

setzte Alkalien. Neutralisirt man die Lösung nur theilweise durch Alkali, so wird nicht Titansäure, sondern, wie oben angeführt, die gelbe, höhere Oxydationsstufe gefällt. Im Allgemeinen besitzt demnach dieser Körper die Eigenschaften eines Superoxyds, besonders erscheint derselbe in mancher Beziehung dem Cerbioxyde ähnlich.

Um das Verhältniss zwischen Titansäure und Sauerstoff in diesem Oxyde festzustellen, wurde eine unabgewogene Menge der noch feuchten Substanz durch concentrirte Salzsäure zersetzt und das entwickelte Chlor auf bekannte Weise jodometrisch bestimmt; in der nach der Destillation zurückbleibenden, farblosen Lösung wurde die Titansäure durch Ammoniak gefällt. Für die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate wurden auf diese Weise, stets nach mehreren unter einander gut stimmenden Analysen, auf je ein Molekül Titansäure 0.75, 0.61, 0.81, 0.86 Atome Sauerstoff gefunden. Die auf dem Wasserbade getrocknete Substanz ergab nur 0.58 Sauerstoff. Da das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd stets so weit ausgewaschen war, dass im Filtrate eine merkliche Reaktion nicht mehr erhalten wurde, und da man wohl annehmen darf, dass sich ein Theil der Titansäure der Oxydation entzogen, oder dass sich ein Theil der höheren Oxydationsstufe beim Auswaschen wieder zersetzt hat, so dürfte der Formel  $TiO_3$  für diese Oxydationsstufe wohl einige Wahrscheinlichkeit beizulegen sein.

Piccini fand bei der Analyse desselben Körpers nur 4 Theile Sauerstoff auf 100 Theile Titansäure. Diese Differenz mag sowohl in der theilweise verschiedenen Darstellungsart, als auch in der verschiedenen analytischen Methode, deren eingehende Prüfung vom Verfasser noch in Aussicht gestellt ist, ihren Grund haben. Im Uebrigen stimmen die Angaben Piccini's mit meinen Beobachtungen fast völlig überein.

Darmstadt, 29. Oktober 1882.

#### 490. O. Pavel: Ueber Nitrososulfide und Nitrosocyanide.

(Eingegangen am 3. November.)

##### I. Nitrososulfide der ersten Reihe.

Die durch Einwirkung von Eisenvitrol auf ein Gemenge von Schwefelalkali und salpetrigsaurem Salz sich bildenden Nitrososulfide enthalten, wie ich früher nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, und wie von Rosenberg bestätigt wurde<sup>2)</sup>, immer ein Alkalimetall.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1410, 1879.

<sup>2)</sup> ibidem XII, 1715; Rosenberg fand im Kaliumsalz 8.23 pCt. Kalium. Vgl. auch S. 1948.

Ich habe es für nothwendig gehalten, die Salze einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen.

Das Kaliumsalz enthält man aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und Kaliumnitrit oder besser aus Schwefelkalium und salpetrigsaurem Natrium, die Natriumverbindung aus Schwefelnatrium und Natriumnitrit, das Ammoniumsalz aus Schwefelammonium und salpetrigsaurem Natrium.

Ich habe zur Darstellung dieser Salze möglichst reine Materialien verwendet; das benutzte Natriumnitrit, ein Präparat von ausgezeichneter Reinheit verdanke ich der Güte des Hrn. Engelhorn, Direktors der badischen Anilin- und Sodafabrik.

Bei der Darstellung des Kaliumsalzes verfährt man am besten so, dass man zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g salpetrigsaurem Natrium in 400 ccm Wasser die Lösung von 400 ccm aus 44 g Aetzkali dargestellten einfach Schwefelkalium hinzufügt, abermals bis zum beginnenden Kochen erwärmt, und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 159 g Eisenvitriol in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufließen lässt, worauf man die Mischung in's heisse Wasserbad setzt und, indem man möglichst oft schüttelt, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, überhaupt nur so lange erhitzt, bis man an den Wänden des Kolbens einen schmutzig grünen, aus Eisenoxyd, Eisenoxydul und Schwefel bestehenden Niederschlag sich absetzen sieht. Man filtrirt darauf rasch ab, setzt zur erkaltenden Flüssigkeit verdünnte Kalilauge, und lässt das Filtrat 48 Stunden stehen.

Das krystallinisch ausgefallene Salz wird aus auf etwa  $70^{\circ}$  erhitztem Wasser, dem beim Erkalten jedesmal ein wenig Kalilauge zugefügt wird, zweimal umkrystallisirt, nach 48 Stunden gesammelt und vor Licht geschützt über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt; man erhält 30 g reines Salz.

Wendet man eine grössere Menge Schwefelkalium an, so erhält man wenig oder gar kein Nitrososulfid, wohl aber die Doppelsulfide des Schwefeleisens mit Schwefelkalium, das lösliche  $2\text{FeS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  und das unlösliche  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ , welche erst nach sehr langer Zeit mit salpetrigsauren Salzen wieder Nitrososulfide liefern.

Die von mir ausgesprochene Vermuthung, dass das erstere Kaliumsulfoferrat sein könnte, liess sich durch die Analyse der aus dem löslichen Kaliumsulfoferrat durch Chlorcalciumlösung fällbaren, schwer löslichen, grünen, beim Reiben schönen Bronceglanz zeigenden Calciumverbindung als eine irrige nachweisen.

Die Analyse des aus Eisenvitriol, Schwefelkalium und Natriumnitrit dargestellten Kalium- und Eisennitrososulfids ergab folgende Zahlen:

1.0204 g des frisch bereiteten Salzes lieferten 0.5528 g Eisenoxyd entsprechend 37.92 pCt. Eisen, und 0.1502 g Kaliumsulfat entsprechend 6.60 pCt. Kalium;

0.7272 g gaben nach der Oxydation mit Salpetersäure 0.8687 g schwefelsaures Baryum entsprechend 16.42 pCt. Schwefel;

0.6534 g lieferten mit chromsaurem Blei erhitzt 85.96 auf 0° und 760 mm red. Cubikcentimeter Stickstoff entsprechend 16.53 pCt.;

1.6852 g Salz gaben mit Bleichromat im langsamen Kohlendioxidstrome erhitzt 0.0516 g neutral reagirendes, beim Verdunsten im Wasserbade keinen Rückstand hinterlassendes Wasser entsprechend 3.06 pCt.

Aus diesen Daten berechnet sich für das Salz die einfachste Formel:  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
Fe	38.13	37.92 pCt.
S	16.37	16.42 »
N	16.72	16.53 »
K	6.66	6.60 »
H <sub>2</sub> O	3.06	3.06 »

Nach meinen früheren Untersuchungen muss die Formel des Ammoniumsalzes  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3(\text{NH}_4) + \text{H}_2\text{O}$  oder ein vielfaches sein, die des Natriumsalzes  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$  oder ein Multiplum.

Das Ammoniumsalz ist schwerer löslich als das Kaliumsalz, das Rubidiumsalz schwieriger als das Ammoniumsalz und die Cäsiumverbindung, die beständigste dieser Reihe, ist in kaltem Wasser unlöslich; auch in Alkohol und Aether ist sie schwerer löslich.

Die genannten Salze sind, aus Wasser umkrystallisirt, in reiner, keine sauren Dämpfe enthaltenden Luft und diffusum Lichte ausgesetzt, ziemlich beständig; der Alkohol und namentlich der Aether wirken, wie ich dies schon früher beobachtet habe, auf alle Nitrososulfide selbst in der Kälte merklich zersetzend ein.

Das Natrium-, Lithiumsalz und die ebenfalls leicht löslichen Verbindungen des Calciums, Baryums und Magnesiums lassen sich selbst in reiner Luft und gegen Licht geschützt nicht lange unzersetzt erhalten; beständiger ist das schwerer lösliche Blei- und das Thalliumsalz. Das letztere, durch Ausfällung einer Lösung des Natriumsalzes mit Thalliumsulfatlösung leicht zu erhalten, ist in Wasser so schwer löslich, dass man es beim Umkrystallisiren längere Zeit mit auf 100° erhitztem Wasser behandeln muss, wodurch eine theilweise Zersetzung eingeleitet wird, die dann weiter fortschreitet; das aus Wasser umkrystallirte Salz muss deshalb mit kaltem Schwefelkohlenstoff ausgezogen und darauf möglichst rasch aus kaltem Alkohol im Vacuum umkrystallisirt werden.

Die nachstehenden Resultate der Analyse führten zur einfachen Formel:  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Tl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Aus der schwach salzsauren Lösung wurde zunächst das Thallium durch Zink ausgefällt, das metallische Thallium in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und nachdem die freie Säure abgestumpft war, durch Jodkalium das Thallium gefällt.

Im Filtrate vom metallischen Thallium wurde das Eisen durch bernsteinsaures Natrium von Zink getrennt.

0.7025 g des Salzes gaben 0.2980 g Eisenoxyd entsprechend 29.69 pCt. Eisen und 0.2823 g bei  $108^\circ$  getrocknetes Jodkalium, entsprechend 26.33 pCt. Thallium;

0.3938 g lieferten 0.3646 g. Baryumsulfat entsprechend 12.73 pCt. Schwefel;

0.5924 g gaben 62.65 red. Cubikcentimeter Stickstoff entsprechend 13.28 pCt. Stickstoff;

0.5666 g Salz lieferten mit Bleichromat im Kohlendioxydstrome erhitzt 0.0133 g Wasser entsprechend 2.34 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	29.78	29.69 pCt.
S	12.78	12.73 »
N	13.05	13.28 »
Tl	27.10	26.33 »
H <sub>2</sub> O	2.39	2.34 »

Lässt man Eisenvitriol auf ein Gemenge von Natriumsulfocarbonat und salpetrigsaurem Natrium einwirken, so bildet sich, wie ich früher schon nachgewiesen habe, das Natrium-Eisennitrososulfid dieser Reihe und nicht eine Verbindung  $\text{Fe}_4\text{S}(\text{NO})_6 \cdot \text{CS}_2$ , welche O. Löw Eisen-nitrososulfocarbonat genannt hat.

Aehnlich verhält sich das Schlippe'sche Salz. Auch dieses zerfällt mit salpetrigsauren Salzen erhitzt plötzlich und vollständig in fünffach Schwefelantimon und Schwefelnatrium, welches letztere bei Gegenwart von Eisenvitriol die Bildung des Nitrososulfids veranlasst; die von O. Löw angegebene Verbindung  $\text{Fe}_4\text{S}(\text{NO})_6 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_5$  <sup>1)</sup> existirt ebenfalls nicht.

Erhitzt man die Nitrososulfide dieser Reihe z. B. das Natriumeisennitrososulfid bei Zutritt von Luft, so tritt eine heftige Zersetzung unter Rothglut der Masse ein; es entweichen Wasser, Sticcoxyd, Stickstoff, manchmal schweflige Säure, und jedesmal Dämpfe von Amoniumsulfat, im Rückstande bleibt Schwefeleisen, welches sich mitunter in metallisch glänzenden, schwach magnetischen Filtern an die Wände ansetzt, Eisenoxyduloxyd, Eisenoxyd und Natriumsulfat.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1865, 948.

Nimmt man die Zersetzung bei Ausschluss von Luft in einer Kohlendioxydatmosphäre im geschlossenen Rohre vor, dann fehlt das Sublimat von schwefelsaurem Ammonium, was darauf hinweist, dass die bei Zutritt von Luft aus dem Stickoxyd entstehende salpetrige Säure die Ursache der Ammoniakbildung ist.

Wenn sich das Salz in wässriger Lösung spontan zersetzt hat, enthält es nach vollständiger Zersetzung anfangs neben zum Theil krystallinischem Eisenoxyd, neben Schwefeleisen und monoklin sich ausscheidendem Schwefel fast keine Schwefelsäure, erst nach und nach treten Sulfate des Eisens und Natriums in grösserer Menge auf; Ammoniaksalze fehlen natürlich.

Die Wirkung der Säuren auf die Nitrososulfide ist je nach der Temperatur und je nach der Concentration eine verschiedene.

Wenn man eine eiskalte, concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit eiskalter, concentrirter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, fällt, indem gleichzeitig ein Theil des Nitrososulfids vollständig zerstört wird, das in der überschüssigen Säure beständige Eisensalz  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]_2\text{Fe}$  krystallinisch nieder; ich habe dasselbe früher schon beschrieben. Es geht bei seiner ausserordentlich leicht erfolgenden Zersetzung theilweise in die freie Säure über.

Verdünnte Schwefelsäure zu einer verdünnten Lösung des Nitrososulfids bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur in geringem Ueberschusse zugesetzt, fällt die in Wasser unlösliche, amorphe freie Säure  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}$  heraus; gleichzeitig bildet sich, namentlich bei grösserem Ueberschusse von Säure, das Eisensalz, welches in der Flüssigkeit über der freien Säure gelöst bleibt. Die freie Säure, welche sich rein nicht darstellen und unzersetzt nicht aufbewahren lässt — als constantes Zersetzungsprodukt tritt das Eisensalz auf — ist auch in Alkohol und Aether unlöslich, dagegen leicht mit dunkel braunrother Farbe löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in welcher die Salze, auch das Eisensalz, nicht löslich sind. Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien geht sie leicht in die entsprechenden Salze über.

Wird die Lösung des Natriumeisenmitrososulfid mit concentrirter Schwefelsäure stärker erhitzt, dann tritt vollständige Zersetzung ein; Stickoxyd, Stickstoff und Schwefelwasserstoff gehen fort, Schwefel scheidet sich in grosser Menge aus, und der nach dem vorsichtigen Eindampfen zurückbleibende Rückstand besteht aus Ferrisulfat, das in schönen perlmutterglänzenden Schuppen sich absetzt, und aus den Sulfaten des Ammoniums und Natriums.

Eine Lösung von Silbersulfat zersetzt die Nitrososulfide dieser Reihe schon in der Kälte; beim Erwärmen entweichen Stickoxyd und Stickstoff, das Filtrat enthält Eisenvitriol, worin noch Stickoxyd ge-

löst ist, und schwefelsaures Alkali, der Niederschlag Schwefelsilber, Eisenoxyd und metallisches Silber.

Aehnlich wirkt Silberoxyd; Stickoxyd und Stickstoff treten aus, das Filtrat enthält salpetrigsaurer und ein wenig schwefelsaurer Salz, der Niederschlag Schwefelsilber, Eisenoxyd und viel metallisches Silber.

Chlorwasser wandelt bei anhaltendem, gelindem Erwärmen das Eisen und das Stickoxyd des Nitrososulfids nach und nach in salpetersaurer Salz und Chlormetall um, gleichzeitig bildet sich Chlornatrium, etwas schwefelsaurer Natrium, Schwefel scheidet sich aus, und Spuren von Schwefelwasserstoff werden frei.

Bei der Einwirkung von Jod hat man Eisenjodürjodid, Jodnatrium, dem unterjodigsaurer Salz beigemischt ist, und etwas schwefelsaurer Alkali in Lösung, Stickoxyd geht fort, und der Rückstand enthält Eisenoxyd, Schwefeleisen und Schwefel.

Mit Natronkalk liefert das feste Salz beim Erhitzen Ammoniak. Kocht man die Lösung des Nitrososulfids mit concentrirter Schwefelkaliumlösung über freier Flamme auf, so bilden sich anfangs die beiden eingangs erwähnten Doppelsulfide; bald entweicht Ammoniak und dass unlösliche Doppelsulfid  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  ist im Ueberschusse, ja oft allein vorhanden.

Eine ähnliche aber unvollständige Zersetzung erfährt das Salz, wenn man eine Lösung desselben mit concentrirter Kalilauge stark erhitzt. Setzt man, nachdem man die mit Schwefelkalium oder Aetzkali versetzte Lösung verdünnt hat, die Erwärmung im Wasserbade fort, so wird das Nitrososulfid allmählich theilweise zurückgebildet. Ja die Regeneration gelingt oft vollständig, wenn man eine concentrirte Lösung des grünen Doppelsulfids, welche eine hinreichende Menge unzersetzten salpetrigen Salzes enthalten muss, mehrere Wochen stehen lässt. Das Schwefelalkali ist dann verschwunden, und die neutral reagirende Lösung enthält schön krystallisirtes Nitrososulfid.

## II. Nitrososulfide der zweiten Reihe.

Die eben besprochenen Nitrososulfide gehen bekanntlich bei Behandlung im Wasserbade mit verdünnten Laugen in eine neue Klasse von Salzen über, welche ich als Nitrososulfide der zweiten Reihe bezeichnen will. Hierbei entwickelt sich nur beim Ammoniumsalze der ersten Reihe Ammoniak, bei allen übrigen Salzen wird kein Ammoniak frei; dagegen findet die Umwandlung der Nitrososulfide der ersten in die der zweiten Reihe unter Ausscheidung von rothem, krystallinischem Eisenoxyd und unter Entbindung von Stickoxydul statt.

Die Nitrososulfide der zweiten Reihe sind alle, sobald sie von der überschüssigen Lauge befrucht sind, ausserordentlich unbeständig,

sie gehen schon nach kurzer Zeit in die Verbindungen der ersten Reihe über; das Caesiumsalz ist das unbeständigste.

Die Verbindungen lösen sich, mit Ausnahme des Eisensalzes, nicht in Aether, auch nicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Das Eisensalz ist schwerer in Wasser, Alkohol und Aether löslich als das Eisensalz der ersten Reihe, wird auch schwieriger durch kohlen saure Alkalien zersetzt; es geht beim wiederholten Eindampfen seiner Lösung im Wasserbade allmählich neben Bildung von Eisenvitriol in das Eisensalz I über.

Das Thalliumsalz ist ganz unlöslich in Wasser und Alkohol. Das Ammoniumsalz lässt sich nicht durch Einwirkung von Aetzammoniak auf das Ammoniaksalz der ersten Reihe darstellen, auch nicht durch Lösen der freien Säure in Ammoniak, wohl aber durch Auflösen der freien Säure in kaltem Schwefelammonium; es wandelt sich sehr rasch, beim Erwärmen sofort, unter Ausscheidung von Schwefel in das Ammoniumsalz I um.

Die Analyse des Kaliumsalzes, welches ich nochmals untersucht habe, bietet Schwierigkeiten, einmal in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Salzes, andererseits in Folge des Umstandes, dass es beim Trocknen Krystallwasser verliert. 0.6358 g des im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure bei Abschluss von Licht getrockneten Salzes, welches in Wasser klar, in Aether vollständig unlöslich war, gaben mit chromsaurem Blei im langsamen Kohlendioxydstrome erhitzt 0.0734 g Wasser entsprechend 11.54 pCt.

0.9189 g dieses 11.54 pCt. Wasser enthaltenden Salzes lieferten 0.3431 g Eisenoxyd, 1.0659 g desselben Salzes gaben nach der Digestion mit Eisenpulver und Kalilauge 2.2734 g Platinsalmiak.

0.9741 g eines über Kalk und Chlorcalcium im dunklen, luft-erfüllten Raume getrockneten, fast unzersetzt gebliebenen Salzes gaben 0.152 g Wasser entsprechend 15.57 pCt.

1.4903 g dieses 15.57 pCt. Wasser euthaltenden Salzes gaben 0.499 g Chlorkalium, 0.8021 g desselben Salzes lieferten nach der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Soda 0.8296 g schwefelsaures Baryum.

1.3583 g eines in gleicher Weise über Chlorcalcium unvollständig getrockneten Salzes gaben 0.2398 g Wasser entsprechend 17.67 pCt., 0.7782 g eines über Chlorcalcium 4 Tage aufbewahrten, schon merklich zersetzten Salzes gaben 0.1185 g Wasser entsprechend 15.22 pCt.

Aus den drei für Wasser gefundenen Procentzahlen 15.57, 17.67 und 15.22 ergaben sich im Mittel 16.15 pCt. Wasser, welche Zahl

höchst wahrscheinlich den richtigen Wassergehalt des Salzes angiebt, denn die Verbindung verliert auf 100° im Wasserstoffstrome erhitzt ebenfalls 16 pCt. Wasser.

Reducirt man nun die zu den Bestimmungen von Eisen und Kalium, Stickstoff und Schwefel angewendeten Mengen auf diesen als richtig angenommenen Wassergehalt, so erhält man Procentzahlen, aus denen sich die einfachste Formel  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK} + 2\text{H}_2\text{O}$  ableitet.

	Berechnet aus dieser Zusammensetzung	Gefunden
Fe . . .	25.10	24.99 pCt.
S . . .	14.36	14.22 »
N . . .	12.57	12.66 »
K . . .	17.53	17.55 »
H <sub>2</sub> O . .	16.12	16.15 »

Das Natriumsalz muss nach den früheren Analysen in seinem Formelgewichte die doppelte Anzahl von Wassermolekeln enthalten.

Von besonderem Interesse ist die Aethylverbindung dieser Reihe, weil sie den sicheren, sonst nicht zu erbringenden Beweis liefert dafür, dass das zweite neben dem Eisen in den Nitrososulfiden vorhandene positive Element an Schwefel gebunden ist.

Man erhält sie leicht, indem man die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes mit einem bedeutenden Ueberschusse von Jodmethyl versetzt, und rasch im Wasserbade abdestillirt; dabei zersetzt sich ein grosser Theil des Nitrososulfids.

Man wäscht den Rückstand zuerst mit Wasser, welches Jodkalium, unterjodigsaurer Kalium und Verbindungen des Schwefeläthyls aufnimmt, dann mit wässrigem Alkohol, welches Schwefeläthyl und einige seiner Verbindungen fortschafft und krystallisirt den hauptsächlich aus Eisenoxyd und Aethylsalz II bestehenden Rückstand wiederholt aus Benzol um.

Die Verbindung krystallisirt in ausnehmend schönen, glänzenden, schwarzen, monoklinen Krystallen. Hr. Dr. Teune hatte die Güte die Krystalle zu messen und berichtet folgendes:

Die mir zur goniometrischen und optischen Untersuchung übergebenen Krystalle gehören dem klinorhombischen System an.

$$oP : \infty P = 71^\circ 11\frac{1}{2}'$$

$$001 : \bar{1}10$$

$$\infty P : \infty P_\infty = 119^\circ 39\frac{1}{2}'$$

$$110 : 010$$

$$\infty P_\infty : P_\infty = 117^\circ 17'$$

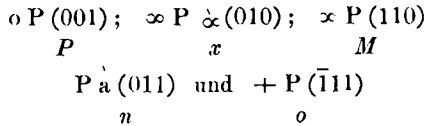
$$010 : 011.$$



$$a : \bar{b} : c = 0.61319 : 1 : 0.55541$$

$$\beta = 68^\circ 13' 20''$$

An Formen wurden beobachtet:



Die ersteren flächenärmeren Individuen besaßen bei vorwaltender basischer und seitlicher Endfläche die Gestalt eines rechtwinklig nach der *a*-Axe gestreckten Prismas mit domatischer Endigung (Fig. 1), während die zweiten Exemplare, welche die gesammten Flächen zur Erscheinung brachten, tafelförmig nach dem basischen Pinakoid gebildet waren (Fig. 2).

Fig. 1.

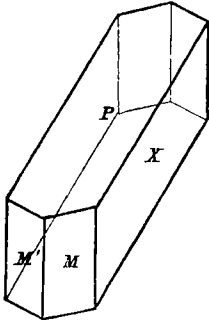
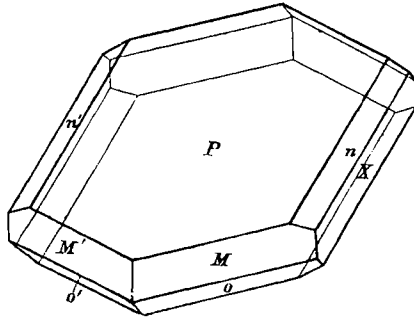


Fig. 2.



Kante	Berechnet	Gemessen
<i>P</i> : <i>M</i>	—	71° 11½'
<i>P</i> : <i>n</i>	152° 43'	152° 48½' (48—49½)
<i>P</i> : <i>x</i>	90°	90° 4½' (3¾—5)
<i>P</i> : <i>o</i>	123° 56' 15"	123° 56' (55—57½)
<i>M</i> : <i>o</i>	127° 15' 15"	127° 32¼' (31—33½)
<i>M</i> : <i>n</i>	—	—
<i>M</i> : <i>x</i>	—	119° 39½'
<i>M</i> : <i>M</i>	120° 41'	120° 39½'
Klinodiag. Hptsch.	—	117° 17'
<i>x</i> : <i>n</i>	—	—
<i>x</i> : <i>o</i>	115° 42' 7"	—
<i>n</i> : <i>n</i>	125° 26'	125° 24' (17½—30½)
<i>n</i> : <i>o</i>	134° 1' 32"	134° 7' (6—7)
<i>o</i> : <i>o</i>	128° 35' 45"	—
Klinodiag. Hptsch.		

Ein einzelner Krystall schien auch eine gesetzmässige Verwachsung zweier tafelförmiger Individuen zu zeigen. Dieselben waren mit dem seitlichen Pinakoid zusammengesetzt und hatten die Basis gemeinsam. Der einzige zu messende Winkel gab das folgende Resultat:

	Berechnet	Gemessen
$M : M$	$142^{\circ} 23'$	$142^{\circ} 36'$ (Zonenverband vorhanden).

Wegen der tief blutrothen Färbung des untersuchten Körpers und der spröden Natur desselben, welche die Herstellung von geeigneten Schläffen unmöglich machte, konnte nur ein merklicher Dichroismus bei Blättchen, welche nach  $\infty P \infty (010)$  tafelförmig ausgebildet waren, beobachtet werden. Derselbe spielt zwischen hell blutroth und dunkel blutroth, fast schwarz, und es tritt die letztere Färbung ein, wenn die Schwingungsebene des Nicols mit der Kante  $\infty P \infty : oP$  einen Winkel von  $12^{\circ} - 14^{\circ}$  bildet, gemessen im spitzen ebenen Winkel der Kanten  $\infty P \infty : oP$  und  $\infty P \infty : \infty P$ .

Das Aethyl-Eisennitrososulfid schmilzt bei  $78^{\circ}$ ; stärker erhitzt verpufft es, die entweichenden Gase und Dämpfe reissen zarte, rothe Flocken von Eisenoxyd mit, der Rückstand enthält Kohle, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leichter in Aether, leicht mit rothgelber Farbe in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Jodäthyl und Benzol löslich.

Sie wird beim Zerreiben ungewöhnlich stark elektrisch und giebt, namentlich im fein gepulverten Zustande, Schwefeläthyl ab.

Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge, welche das Schwefeläthyl nicht zersetzen, greifen auch das Aethylnitrososulfid nicht an, Salpetersäure aber wirkt heftig ein, ein kleiner Theil des Schwefeläthyls entweicht, der grössere wird zu Aethylsulfonsäure, Diäthylsulfon und anderen Oxydationsprodukten des einfachen und doppelten Schwefeläthyls oxydirt.

Aus den nachstehenden Daten der Analyse leitet sich das Formelgewicht  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)$  ab.

0.672 g Salz gaben 0.3037 g Eisenoxyd, entsprechend 31.63 pCt. Eisen.

0.2764 g lieferten nach der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Soda 0.3626 g Baryumsulfat, entsprechend 18.04 pCt. Schwefel.

0.5327 g Salz gaben mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gemengt und verbrannt — das Salz wird durch Bleichromat allein unvollständig verbrannt — 0.2657 g Kohlendioxyd, entsprechend 13.60 pCt. Kohlenstoff.

0.5834 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.1501 g Wasser, entsprechend 2.85 pCt. Wasserstoff

	Berechnet	Gefunden
Fe	31.62	31.63 pCt.
S	18.10	18.04 »
N	15.85	— »
C	13.54	13.60 »
H	2.82	2.85 »

Aus den Nitrososulfiden der ersten Reihe war ich nicht im Stande, eine zur Untersuchung hinreichende Menge der Aethylverbindung darzustellen.

Die Zersetzungen der Nitrososulfide der zweiten Reihe mit Ausnahme der Aethylverbindung erfolgen analog denen der ersten Reihe. Beim Erhitzen an der Luft zersetzen sich die Nitrososulfide II. explosionsartig, Dämpfe von Ammoniumsulfat traten wieder auf, und neben schwefelsaurem lässt sich auch unterschwefligsaures Alkali nachweisen.

Das vorsichtig erhitzte Salz schmilzt theilweise, und wenn man, nachdem die Zersetzungstemperatur erreicht ist, die Wärmequelle rasch entfernt, kann man unter den Zersetzungsprodukten das grün sich lösende Doppelsulfid  $2\text{FeS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  nachweisen.

Verdünnte Säuren fällen aus verdünnten Lösungen die branngelbe, amorphe, in Wasser unlösliche, etwas in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht mit tief braunrother Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösliche, freie Säure; dieselbe ist immer mit dem Eisensalze der zweiten Reihe und mit der freien Säure I verunreinigt. Sie geht langsam an der Luft, rasch beim Kochen unter Schwefelwasserstoff-, Stickstoff- und Stickoxydulentwicklung in die Säure I über.

Auch eine Chamäoulösung zersetzt die Salze II in ähnlicher Weise, wie die Salze der ersten Reihe; das Filtrat enthält schwefelsaures, salpetrinsaures und freies Alkali, der Rückstand Braunstein und Eisenoxyd.

An der Luft überziehen sich die Nitrososulfide der zweiten Reihe alsbald mit Schwefel und Eisenoxyd unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung, die Lösung reagirt dann alkalisch und enthält neben unterschwefligsaurem und salpetrinsaurem Alkali das Salz der ersten Reihe.

In alkalischer Lösung hält sich das Salz lange Zeit unzersetzt, und selbst wenn man Kohlendioxyd durch diese Lösung leitet, erfolgt die Umwandlung in das Salz I nur langsam und ohne Abscheidung von Eisenoxyd. Auch eine neutral reagirende Lösung des frisch bereiteten Salzes setzt beim Einleiten von Kohlendioxyd, durch welches viel rascher, wie beim Stehen an der Luft, eine vollständige Umwandlung des Salzes II in Salz I vermittelt wird, nur wenig Eisenoxyd ab.

Rothes Blutlaugensalz, welches die Nitrososulfide der ersten Reihe fast nicht angreift, zersetzt die Salze der zweiten Reihe energisch.

Lässt man, während Kohlendioxyd durch eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes durchgeleitet wird, eine Lösung des Kaliumsalzes II zufließen, so dass das rothe Blutlaugensalz im Ueberschuss bleibt, entweicht stürmisch Stickoxyd, das Filtrat enthält neben unzersetztem rothem, grosse Mengen gelben Blutlaugensalzes und etwas salpetrig-saures Kalium, der Niederschlag Schwefel und lösliches Berlinerblau, welches in der Lösung der Blutlaugensalze unlöslich ist.

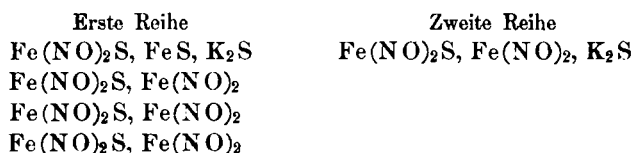
### III. Die wahrscheinliche Constitution der Nitrososulfide.

Die Erfahrungen, welche bezüglich der eben abgehandelten Verbindungen vorliegen, berechtigen zu dem Schlusse, dass diese Körper Stickoxyd enthalten, also Nitrososulfide sein müssen. Auch die Resultate der Analysen gestatten es nicht, dass man diese Verbindungen als Nitrite oder Nitrokörper auffasse.

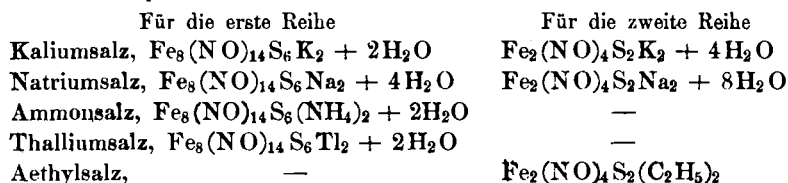
Eben so wenig kann man in ihnen Ammoniakderivate annehmen, da aus diesen beim Erwärmen mit Laugen Ammoniak frei gemacht werden müsste.

Dagegen muss angenommen werden, dass das Kalium und die dasselbe ersetzenden Metalle an Schwefel und nicht an Stickoxyd gebunden sind; darüber kann nach dem Verhalten des Aethylnitrososulfids II kein Zweifel obwalten, zumal das Stickoxydäthyl eine so ausserordentlich heftig explodirende Verbindung ist.

Es empfiehlt sich in den Nitrososulfiden den näheren Bestandtheil  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$  in Verbindung mit Ferronitrosid,  $\text{Fe}(\text{NO})_2$ , und Schwefelalkali anzunehmen; die Constitution der Kaliumverbindungen beider Reihen lässt sich auf Grund dieser Annahmen durch folgende Formeln ausdrücken:



Die empirischen Formeln sind dann:



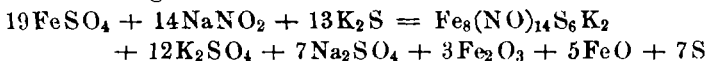
Man kann die Zusammensetzung dieser Körper auch in der Valenzlehre entlehnten Bildern ausdrücken; aber für complicirtere zumal anorganische Verbindungen empfehlen sich solche, wenn auch dem

Auge noch so gefällig gemachte Figuren schon darum nicht, weil sie die Uebersicht erschweren und überdies, was schwer ins Gewicht fällt, unserem Gedächtniss eine entschieden unvollkommenere Unterstützung leisten.

Die beschriebenen Reaktionen der beiden Körperklassen lassen sich aus den oben angenommenen rationellen Formel leicht begreifen, ja voraussehen, und man kann sie alle durch einfache Gleichungen ausdrücken.

So lässt sich die Bildung des Kaliumsalzes I erklären, wenn man annimmt, dass zunächst Schwefeleisen und Ferronitrit entsteht; dass die bei der Zersetzung des letzteren frei gemachte, salpetrige Säure aus dem Schwefeleisen,  $\text{FeS}$ , Schwefel frei macht und zur Bildung von Eisenesquisulfid,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ , Anlass giebt, dessen Schwefel jedoch durch das bei der Reduktion der salpetrigen Säure sich entwickelnde Stickoxyd zum grössten Theile verdrängt wird.

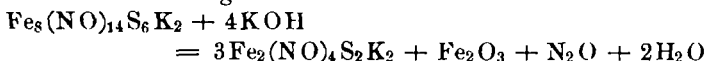
Die Gleichung:



hat diese Betrachtungsweise zur Grundlage.

159 g krystallisirten Eisenvitriols, 30 g salpetrigsauren Natriums und 44 g in Schwefelkalium umgewandelten Aetzkalis müssten nach dieser Gleichung 35.3 g Nitrososulfid liefern; in der That erhält man 30 g reines Salz.

Der Uebergang des Kaliumsalzes I in die Verbindung II lässt sich durch die Gleichung

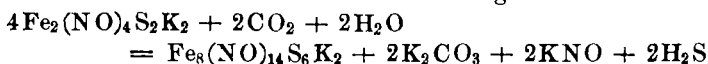


versinnlichen.

Das aus  $\text{FeS}$  und  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$  durch die Wirkung des Alkalis sich bildende Eisenoxydul reducirt wahrscheinlich das gleichzeitig frei werdende Stickoxyd zu Stickoxydul, ähnlich wie der aus dem Stickoxydkalium (untersalpetrigsaurem Kalium) bei der Behandlung mit Säuren muthmaasslich entstehende Stickoxydwasserstoff secundär sofort zu Stickoxydul und Wasser zerfällt, während sich das Stickoxydsilber beim Erhitzen in Silber und Stickoxyd spaltet.

Das in den Nitrososulfiden vorausgesetzte Ferronitrosid  $\text{Fe}(\text{NO})_2$  liefert bei den meisten Zersetzungen nur darum kein Stickoxydul, weil dieses durch die zahlreichen nascenten reducirenden Spaltungsprodukte namentlich bei höherer Temperatur weiter zu Stickstoff desoxydirt wird.

Die durch Kohlendioxyd beschleunigte Umwandlung des Salzes II in das Nitrososulfid I erhält durch die Gleichung



ihre Erklärung.

Das Stickoxydkalium wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und man begreift, dass man beim Versuche, den Stickstoff in den Nitrososulfiden der zweiten Reihe direkt zu bestimmen, einen grossen Verlust erleiden muss, da in der langen Zeit, während welcher man behufs Verdrängung der Luft Kohlendioxyd durch das mit der Substanz und mit Bleichromat gefüllte Rohr durchleitet, ein grosser Theil des Salzes II in Salz I umgewandelt werden muss.

#### IV. Die Constitution der Nitroprusside.

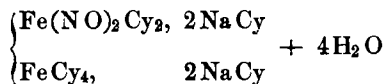
Die betrachteten Verbindungen bieten ein besonderes Interesse dar, weil sie in naher Beziehung zu den Nitroprussiden stehen, welche ja seit langem als Nitrosocyanide aufgefasst werden.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Nitroprussidnatrium war auf bekannte Weise aus gelbem Blutlaugensalze mittelst Salpetersäure dargestellt und bei Lichtabschluss öfters umkrystallisirt. Durch die nachstehende Analyse wurde die alte, von Gerhardt vorgeschlagene Formel  $\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_5\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  bestätigt gefunden.

0.6243 g Salz lieferten 0.1684 g Eisenoxyd entsprechend 18.88 pCt. Eisen und 0.2983 g Natriumsulfat entsprechend 15.49 pCt. Natrium, 0.4808 g gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.3517 g Kohlendioxyd entsprechend 19.95 pCt. Kohlenstoff und 0.0597 g Wasser entsprechend 12.41 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	18.79	18.88 pCt.
C	20.12	19.95 »
N	28.25	— »
Na	15.46	15.49 »
H <sub>2</sub> O	12.07	12.41 »

Man kann in den Nitrosocyaniden die Verbindung  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2$  analog der in den Nitrososulfiden vorausgesetzten  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$  annehmen und kann das Natriumsalz als



auffassen.

Schon Playfair<sup>1)</sup> und nach ihm Städeler<sup>2)</sup> haben eine dieser Ansicht ähnliche Vermuthung ausgesprochen.

Das Verhalten der Nitroprusside passt sich dieser Anschauung auf das befriedigendste an.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre im geschlossenen Rohr spalten sich die Nitroprusside in Ferrocyanmetall, Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 340; 1850.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 24; 1869.

Mit Natronkalk erhitzt entwickeln sie Ammoniak.

Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Nitroprussidnatrium entweicht Blausäure, Schwefel, Berlinergrün ( $\text{FeCy}_4$ ,  $\text{FeCy}_2$ ,  $\text{FeCy}_2$ ) und Berlinerblau scheiden sich aus, und wenn man die dunkelgrüne Flüssigkeit aufkocht und vom Schwefel abfiltrirt, krystallisirt aus dem Filtrate das Natriumeisennitrososulfid der ersten Reihe heraus.

Umgekehrt werden die Nitrososulfide schon in der Kälte durch Cyanquecksilber in Nitrosocyanide übergeführt; beim Erwärmen entweicht Cyanammonium.

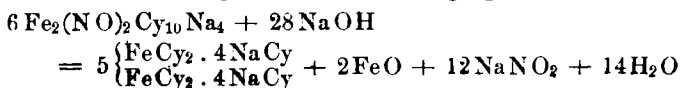
Die charakteristischeste Zersetzung der Nitroprusside ist bekanntlich die durch Laugen; sie werden durch dieselben beim Erwärmen ohne Gasentwicklung in Eisenoxyd, gelbes Blutlaugensalz und salpetrigsaures Alkali umgewandelt.

Die Lösung wird anfangs braunschwarz und enthält in den oberen Schichten rothes Blutlaugensalz; dann scheidet sich, indem die braunschwarze Farbe verschwindet, Eisenoxydul ab, welches rasch in Eisenoxyd, beim längeren Digeriren in rothes, krystallinisches übergeht, worauf die Flüssigkeit die gelbe Farbe einer Ferrocyanatnatriumlösung zeigt.

Aus der oben angenommenen, rationellen Formel für die Nitroprusside lässt sich dieses Verhalten leicht erklären; denn dann ist es sehr wahrscheinlich, dass der Bestandtheil  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2$  sich zunächst in  $\text{FeCy}_2$  und  $2\text{NO}$  spaltet, ähnlich wie die Verbindung  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$  leicht zu  $\text{FeS}$  und  $2\text{NO}$  zerfällt. Das Eisencyanür aber muss sich mit dem aus der Componente  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2$ ,  $2\text{NaCy}$  gleichzeitig sich abspaltenden Cyannatrium bei Gegenwart von Natronlauge zu Ferrocyanatnatrium und Eisenoxydul umsetzen, während die zweite Componente  $\text{FeCy}_4$ ,  $2\text{NaCy}$  in alkalischer Lösung das Stickoxyd zu salpetriger Säure oxydiren muss.

Das salpetrigsaure Natrium ist frei von Stickoxydnatrium, wie man leicht nachweisen kann, wenn man das stark verdünnte Filtrat vom Eisenoxyd mit Chlorbaryum fällt; der Niederschlag enthält Aetzbaryt und Baryumcarbonat, aber kein Stickoxydbaryum.

Darnach lassen sich die bei der Zersetzung des Natriumnitrosocyanids durch Natronlauge stattfindenden Vorgänge durch die Gleichung



ausdrücken.

Weith hat darauf hingewiesen, dass bei dieser Zersetzung  $\frac{5}{6}$  des im Nitroprussidnatrium enthaltenen Eisens als Ferrocyanat und  $\frac{1}{6}$  als Eisenoxyd ausgeschieden werden.

Die obige Gleichung setzt 4.47 pCt. Eisenoxyd voraus, entsprechend 3.13 pCt. Eisen. Weith<sup>1)</sup>, welcher für das Nitroprussidnatrium die unwahrscheinliche Formel  $(\text{Fe Cy}_6)_3$ ,  $\overset{''''}{\text{Fe Na}}_{12} (\text{NO})_5$  annahm, fand 3.14—3.60 pCt. Eisen, während mein Versuch ebenfalls 3.18 pCt. ergab.

0.7522 g Nitroprussidnatrium lieferten nämlich nach der Zersetzung durch reine Kalilauge 0.0342 g Eisenoxyd entsprechend 4.54 pCt. Eisenoxyd und 3.18 pCt. Eisen.

Städeler<sup>2)</sup> bestürmte die Menge des salpetrigen Alkalis, welche das mit Cyankalium und Natronlauge erwärmte Nitroprussidsalz liefert und berechnete aus derselben den Gehalt an Stickoxyd im Nitroprussidnatrium zu 10.11 pCt.; diese Zahl ist mit der Gerhardt-Städeler'schen, von mir verdoppelten Formel, welche 10.07 pCt. Stickoxyd voraussetzt, im Einklange.

Die Bildung des Nitrosocyanids aus gelbem Blutlaugensalz, welche wie Playfair nachgewiesen hatte<sup>3)</sup>, unter Entbindung von Cyan vor sich geht, erkläre ich mir in Uebereinstimmung mit Städeler in der Weise, dass ich annehme, die Salpetersäure wandle die Ferrocyanwasserstoffsäure  $\begin{matrix} \{\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{HCy} \\ \{\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{HCy} \end{matrix}$  zunächst in die sogenannte Ferricyanwasserstoffsäure  $\begin{matrix} \{\text{FeCy}_4 \cdot 2\text{HCy} \\ \{\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{HCy} \end{matrix}$  und darauf in  $\begin{matrix} \{\text{FeCy}_4 \cdot 2\text{HCy} \\ \{\text{FeCy}_4 \cdot 2\text{HCy} \end{matrix}$  um, aus welcher für sich nicht bestehenden Verbindung durch das Reduktionsprodukt der Salpetersäure, das Stickoxyd, zwei Cyan verdrängt werden, so dass die beständige Verbindung  $\begin{matrix} \{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{HCy} \\ \{\text{FeCy}_4 \cdot 2\text{HCy} \end{matrix}$  die Nitroprussidwasserstoffsäure entsteht.

In gleicher Weise treibt bei Bildung der Nitrososulfide das Stickoxyd aus dem Bisulfid des Eisens ein Atom Schwefel heraus, die Verbindung  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$  liefernd, welche erst nach Vereinigung mit Ferronitrosid und Schwefelalkali ihre Beständigkeit erhält.

	Ferri-ferrocyan-		
	natrium, Ferri-	Das eigentliche,	Nitroprussidnatrium
Ferrocyanatrium	cyannatrium	unbekannte Ferri-	oder Nitrosiferri-
	schlechtweg ge-	cyannatrium	cyannatrium
	nannt		

$\{\text{FeCy}_2, 4\text{NaCy}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}$	$\{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cy}_2, 2\text{NaCy}$
$\{\text{FeCy}_2, 4\text{NaCy}$	$\{\text{FeCy}_2, 4\text{NaCy}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}$	$\{\text{FeCy}_4, 2\text{NaCy}$

Ich will nur noch bemerken, dass diese für die Blutlaugensalze angenommenen Formeln in einfacher und ungezwungener Weise auch die bekannt gewordenen Isomerieen erklären.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, September 1882.

1) Ann. Chem. Pharm. 147, 320; 1868.

2) A. a. O. 18.

3) A. a. O. 320.