

Untersuchung über das Chinolinblau

Autor(en): **Nadler, G. / Merz, V.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Thurgauischen Naturforschenden Gesellschaft**

Band (Jahr): **2 (1858-63)**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-593936>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

UNTERSUCHUNG ÜBER DAS CHINOLINBLAU

von

Dr. G. Nadler und **V. Merz.**

Unter dem Namen Cyanin ist schon seit mehreren Jahren ein blauer Farbstoff im Handel, dessen Bereitung zuerst durch C. G. Williams ¹⁾ bekannt wurde. Er erhielt dasselbe durch Einwirkung von Aetzkaliösung auf Jodamylchinolinammonium, Lepidinammonium und deren Homologen. Der Farbstoff erregte bedeutendes Aufsehen und wurde von Herrn Müller in Basel, wie auch von Mènier in Paris im Grossen dargestellt. — Als die geringe Haltbarkeit des brillanten Farbstoffes erkannt war, übermachte uns (vor circa 1 1/2 Jahren) Herr Fabrikant Müller Cyanin behufs einer chemischen Untersuchung.

Die analytische Prüfung ergab neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff eine wesentliche Menge Jod, und es schien nicht unwahrscheinlich, dass die Zerstörung der Farbe in dem Jodgehalt ihren Grund habe.

Die Ermittlung der Natur und elementaren Zusammensetzung des Cyanin's musste daher unsere nächste Aufgabe sein, um wo möglich an die Stelle des Jod's andere Körper einzuführen.

Es sind uns diese Substitutionen gelungen, ein soliderer Farbstoff war aber nicht zu erhalten.

Inzwischen ist von A. W. Hoffmann ²⁾ eine Abhandlung über den gleichen Gegenstand erschienen. — Hoffmann's Cyanin stammte aus der Menier'schen Fabrik in Paris und war im Wesentlichen ein Jodamyllepidinpräparat, während wir, wie die analytischen Belege zeigen, eine Chinolinverbindung vor uns hatten. ³⁾

¹⁾ G. Williams. Jahresbericht 1860. 735.

²⁾ A. W. Hoffmann. Erlenmeyers Zeitschrift & f. Chem. Pharm. 6. Jahrg. Heft 2. 36.

³⁾ Da Formel und Siedepunkt des Chinolin's selbst verschieden angegeben werden, so beschäftigten wir uns nebenbei mit diesem Gegenstand. Wir trennten die aus Chinolin mittelst Aetkali dargestellten

1074A
126564

Jodcyanin. Da das Jod durch Chlor, Schwefelsäure etc. vertreten werden kann und dabei stets blaue Farbkörper entstehen, so dürfte die Bezeichnung Cyanin zweckmässiger Weise in Jodcyanin umzuwandeln sein.

Das Rohproduct wurde behufs der Reinigung 5 bis 6 Mal aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Die ersten Mutterlaugeen enthielten neben Jodcyanin noch theerartige, unkrystallisirbare Stoffe. Die letzte Mutterlauge enthielt nur reinen Farbstoff und krystallisirte beim langsamen Verdunsten bis auf den letzten Tropfen. — Je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen waren die Krystallisationen verschieden gestaltet. Beim Abdunsten der kalten, alkoholischen Lösungen erhielten wir das Jodcyanin in cantharidengrün glänzenden Prismen; beim Erkalten nicht zu concentrirter heisser Lösungen in gleichfarbigen Stengeln und Schuppen; dagegen

rohen Basen durch fractionirte Destillation, und analysirten das bei 239 bis 240° C. übergegangene Product, welches den Haupttheil der ganzen Masse ausmachte. 0,5865 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, 1,795 Grm. Kohlensäure und 0,3047 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich in genügender Uebereinstimmung die Formel: $C_{18} H_7 N$

	Berechnet.		Gefunden.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	83,72	83,47
7 „ Wasserstoff	7	5,43	5,77
1 „ Stickstoff	14	10,85	—
	129	100,00	

Es wurde ausserdem das Platinsalz des Chinolins durch Fällen der salzsauren Lösung dargestellt und der Platingehalt bestimmt. 0,6777 Grm., bei 100° C getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,1982 Grm. Platin = 29,24 Proc. — Die Formel $C_{18} H_7 N. HCl. + PtCl_2$ verlangt 29,42 Proc. Platin. Lufttrocken enthält das Chinolinplatinchlorid ausserdem noch 2 Aeq. Wasser. Gefunden: 5,21; berechnet 5,09 Proc.

Diese Resultate ergeben für Chinolin den Ausdruck $C_{18} H_7 N$, und bestätigen hierin C. G. Williams¹⁾ Angaben.

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 69, 355.

liessen sehr concentrirte und heisse Solutionen meistens messinggelbe bis bronzefarbene Körper fallen.

Die grünen Krystalle sind nach Prof. Kenngott orthorombisch, die gelben anorthisch; und zwar bilden erstere meistens oblonge Tafeln mit zugeschärften Rändern, sind zuweilen lang gestreckt, strahlig, bisweilen kurz; letztere sind mehr kurz prismatisch, wobei die Flächen $l \infty P$, $r \infty P$, $\infty P \infty$ und $0 P$ besonders hervortreten.

In Aether und kaltem Wasser ist das Jodcyanin fast unlöslich, etwas leichter löst es sich in heissem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol. Die kalte alkoholische Lösung ist zwar dunkelblau, enthält aber kaum ein Proc. des Farbstoffs.

Ueber Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° C. verliert das Jodcyanin Wasser; im ersten Fall zerfällt es, im zweiten schmilzt es zu einer bronzefarbenen, lebhaft glänzenden Masse, die, langsam erkaltet, strahlig krystallinisch erstarrt.

Auf $110 - 120^{\circ}$ C. erhitztes Jodcyanin nahm nach 1 bis 2 Stunden nicht mehr am Gewichte ab, und wurde nun der Analyse unterworfen.

I. 0,4476 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom unter Vorlegung von 6 Zoll Kupfer 1,0423 Grm. Kohlensäure und 0,2742 Grm. Wasser.

II. 0,5297 Grm. gaben 1,2418 Grm. Kohlensäure und 0,3196 Grm. Wasser.

I. 0,4898 Grm. liessen in alcoholisch salpetersaurer Lösung auf Zusatz von Silbersolution alles Jod fahren und gaben 0,2163 Grm. Jodsilber.

II. 0,5857 Grm. gaben nach demselben Verfahren 0,2580 Grm. Jodsilber.

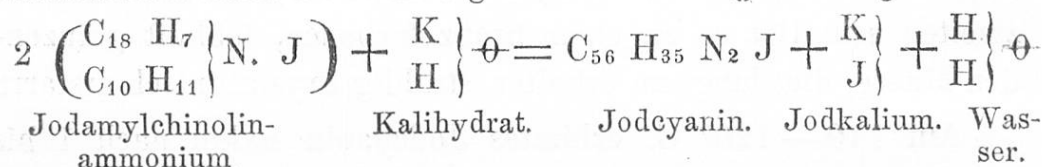
Zur Stickstoffbestimmung wurde das Jodcyanin mit Natronkalk verbrannt; die sich entwickelnden Basen in Salzsäure aufgefangen und die Lösung zur vollständigen Trockne verdampft. Im Rückstande wurde das Chlor bestimmt und demgemäss der Stickstoffgehalt berechnet.

0,4821 Grm. Jodecyanin gaben 0,2556 Grm. Chlorsilber.
Aus diesen Werthen ergibt sich die Formel: $C_{56} H_{35} N_2 J$.

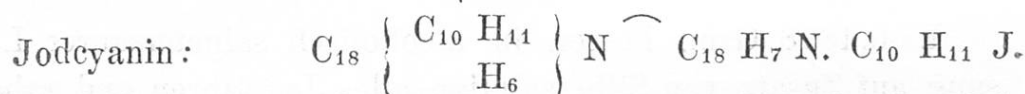
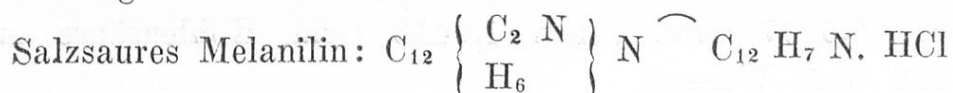
	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	Mittel.
56 Aeq. Kohlenstoff	336	63,88	63,51	63,94	63,73
35 „ Wasserstoff	35	6,65	6,80	6,70	6,75
2 „ Stickstoff	28	5,32	5,17	—	5,17
1 „ Jod	127	24,15	23,87	23,81	23,84
	526	100,00	99,36		99,49

Die grünen Krystalle enthalten ausserdem noch 3, die gelben 2 Aeq. Wasser. — Gefunden wurden 4,66, 4,54 statt 4,88; und 3,14 statt 3,31 Proc. Wasser.

Die Entstehungsweise des Jodecyanins aus Jodamylchinolinammonium lässt sich in folgender Gleichung wiedergeben:



Es wird also dem Jodamylchinolinammonium durch das Kali die Hälfte des Jod's entzogen, und es scheint sich hierbei eine dem salzsauren Melanilin analoge Verbindung zu bilden, wie sich dies bei der Zusammenstellung der rationellen Formeln ergibt:



Von überschüssiger Salzsäure wird das Jodecyanin zur klaren Flüssigkeit gelöst, welche über Aetzkalk verdunstet, farblose Schüppchen absetzt, welche letztere auch beim Abdampfen im Wasserbade erhalten werden können. Unter dem Exsiccator zerfielen die Schüppchen zu einem undeutlich krystallinischen, gelben, schliesslich grüngelb werdenden Pulver, dessen Gewicht vollkommen constant blieb.

0,2959 Grm. gaben 0,256 Grm. Chlor- und Jodsilber. —

0,1456 Grm. des Gemenges im Chlorstrom geglüht, verloren 0,0261 Grm. Der Silberniederschlag besteht demzufolge aus 0,1178 Grm. Jod- und 0,1382 Grm. Chlorsilber, und die Substanz enthält auf 21,52 Proc. Jod 11,88 Proc. Salzsäure.

Die Formel: $C_{56} H_{35} N_2 J \cdot 2 HCl$ verlangt 21,20 Proc. Jod und 12,19 Proc. Salzsäure.

Beim Erhitzen auf 90 bis 100° C. entweicht allmählig die Hälfte der Salzsäure. Der Körper wird bronzefarben, löst sich ziemlich schwer im Wasser, leicht dagegen mit schön blauer Farbe im Weingeist.

Beim Erhitzen auf 100° tritt eine schon tiefer eingreifende Zersetzung ein, indem selbst in heissem Weingeist schwerlösliche schwarze Flocken entstehen.

0,2834 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,1863 Grm. Chlor- und Jodsilber.

0,164 Grm. hievon verloren im Chlorstrom 0,0372 Grm., woraus sich 0,1085 Grm. Jodsilber und 0,0778 Grm. Chlorsilber berechnen.

Diese Werthe entsprechen 20,69 Proc. Jod und 6,98 Proc. Salzsäure. Sie führen in annähernder Uebereinstimmung zu der Formel: $C_{56} H_{35} N_2 J \cdot HCl$, welche 22,58 Proc. Jod und 6,49 Proc. Salzsäure verlangt.

Das Jod des Jodcyanins kann auf folgende Weise leicht durch andere Stoffe vertreten werden:

- 1) Durch Einwirkung alkoholischer Lösungen der Verbindung auf entsprechende Silbersalze.
- 2) Durch Einwirkung der angesäuerten Lösungen von Sulfatcyanin (siehe Sulfatcyanin) auf entsprechende Barytsalze, und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak.

Das letztere Verfahren wird in der Regel das bequemste sein, da bei der Benutzung von Silberoxydsalzen tiefer eingreifende Zersetzungen oft einen Theil der Substanz zerstören.

Nitratcyanin. Dieses Product erhielten wir sowohl aus dem Jodcyanin als auch aus dem Sulfatcyanin.

Es wurde das Jodcyanin in weingeistige, schwach salpetersaure Lösung mit Silbersolution versetzt, vom Jodsilber abfiltrirt, überschüssiges Silbersalz durch verdünnte Salzsäure entfernt, abermals filtrirt und mit Ammoniak übersättigt, wobei die Flüssigkeit eine tief blaue Farbe annahm. Nach Abdestillation des Alkohols hinterblieb das rohe Nitratcyanin als ein geschmolzenes, bronzefarbenes Harz, welches beim Erkalten zur strahlig krystallinischen, theilweise grün schillernden Masse erstarrte.

Aus Sulfatcyanin ist derselbe Körper noch schneller darstellbar, indem das Sulfat in heissem essigsaurem Wasser gelöst, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt präcipitirt, und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt wird, wobei grün scheinendes, körnig massiges Nitratcyanin zu Boden fällt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Rohprodukte aus stark verdünntem heissem Weingeist (1 Theil Alkohol und 5 Theile Wasser) erhielten wir ein vollkommen reines und schönes Präparat.

Das Nitratcyanin bildet orthorhombische, gelb bis bronzefarbene, lebhaft glänzende Nadeln und Prismen, zuweilen mit Uebergängen in's Tafelförmige. Häufige Combinationen sind ∞P , ∞P , $\infty P \bar{\infty}$, $\infty P \bar{\infty}$, $P \bar{\infty}$, $P' \bar{\infty}$.

In Aether und in kaltem Wasser ist das Nitratcyanin nur wenig löslich, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, besonders in heissem.

Auf 100° C. erhitzt, schmolzen die Krystalle unter Abgabe von Krystallwasser zu einem bronzefarbenen, glänzenden Harze. Beim Erhitzen im Glasrohr fand eine schwache Verpuffung statt, wobei Amyl- und Chinolingeruch auftrat.

Zur Analyse wurde das bei 110 — 120° C. geschmolzene Nitratcyanin angewandt.

I. 0,4822 Grm. Substanz aus Jodcyanin bereitet, gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 1,2942 Grm. Kohlensäure und 0,3314 Grm. Wasser.

II. 0,2483 Grm. aus Sulfatcyanin dargestellt lieferten 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,172 Grm. Wasser.

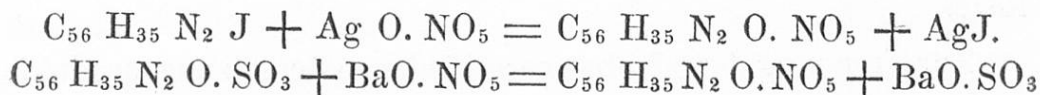
Diese Werthe stimmen mit der Formel: $C_{56} H_{35} N_3 O_6$ überein. Als rationelle Formel erscheint:

$$C_{18} \left\{ \begin{array}{l} C_{10} H_{11} \\ H_6 \end{array} \right\} N \left(C_{18} H_7 N. \begin{array}{l} C_{10} H_{11} \\ NO_4 \end{array} \right) \ominus$$

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II-	Mittel.
56 Aeq. Kohlenstoff	336	72,89	73,19	72,79	72,99
35 „ Wasserstoff	35	7,59	7,64	7,69	7,67
3 „ Stickstoff	42	9,11	—	—	—
6 „ Sauerstoff	48	10,41	—	—	—
	461 100,00				

Krystallisirt enthält das Nitratcyanin ausserdem noch 2 Aeq. Krystallwasser. Gefunden beim Erhitzen auf $120^{\circ} C.$ 4,26, im Vacuum 3,42 Proc. Wasser, während die Formel $C_{56} H_{35} N_3 O_6 + 2 aq.$ 3,76 Proc. verlangt.

Die Entstehung des Nitratcyanins aus dem Jod- und Sulfatcyanin beruht auf einfachen wechselseitigen Zersetzungen, wie folgende Gleichungen zeigen:

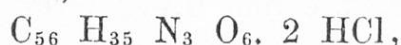


Die intensiv blauen Lösungen des Nitratcyanin's werden auf Zusatz von Säuren entfärbt, durch überschüssiges Alkali aber wieder in ihrer blauen Farbe hergestellt.

Beim Verdunsten der salzsauren Lösung über Aetzkalk schieden sich an einander gruppirte, lange, durchsichtige Nadeln aus, die indessen bei längerem Stehen weiss wurden und zuletzt in ein schwach grünlich gefärbtes, krystallinisches Pulver zerfielen.

Die Verbindung ist dem salzsauren Jodcyanin analog zusammengesetzt.

0,5239 Grm. Substanz gaben 0,2855 Grm. Chlorsilber = 13,86 Proc. Salzsäure; was mit der Formel:



welche 13,67 Proc. Salzsäure verlangt, gut übereinstimmt.

Auf 65° C. erhitzt, verlor die salzsaure Verbindung 0,44 Proc. am Gewicht und wurde leicht blau, intensiv blau bei 90° C., bronzefarben bei 120–130°. Der Gewichtsverlust betrug im zweiten Fall 7,34, im letzten an 13 Proc.

Die bronzefarbene Masse löste sich mit schön blauer Farbe in Weingeist auf und enthielt noch an 9 Proc. Chlor. Es ist demnach bei 120° C. der grösste Theil der Salpetersäure entwichen und Chlor dafür eingetreten. — Aus dem Verluste zu schliessen, ist dagegen der bei 90° C. erhaltene Körper im Wesentlichen folgende Verbindung:



Die blaue, alkoholische Lösung von Nitratcyanin wurde, als wir sie mit Schwefelammonium in ein Glasrohr einschmolzen und im Wasserbade erhitzten, in Zeit von 15 Min. rein gelb, beim Erkalten aber milchig trüb. — Auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess sie einen braunen krystallinischen Rückstand, der sich in Weingeist mit röthlich grüner Farbe löste.

Zur Trennung der offenbar verschiedenen Zersetzungsprodukte versetzten wir die Lösung mit Aether und verdünnten dann mit Wasser bis zur Ausscheidung desselben. — Der tief roth gefärbte Aether wurde von dem verdünnten grünlich gelben Weingeist abpipetirt, worauf wir beide Flüssigkeiten verdunsteten liessen. Der Weingeist hinterliess eine grünliche unkrySTALLINISCHE Masse; der Aether röthlich gelbe, glänzende Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung gereinigt werden konnten.

Die Krystalle sind klinorhombisch und durch Vorherrschen der Flächen ∞P und $(\infty P \infty)$ vorzüglich in prismatischer Richtung entwickelt, wozu noch OP kommt.

In Wasser ist dieser Körper unlöslich, in Aether, Alkohol und Säuren dagegen leicht löslich; wird aber aus der sauren, übrigens ganz klaren Solution auf Zusatz von viel Wasser wieder gefällt.

Die Lösungen färben die Haut braun. Das Pulver des Körpers ist intensiv gelb. — Die salzsaure Lösung wird durch Platinchlorid orangefarben gefällt. Silbersolution fällt die weingeistige Lösung nicht, dagegen scheidet sich beim Verdunsten eine in gelben Nadeln krystallisirende Silberverbindung aus; die Mutterlauge reagirt stark sauer.

Auf 100° C. erhitzt nahm das Schwefelammonium-Zerzeugungsproduct nicht an Gewicht ab. Der Analyse unterworfen, ergab es folgende Werthe:

0,222 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom: 0,5835 Grm. Kohlensäure und 0,1502 Grm. Wasser.

0,2566 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,164 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

0,1598 Grm., mit Salpeter und Soda im Glasrohr verbrannt, lieferten 0,1246 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen lassen sich am besten in der Formel: $C_{56}H_{34}N_2S_3O_3$ wiedergeben.

	Berechnet.	Gefunden.
56 Aep. Kohlenstoff	336 71,49	71,66
34 „ Wasserstoff	34 7,23	7,52
2 „ Stickstoff	28 5,96	6,24
3 „ Schwefel	48 10,21	10,71
3 „ Sauerstoff	24 5,11	3,87
	<hr/> 470 100,00	100,00

Ausserdem bestimmten wir den Chlor- und Platinegehalt des bei 100° C. getrockneten Platinsalzes.

0,2 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0499 Grm. = 22,78 Proc. Platin.

0,1618 Grm., mit kaustischem Kalk verbrannt, lieferten 0,149 Grm. Chlorsilber = 24,95 Proc. Chlor.

Die Formel $C_{56} H_{34} N_2 S_3 O Cl_2 + 2 Pt Cl_2$ beansprucht 22,81 Proc. Platin und 24,64 Proc. Chlor.

Leider gestattete der Mangel an Material keine Controle über die Zusammensetzung dieser interessanten Verbindung.

Chlorcyanin. Wir erhielten es durch Zusatz von Chlorbarium zur essigsauren Lösung des Sulfatcyanins und nachherigem Uebersättigen mit Ammoniak. Der flockige Niederschlag wurde, behufs der Reinigung, aus kleinen Mengen heissen Wassers wiederholt umkrystallisirt und dabei in Blutkuchenform erhalten. Unter dem Mikroskop erscheint die Masse als ein Netz langer, vielfach verwobener und schön blauer Prismen.

Wir bereiteten ferner das Chlorcyanin durch mehrstündige Einwirkung von Chlorsilber auf die warme alkoholische Lösung des Jodcyanins und nachheriges Verdunsten des Filtrats.

Durch freiwilliges Verdunsten weingeistiger Lösungen erhielten wir das Chlorcyanin theils in sehr schön canthariden-grün glänzenden Nadeln, theils auch in weniger lebhaft glänzenden dunkelgrünen, kurzen Prismen und dicken, an den Rändern zugeschärften Tafeln. Es ist indess immer dasselbe Hydrat.

In Alkohol und heissem Wasser ist das Chlorcyanin sehr leicht löslich, weniger in Aether. Kaltes Wasser nimmt nicht unbedeutende Mengen des Farbstoffes auf, lässt ihn aber auf Zusatz von Salzlösungen wieder fallen. Die Lösungen sind prachtvoll blau.

Behufs der Analyse wurde die Chlor-Verbindung bei 110 bis 120° C. getrocknet.

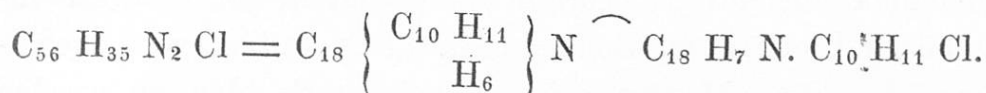
0,2399 Grm. aus Cyaninoxydhydrat, wie weiter zu erwähnen, dargestellt, lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,6770 Grm. Kohlensäure und 0,1750 Grm. Wasser.

0,2424 Grm., aus Sulfatcyanin bereitet, gaben in salpeter-

saurer Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt 0,079 Grm. Chlorsilber = 8,06 Proc. Chlor.

0,2696 Grm., aus Jodcyanin dargestellt, lieferten 0,0874 Grm. Chlorsilber = 8,02 Proc. Chlor.

Diese Werthe führen zu der Formel:



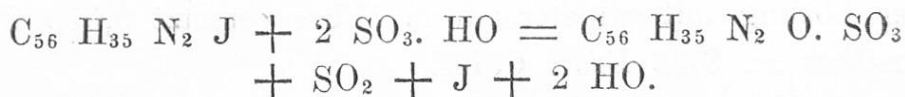
	Berechnet.		Gefunden.
56 Aeq. Kohlenstoff	336	77,38	76,97
35 „ Wasserstoff	35	8,06	8,14
2 „ Stickstoff	28	6,44	—
1 „ Chlor	35,5	8,07	8,06
	434,5	100,00	

Das krystallisirte Chloreyanin enthält 8 Aeq. Wasser. Gefunden: 14,60 und 14,83 Proc.; berechnet 14,22 Proc. Wasser.

Es sei noch erwähnt, dass bei Zusatz von Eisenchlorid zu einer kochenden salzsauren Lösung von Jodcyanin alles Jod ausgetrieben und durch Chlor unter Ausscheidung einer bräunlichen, harzähnlichen Masse ersetzt wird.

Diese Masse reagirt sauer, löst sich allmählig in reinem Wasser, und lässt auf Zusatz von Ammoniak Chloreyanin fallen. Aus diesem bereiteten wir noch mittelst Silbersolution ein Salpetersalz, welches an Krystallform, Farbe und Glanz als das sehr charakteristische Nitratecyanin erkannt wurde.

Sulfatcyanin. Diese Verbindung ist von besonderer Wichtigkeit, indem sie bei Einwirkung auf entsprechende Barytsalze die verschiedensten Substitutionsproducte liefert und die Zersetzungen rasch und glatt verlaufen. Zur Bereitung derselben wird Jodcyanin mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure übergossen, und so lange unter fortwährendem Umrühren im Sandbad erhitzt, als die entweichenden Dämpfe Stärkepapier noch bläuen. Die Zersetzung erfolgt unter Entwicklung von Jod und schwefliger Säure, wie dies folgende Gleichung zeigt:



Die saure Flüssigkeit wird stark mit Wasser verdünnt, von den wenigen und schwarzen Flocken abfiltrirt und nun mit Ammoniak übersättigt, worauf das Sulfat in rothbraunen voluminösen Flocken zu Boden fällt. Das Sulfat wird gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit stark blau zu werden anfängt; es lässt sich dann entweder zur Bereitung anderer Salze benutzen, oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kleinen Mengen siedend heissen Wassers völlig rein erhalten.

Beim Erkalten erstarren die heissen Lösungen, wie diejenigen des Chlorcyanin's, zu einer blutkuchenartigen Masse, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gewebe langer, schön blauer Nadeln erscheint.

Lufttrocken bildet das Sulfatcyanin eine leichte, rothbraune, glänzende Masse, die beim Erhitzen Wasser abgibt, nicht schmilzt, aber bei 120° schon sich allmählig zersetzt.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Sulfats sind annähernd diejenigen des Chlorcyanins; auch wird es, wie jenes, von Salzen aus der wässerigen Lösung gefällt.

0,5768 Grm., bei 100° getrocknet, gaben in salzsaurer Lösung mit Chlorbarium präcipitirt 0,1459 Grm. schwefelsauren Baryt: = 8,69 Proc. Schwefelsäure. — 8,95 Proc. entsprechen der Formel $\text{C}_{56} \text{H}_{35} \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{SO}_3$.

Die lufttrockene Verbindung enthält 8 Aeq. Wasser. Gefunden 13,29; berechnet 13,87 Proc. Wasser.

Oxalatcyanin. Es wurde beim Digeriren von oxalsaurem Baryt mit der essigsauren Lösung des Sulfatcyanins erhalten, im Uebrigen unter Beobachtung desselben Verfahrens, wie bei der Chlor- und Schwefelsäureverbindung.

In Bezug auf Krystallisation, Löslichkeit u. s. w. zeigt das Oxalat ganz ähnliche Verhältnisse, wie das Chlor- und Sulfatcyanin.

Die lufttrockene Verbindung ist cantharidengrün; beim Erhitzen schmilzt sie zu einer bronzefarbenen Masse.

0,220 Grm., bei 110° getrocknet, gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,631 Grm. Kohlensäure und 0,1582 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{56} H_{35} N_2 O. C_2 O_3$ verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.
58 Aeq.	Kohlenstoff	348	78,56	78,23
35 „	Wasserstoff	35	7,90	7,99
2 „	Stickstoff	28	6,32	—
4 „	Sauerstoff	32	7,22	—
		<hr/>		
		443	100,00	

Acetatecyanin und *Boratecyanin*. Wir bereiteten diese Körper durch Wechselersetzung vom Sulfatecyanin mit den entsprechenden Barytsalzen. — Beide Verbindungen werden aus der heissen wässerigen Lösung in Blutkuchenform erhalten; sie verhalten sich überhaupt dem Sulfat und Oxalat sehr ähnlich, sind aber noch löslicher als diese und krystallisiren daher schwierig.

Platinverbindungen. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der verschiedenen Cyaninverbindungen entsteht ein gelblich weisser, mikroskopisch krystallinischer Niederschlag. — Die verschiedenen Fällungen geben immer die gleiche Verbindung, nur bei Präcipitation des Jodecyanins ist der Niederschlag stets etwas jodhaltig.

Das Platinsalz ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird aber bei längerem Aussüssen unter Blaufärbung allmählig zersetzt, wesshalb man das Waschen mit kleinen Mengen von Wasser vornimmt und zur rechten Zeit unterbricht.

Die Formel wurde durch Bestimmung des Platin- und Chlorgehaltes der bei 110° C. getrockneten Verbindung ermittelt.

I. 0,319 des aus Chlorcyanin dargestellten Körpers hinterliessen beim Verbrennen 0,079 Grm. Platin = 24,76 Proc.

0,322 Grm., mit kaustischem Kalk verbrannt, gaben 0,3392 Grm. Chlorsilber = 26,06 Proc. Chlor.

II. 0,2051 Grm. des von Sulfatcyanin bereiteten Platinsalzes gaben 0,0499 Grm. Platin = 24,33 Proc.

0,1985 Grm. lieferten 0,2066 Grm. Chlorsilber = 25,75 Proc. Chlor.

III. 0,5213 Grm. der aus Nitratcyanin erhaltenen Verbindung gaben 0,1276 Grm. Platin = 24,48 Proc.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel $C_{56} H_{35} N_2 Cl. HCl + 2 PtCl_2$, welche 24,34 Proc. Platin und 26,29 Proc. Chlor verlangt.

Die lufttrockene Verbindung ist wasserhaltig; es liessen sich jedoch keine bestimmten Resultate erhalten, indem die Bestimmungen zwischen 3 bis 4 Aeq. Wasser schwankten.

Verhalten des Jodcyanins gegen alkoholische Kalilösung und Silberoxyd. Alkoholische Kalilösung entzieht dem Jodcyanin beim Digeriren im Wasserbad allmähig alles Jod, doch nicht ohne tiefer eingreifende Zersetzung. Das Endproduct besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge brauner und schwarzer Harze, enthält aber daneben noch etwas blauen Farbstoff und in geringer Menge einen in Wasser löslichen, braunrothen Körper.

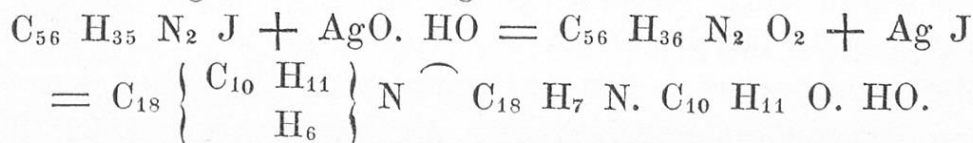
Durch Silberoxyd wird der warmen, weingeistigen Lösung des Jodcyanins in Zeit von einigen Stunden gleichfalls alles Jod entzogen. Die Lösung hatte hiebei ihre Farbe nicht wesentlich verändert; filtrirt und eingedampft hinterliess sie eine bronzefarbene, zähe, unkrystallinische Masse. An der Luft schien sich diese zu verändern, indem die Oberfläche stahlfarben anlief.

Der Körper löste sich etwas in Aether, nicht unbedeutend in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Salzsäure nahm ihn leicht auf, jedoch unter Zurücklassung von brauner harziger Materie. — Reinigungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln blieben fruchtlos.

Um auf einem andern Wege über die Natur der jodfreien Substanz in's Klare zu kommen, neutralisirten wir die salzsaure Lösung mit Ammoniak; es präcipitirten braunrothe Flocken, die sich in heissem Wasser leicht lösten, beim Erkalten der Lösung aber blutkuchenartig coagulirten.

Dieses Verhalten entspricht demjenigen des Chlorcyanins. Die Elementaranalyse (siehe bei Chlorcyanin) des sorgfältig gereinigten Körpers beseitigte jeden Zweifel über dessen Identität mit der Chlorverbindung.

Das Zersetzungsproduct des Jodcyanins durch Silberoxyd, das nicht im reinen Zustand erhalten werden konnte, ist ohne Zweifel die freie Base, ein Ammoniumoxydhydrat, und bildet sich nach folgender Gleichung:



Cyaninoxydhydrat.

Sämmtliche Cyaninverbindungen geben auf Seide ein prachtvolles Blau, welches bei künstlicher Beleuchtung als eben so schönes Lila erscheint. Leider sind jedoch alle diese Farben nur wenig constant; am Tageslicht halten sie sich zwar ziemlich gut, werden aber vom Sonnenlicht in Zeit von wenigen Tagen vollständig gebleicht.