gr. Baryumsulfat.

1·907 Gr. Substanz gaben 0·4554 Gr. Wasser.

$Ba_3Co_2Cy_{12}.BaH_2O_2, 17H_2O$		Gefunden
Ba_4	42·0	41·9
Co_2	9·0	8·8
$18H_2O$	24·8	24·0

22. Baryumkobaltcyanid-Chlorbaryum.

Das bloße Krystallisirenlassen einer gemischten Lösung von Baryumkobaltcyanid genügt, um diese Verbindung zu erzeugen, die ziemlich schwer löslich ist, und zuerst anschießt, während der Überschuß des einen oder des anderen der angewandten Salze in der Mutterlauge bleibt.

Die Verbindung ist nicht so unbeständig wie jene mit Barythydrat und läßt sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen; sie bildet meistens Platten oder Tafeln[1]).

1·921 Gr. Substanz gaben 1·338 Gr. schwefelsauren Baryt und 1·4485 Gr. Substanz gaben 0·3115 Gr. Wasser,

2·039 Gr. Substanz gaben 0·4398 Gr. Chlorsilber und 0·230 Gr. Kobaltoxyduloxyd.

$Ba_3Co_2Cy_{12}.BaCl_2, 16H_2O$		Gefunden
Ba_4	40·9	40·8
Co_2	8·8	8·3
Cl_2	5·4	5·3
$16H_2O$	21·5	21·4

---

[1]) Zur Bestimmung des Chlors neben dem Kobaltidcyan, wurde das letztere zuerst mit Kupferacetat entfernt und aus dem Filtrat das erstere mit Silbernitrat gefällt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

23. Phenylammoniumkobaltcyanid-Phenylammoniumoxydhydrat.

Eine Lösung von Phenylammoniumkobaltcyanid ist im Stande beträchtliche Mengen von Anilin aufzunehmen. Sättiget man auf diese Weise die Lösung des ersteren Salzes in der Wärme mit Anilin, läßt sie dann auskühlen, so trübt sie sich milchig und das überschüssig aufgenommene Anilin scheidet sich wieder ab, die klare Flüssigkeit, nunmehr unter die Luftpumpe gebracht, gibt eine schwach gefärbte Krystallisation voluminöser verwachsener Prismen, denen ein schwacher Anilingeruch anhaftet. Auch diese Verbindung ist ziemlich zersetzlich, und schon durch anhaltendes Kochen kann die aufgenommene Anilinmenge wieder ausgetrieben werden.

Die wässerige Lösung derselben theilt mit den Lösungen des früher beschriebenen Phenylammoniumkobaltcyanides, sowie des Toluylammoniumkobaltcyanides die Eigenschaft eine saure Reaction zu besitzen.

1·1845 Gr. Substanz gaben 0·1145 Gr. Kobalt.

0·3334 Gr. Substanz gaben durch Verbrennung 0·1614 Gr. Wasser und 0·7245 Gr. Kohlensäure.

$(C_6H_5N)_6Co_2Cy_{12}.2(C_6H_9NO)$		Gefunden
C_{60}	59·2	59·3
H_{66}	5·4	5·3
Co_2	9·7	9·6

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Weselsky Philipp

Artikel/Article: Über einige Doppelcyanverbindungen. 261-275