Ueber die Doppel-Nitrosulfurete des Eisens; nach L. Roussin *).

Setzt man tropfenweise und unter stetem Umrühren eine Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Mischung der Lösungen von Schwefelammonium und salpetrigsaurem Kali, und erhitzt dann zum Kochen, so löst sich der zuerst entstandene schwärzliche Niederschlag fast vollständig auf. Filtrirt man die Flüssigkeit, nachdem man sie während einiger Minuten kochen liess, so scheidet sich bei dem Erkalten das intensiv gefärbte Filtrats eine große Menge schwarzer Krystalle ab und die überstehende Flüssigkeit ist dann nur noch schwach gelblich gefärbt; auf dem Filter bleibt eine ziemlich bedeutende Menge Schwefel. — Wendet man ein Eisenoxydulsalz an der Stelle eines Eisenoxysalzes an, so geht die Reaction in derselben Weise vor sich; nur scheidet sich dann kein Schwefel ab, und wenn noch etwas unzersetztes Schwefelammonium übrig ist, löst sich der zuerst entstandene Niederschlag bei dem Kochen vollständig.

Die in der angegebenen Weise entstehenden schwarzen Krystalle sind, wenn bei langsamer Abkühlung gebildet, bis zu 2 Centimeter lange Nadeln (schiefe rhombische Prismen). Sie sind sehr schwer, lösen sich in etwa dem zweifachen Gewichte siedenden Wassers, sind viel weniger löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, krystallisirbarer Essigsäure, Amylalkohol; sie lösen sich nach allen Verhältnissen in Aether und zerfließen mit Aetherdampf in Berührung augenblicklich. Sie färben schon in geringer

*) Im Ausz. aus Ann. chim. phys. [3] LII, 285.

Menge ihre Lösungen sehr intensiv. Sie schmecken zuerst styptisch und dinteartig, dann anhaltend bitter. Sie verändern sich nicht an der Luft und lassen sich, wenn aus alkalisch reagirender Lösung krystallisirt, oder wenn die Luft des Gefäßes schwach ammoniakalisch gemacht wird, lange unverändert aufbewahren; hängt ihnen etwas Säure an, so tritt allmählig Zersetzung unter Entwicklung röthlicher Dämpfe ein. Sie zersetzen sich noch nicht bei 100° , aber zwischen 115 und 140° , wobei zuerst röthliche Dämpfe sich zeigen und ein aus Schwefel, schwefligsaurem (selten schwefelsaurem) und salpetersaurem Ammoniak bestehender Sublimat sich bildet; als primäre Zersetzungsproducte nimmt Roussin Stickoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure an. Bei raschem Erhitzen der Krystalle zersetzen sie sich unter Abbrennen. Der Rückstand enthält stets Schwefel und Eisen.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure greifen im concentrirten Zustand die schwarzen Krystalle bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur heftig an; organische Säuren scheinen nicht darauf einzuwirken. Durch Ammoniak wird die schwarze Substanz aus ihrer Lösung gefällt; bei Verflüchtigung des Ammoniaks löst sie sich wieder. Auch durch Aetzkali wird sie aus ihrer Lösung in der Kälte gefällt; nicht aber, oder viel langsamer, durch Aetznatron. Durch Chlor und durch Jod wird die schwarze Substanz zersetzt, unter Entwicklung von Stickoxyd, Bildung von Eisenchlorür oder Eisenjodür und Abscheidung von Schwefel. Auch durch übermangansaures Kali wird die in Lösung befindliche schwarze Substanz zersetzt, unter Abscheidung von Manganesesquioxyd; durch Bleihyperoxyd, unter Bildung von salpetersaurem Bleioxyd und Schwefeleisen; durch Quecksilberoxyd, unter Entwicklung von Stickoxydgas. Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, Ferro- und Ferridcyanalium, Gerbsäure

wirken auf diese Substanz nicht ein und zeigen den Eisengehalt derselben nicht an. Mit mehreren Metallsalzen bringt diese Substanz Niederschläge hervor, unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydgas.

Die schwarzen Krystalle ergaben die Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{S}_5\text{H}(\text{NO}_2)_2$:

	gefunden im Mittel	berechnet
Eisen	37,0	37,4
Schwefel	35,2	35,6
Stickoxyd	26,4	26,6
Wasserstoff	0,4	0,4
	99,0	100,0.

Roussin bezeichnet sie als *Eisen-Dinitrosulfuret* (*binitrosulfure de fer*) und glaubt, daß ihnen wohl die Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{NO}_2 + \text{FeS}, \text{NO}_2 + \text{SH}$ zukomme.

Aetzende fixe Alkalien wirken in concentrirter Lösung auf diese Krystalle in der Kälte nicht ein, wohl aber gegen 100° , wo sich Ammoniak reichlich entwickelt und ein Eisenoxydhydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ sich als rothes krystallinisches Pulver abscheidet. Aus dem Filtrat scheiden sich große schwarze Krystalle aus, die sehr bitter schmecken, in Wasser und in Alkohol leichtlöslich, in Aether unlöslich sind, und sich gegen 120° zersetzen; Roussin giebt für diese letzteren Krystalle die Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{NO}_2, 3 \text{NaS}$ und bezeichnet sie als *geschwefeltes Eisen-Natrium-Nitrosulfuret* (*nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium*).

Eine Lösung der letzteren Krystalle bleibt auf Zusatz von Aetznatron unverändert, scheidet auf Zusatz von Kali oder Ammoniak krystallinische Verbindungen aus, wird durch Jod, Chlor oder Quecksilberoxyd unter Entwicklung von Stickoxydgas zersetzt, giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge (theilweise unter Entwicklung von Stickoxydgas), wird durch Schwefelammonium, Gerbsäure, Ferrocyankalium

nicht verändert, durch Ferridcyankalium unter Entwicklung von Stickoxydgas und Bildung von Berlinerblau zersetzt; sie giebt mit Säuren einen röthlichen flockigen Niederschlag, welcher sich leicht zersetzt und der bei dem Auswaschen stets Schwefelwasserstoff abgiebt. Roussin nimmt für diesen röthlichen Niederschlag als wahrscheinliche Formel: Fe_2S_3 , NO_2 , 4 HS an und bezeichnet ihn als *geschwefeltes Eisen-Nitrosulfuret* (*nitrosulfure sulfuré de fer*).

Wird eine Lösung der als geschwefeltes Eisen-Natrium-Nitrosulfuret bezeichneten Krystalle durch Säuren nicht in der Kälte, sondern bei Siedehitze gefällt, so entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und es scheidet sich ein schwerer schwarzer Körper aus, welcher nach Roussin Fe_2S_3 , NO_2 ist und von ihm als *Eisen-Nitrosulfuret* bezeichnet wird. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich im trockenen Zustande langsam unter Entwicklung von Stickoxyd und Zurücklassung von Schwefeleisen; frisch bereitet und getrocknet läßt er sich mittelst eines glühenden Körpers entzünden und verglimmt wie Zunder. Er löst sich in ätzenden Alkalien, wobei sich etwas Eisenoxyd ausscheidet. Er löst sich leicht in den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle, unter Bildung neuer Verbindungen.

Wird z. B. die Lösung des schwarzen Körpers in Schwefelnatrium bei 100° zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol oder Aether behandelt, so bleibt das überschüssige Schwefelnatrium ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt eine Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung (durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure) rein erhalten wird. Die so erhaltene Verbindung Fe_2S_3 , NO_2 , NaS, HO bildet grofse rothe Prismen (im reflectirten Lichte sehen sie schwarz aus); sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether zu intensiv roth

gefärbten Flüssigkeiten, nicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt sich mit Metallsalzen nach doppelter Wahlverwandschaft, indem das Metall an die Stelle des Natriums tritt; die so entstehenden Niederschläge zersetzen sich zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyd (so der mit salpetersaurem Silberoxyd hervorgebrachte); andere (z. B. die mit Blei-, Zink- oder Kobaltsalzen hervorgebrachten) sind beständiger.

Roussin vergleicht die hier beschriebenen Verbindungen den eisenhaltigen Doppelcyanüren; Schwefel und Stickoxyd spielen nach ihm in den ersteren dieselbe Rolle wie das Cyan in den letzteren. Er vergleicht die von ihm als Nitrosulfurete bezeichneten Verbindungen auch mit den Nitroprussid-Verbindungen, und ist der Ansicht, in den ersteren sei Schwefel an der Stelle von Cyan in den letzteren enthalten. Er hat Versuche darüber angestellt, wie sich die Nitrosulfurete in Nitroprussid-Verbindungen verwandeln lassen, und wie sich die umgekehrte Umwandlung ausführen läßt. Läßt man während einiger Minuten eine Nitrosulfuret-Verbindung mit einem einfachen Cyansalz (Cyankalium oder Cyanquecksilber) digeriren, so verbindet sich aller Schwefel der ersteren Verbindung mit dem Metall des Cyansalzes, und das Cyan des letzteren wandelt die Nitrosulfuret-Verbindung in eine Nitroprussid-Verbindung um. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Nitroprussidnatrium bis zur vollständigen Zerstörung des letzteren, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ein, so giebt der Rückstand bei Behandlung mit Alkohol oder Aether an diese Lösungsmittel Eisen-Dinitrosulfuret ab. — Theilt man eine frisch bereitete Mischung der Lösungen von salpetrigsaurem Kali und Eisenchlorid in zwei Hälften, versetzt die eine

mit Cyankalium und die andere mit Schwefelammonium, erhitzt beide zum Sieden und filtrirt, so enthält das Filtrat von der ersten Hälfte eine Nitoprussid-Verbindung, das von der zweiten Hälfte aber eine Nitrosulfuret-Verbindung.

Ueber die Bildung der Propionsäure aus Kohlensäure und einer Aethylverbindung;

von *J. A. Wanklyn* *).

In einer Reihe von Versuchen über das Verhalten der vorzugsweise electropositiven Metalle gegen das Zinkäthyl erhielt ich vor einiger Zeit krystallinische Verbindungen des angewendeten Metalls mit Aethyl. Diese Verbindungen, welche ich bald in einer besonderen Abhandlung beschreiben werde, wirken in der energischsten Weise auf die Substanzen ein, welche ein electronegatives Element enthalten.

Das electropositive Vermögen der Natriumverbindung ist der Art, daß selbst die wasserfreie Kohlensäure dadurch unter Wärmeentwicklung zersetzt wird; es bildet sich hierbei, wie ich alsbald darthun werde, propionsaures Natron.

Ich will hier die Versuche beschreiben, die ich über die Einwirkung der Natriumverbindung auf Kohlensäure angestellt habe.

Natriumäthyl **) wurde erhalten, indem ich Natrium

*) Ann. chim. phys. [3] LIII, 42.

**) Das Natriumäthyl läßt sich nicht in entsprechender Weise wie das Zinkäthyl, durch Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl, erhalten.