Ueber die Verbindungen des Schwefeleisens mit Stickstoffoxyd;

von Dr. *Porzczinsky* aus Odessa.

Die Thatsache, daß Schwefeleisen mit Stickstoffoxyd in gewisse lösliche Verbindungen eingeht, ist schon lange bekannt und in den älteren Handbüchern der Chemie bei der Besprechung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Lösungen der Nitroprussidsalze bereits erwähnt. Doch gebührt das erste Verdienst Roussin, diesen Gegenstand näher ins Auge gefaßt zu haben, so wie die Entdeckung, daß in den betreffenden Verbindungen die Molecule des Eisens vermittelt der Reagentien direct nicht nachzuweisen sind; die Resultate seiner interessanten Beobachtung wurden durch Bussy der französischen Academie vorgelegt und in *Compt. rend.* XLVI, 224 im Jahre 1858 beschrieben und der Oeffentlichkeit übergeben. Nach dieser Zeit wurde jene Beobachtung nicht wieder erwähnt und gerieth in Vergessenheit, so daß weder von Roussin noch von anderen Chemikern neue Versuche veröffentlicht wurden *). Auf Veranlassung meines hochverdienten Lehrers, Hrn. Prof. Lehmann in Jena, nahm ich jene Arbeit wieder auf, um ein näheres Studium dieser Verbindungen vorzunehmen, in der Absicht, durch diese neuen Arbeiten einiges Licht über die innere Zusammensetzung der noch lange nicht hinlänglich bekannten Nitroprussidsalze zu erhalten. Indessen hat sich, trotz der Uebereinstimmung meiner Präparate in Bezug auf physikalische Eigenschaften derselben mit jenen von Roussin

*) Vgl. Roussin's Abhandlung in *Ann. chim. phys.* [3] LII, 285 und diesen *Annalen* CVII, 120. D. R.

dargestellten, die Zusammensetzung als eine wesentlich andere erwiesen, so daß die Formel, die Roussin diesen Verbindungen zuschreibt, als fehlerhaft zu bezeichnen ist.

Roussin stellte seine erste Verbindung dar, indem er die Lösung von salpetrigsaurem Alkali mit Schwefelammonium zusammenbrachte und tropfenweise eine Lösung von Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalz hinzufügte. Nach kurzem Kochen und Durchfiltriren jener Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten des Filtrates kleine prismatische Nadeln ab, denen er, ohne näher die procentische Zusammensetzung jener Verbindung anzugeben, folgende Formel zuschreibt :

Zur Darstellung der betreffenden Verbindung habe ich nicht allein die oben erwähnte Methode benutzt, sondern auch, um die umständliche Bereitung des dazu nothwendigen salpetrigsauren Alkali's zu umgehen, einen vortheilhafteren Weg einzuschlagen versucht. Als einfachste Bereitung dieser Verbindung kann ich folgende Methode empfehlen : Eisenoxydulsalzlösung wird so lange mit Stickstoffoxyd gesättigt, als dasselbe absorbirt wird, hierauf mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium behandelt, bis eine vollkommen neutrale Reaction resultirt. Nach dem Erwärmen jener Mischung bis auf 100° C. wird dieselbe vorsichtig durchfiltrirt. Man erhält nach diesen Operationen eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche beim langsamen Abdampfen schöne Krystallnadeln, die büschelförmig gruppirt sind, absetzt. Diese Krystalle sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und zerfließlich in Aether. — Um dieselben von fremden Salzen zu befreien, löst man diese Krystalle in absolutem Alkohol und überläßt dieselben zu wiederholten Malen der Krystallisation. Nach einiger Zeit setzen sich ziemlich große Krystalle von schwarzer Farbe und lebhaftem Pechglanze ab. Dieselben sind dem monoklinoëdrischen System angehörend und zwar von

tafelförmiger Form. Die Zeichnung Fig. 4 auf Tafel II wird diese Verhältnisse näher erläutern. Es sind dieses Krystalle, bei welchen die Endfläche *o* gegen die übrigen Flächen entschieden prädominirt; die hier mit combinirten, mit *s* bezeichneten Prismaflächen bilden zu einander die rhombischen Winkel von 124° und 46° (56° ? *D. R.*). Ihnen untergeordnet sind theils die Flächen einer halben Pyramide *m*, theils die horizontalen Prismaflächen *r*.

Diese Krystalle zersetzen sich an der Luft höchst langsam, wenn nämlich dieselben vollkommen rein sind; die ursprünglichen Krystallnadeln jedoch unterliegen einer bei weitem schnelleren Zersetzung, und man bemerkt schon nach einigen 24 Stunden die Entwicklung des Stickstoffoxyds und den rostfarbigen Anflug derselben. Beim Erwärmen dieser Krystalle bis auf 115° C. erleiden sie keine Gewichtsveränderung; erwärmt man dieselben jedoch bis 160° C., so verglimmen sie, wobei Stickstoffoxyd und Wasser entweichen. Die quantitative Analyse dieser bei 100° C. getrockneten Krystalle ergab folgende procentische Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Eisen	39,90	40,00
Schwefel	21,04	22,87
Stickstoffoxyd	28,69	28,56
Wasser	8,22	8,57.

Aus dieser Zusammensetzung läßt sich folgende Formel zusammenstellen :

Diese Formel entspricht auch den nachfolgenden Verbindungen.

Diese Verbindung wird im Allgemeinen durch stärkere Säuren zersetzt. Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff, ohne jedoch die Lösung zu entfärben. Das schwarze Colorit derselben verschwindet hingegen beim Erwärmen.

Diese braune Färbung rührt offenbar von dem in neugebildetem Eisenoxydulsalz gelöstem Stickstoffoxyd her.

Neutrale Alkalisalze, so wie die Salze der alkalischen Erden sind ohne Einwirkung, die der schweren Metalle hingegen wirken zersetzend; besonders gilt dieses von den Metallen, die in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Man bemerkt sogleich nach dem Zusammenbringen einer Salzlösung der betreffenden Metallgruppe mit nitroschwefeleisensaurer Schwefeleisenlösung die Entwicklung des Stickstoffoxyds und einen aus der Schwefelverbindung des angewandten Metallsalzes bestehenden Niederschlag, indem das Eisen durch die freigewordene Säure in löslichen Zustand übergeführt wird. Ammoniak und Schwefelammonium zersetzen diese Verbindung nur beim Kochen und dann äußerst schwach. Aetzende Alkalien, so wie ihre Schwefelverbindungen greifen dieselben an und bilden mit diesen unter partieller Zersetzung derselben eigenthümliche Verbindungen, die sogleich näher beschrieben werden sollen.

Setzt man zu der kochenden Lösung des nitroschwefeleisensauren Schwefeleisens allmählig Aetzkali, so trübt sich Anfangs die Lösung und es scheidet sich bei fortgesetztem Kochen ein rother Niederschlag, aus Eisenoxyd bestehend, aus. Dabei findet keine Ammoniakentwicklung statt, wie Roussin in seiner Abhandlung (siehe oben) angiebt; wohl aber geschieht es, wenn Aetzkali in großer Menge bei stürmischem Kochen zugesetzt wird. Aus dem Filtrat setzen sich, nachdem abgedampft und die zurückbleibende concentrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen wird, schöne schwarze Krystalle ab, welche klinorhomboidisch mit klinorhombischem Habitus sind.

Diese Krystalle sind der Luft ausgesetzt äußerst zersetzbar, indem sich dieselben sogleich mit einer Schicht von Eisenoxyd bedecken. Beim Erwärmen bis auf 100° C. ver-

lieren dieselben 16,5 pC. Wasser, bei stärkerem Erwärmen erfolgt eine ziemlich heftige Explosion. Sie sind fast in gleichen Theilen Wasser löslich, schwerer dagegen in Alkohol und vollkommen unlöslich in Aether.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser erhaltene und bei 100° C. getrocknete Krystalle wurden der chemischen Analyse unterworfen, wobei sich ihre procentische Zusammensetzung wie nachstehend erwies:

	Gefunden	Berechnet
Eisen	28,417	27,58
Schwefel	21,405	23,64
Kalium	18,385	19,21
Stickstoffoxyd	30,080	29,55.

Dieser Zusammensetzung entspricht folgende Formel:

Roussin schreibt der entsprechenden von ihm dargestellten Natriumverbindung folgende Formel zu:

Die Lösung des nitroschwefeleisensauren Schwefelkaliums wird durch die Einwirkung der ätzenden Alkalien nicht verändert. Die Säuren dagegen zersetzen dieselben sehr energisch, doch hängen die Zersetzungsproducte sowohl von der Concentration der Säure, als auch von der Qualität derselben ab. Concentrirte Säuren wirken im Ueberschufs zugesetzt vollkommen zersetzend; werden ganz verdünnte Säuren allmählig zugesetzt, so bemerkt man eine sehr schwache Schwefelwasserstoffentwicklung, die Mischung verändert die Farbe und geht in ein dunkelbraunes Colorit über; wird diese Flüssigkeit abgedampft, so setzen sich beim Erkalten Krystalle von Nitroschwefeleisenschwefeleisen nebst einem unbedeutenden Rückstand von Eisenoxyd ab. Eben so verhält sich die Kohlensäure. Werden die Säuren auf einmal bis zur Neutralisation zugesetzt und die Flüssigkeit gleichzeitig erwärmt, so ent-

wickelt sich Schwefelwasserstoff in großer Menge und es fällt ein kaffeebrauner Niederschlag nieder, der bei fortgesetztem Erwärmen schwarz wird. Dieser Niederschlag ist Anfangs in Wasser unlöslich, zersetzt sich jedoch nach einiger Zeit, indem ein Theil desselben in Wasser wieder aufgelöst wird. Auch Alkohol und Aether nehmen diesen Körper theilweise in Lösung. Wird der kaffeebraune Niederschlag sogleich, nachdem derselbe vermittelst der Säure gefällt wurde, zu wiederholten Malen mit Schwefelalkalien versetzt, so löst sich derselbe vollkommen auf und bildet das ursprüngliche Salz.

Gegenwärtig bin ich mit dem weiteren Studium dieser interessanten Verbindungen beschäftigt, und hoffe in der Kürze ausführlicher über diesen Gegenstand berichten zu können.

Von dem Uebergang aus der Acrylreihe in die Reihe der Fettkörper, und umgekehrt;

von *Ed. Linnemann*.

1) *Verhalten des Acetons gegen Brom.*

Bei Gelegenheit einer Mittheilung über das Verhalten des Benzophenons gegen Natriumamalgame habe ich vor Kurzem auch einige Betrachtungen über die Entstehung des Propylalkohols aus Aceton angestellt und die Ansicht ausgesprochen, daß sich das Aceton, wie in anderen Fällen, so auch dem Natriumamalgame gegenüber wie sein Isomeres, der Allylalkohol, verhalte.