

Studien über ROUSSIN'S Salz.

Von

L. MARCHLEWSKI und J. SACHS.

Im Jahre 1858 stellte ROUSSIN durch die Wechselwirkung von salpetrigsaurem Kalium, Ferrosulfat und Ammoniumsulfid eine Verbindung dar, welche später häufig Gegenstand von Untersuchungen war, deren Natur aber dennoch nicht vollkommen aufgeklärt ist. Neben ROUSSIN, welcher diese eigentümliche Verbindung mit dem Namen „Binitrosulfure de fer“ taufte, waren es PORCZINSKI, ROSENBERG, DEMEL und PAWEL, welche mit der Erforschung derselben beschäftigt waren. In manchen Punkten stimmen die Beobachtungen aller erwähnten Forscher überein, in sehr vielen aber differieren sie ganz außerordentlich. Die Untersuchungen PAWEL'S machten es wahrscheinlich, daß die erwähnten Differenzen auf die Verschiedenheit der Darstellungsmethoden der betreffenden Autoren zurückzuführen seien, und von der Richtigkeit dieser Vermutung kann man sich übrigens leicht überzeugen, wenn man die wichtigen und interessanten Abhandlungen PAWEL'S liest, denn sie beweisen, daß selbst der in diesem Falle kritisierende Forscher ebenfalls zu Resultaten gelangte, die keineswegs übereinstimmend genannt werden können. L. ROUSSIN¹ bemerkte, daß, wenn man Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einer Mischung der Lösungen von Schwefelammonium mit salpetrigsaurem Kali zusetzt und zum Kochen erhitzt, sich der zuerst entstandene Niederschlag fast vollständig auflöst; die Flüssigkeit ist, nachdem sie während einiger Minuten im Sieden erhalten und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert worden ist, intensiv gefärbt und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. ROUSSIN giebt dem Körper die Formel $\text{Fe}_3\text{S}_5(\text{No}_2)_2\text{H}$.

L. ROUSSIN² empfiehlt, zur Darstellung derselben Verbindung, 210 g trockenes salpetrigsaures Kalium und 150 g Schwefelnatrium in 2 l Wasser zu lösen, hierzu in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren eine Lösung von 350 g krystallisiertem Eisenvitriol in der

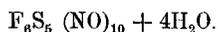
¹ *Ann. chim. phys.* [3], 52, 285.

² *Bull. soc. chim. séance* du 24. Févr. 1860.

gleichen Menge ausgekochtem Wasser zu setzen, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, heiß zu filtrieren und die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisieren zu reinigen.

ROSENBERG¹ vermischt in einem Kolben von 1500 ccm Inhalt 115 ccm einer 46.6%igen Lösung von KNO_2 mit 400 ccm Zweifachschwefelammonium (dargestellt durch Sättigung von Ammoniakwasser von 0.97 spez. Gew. mit Schwefelwasserstoff, Versetzen mit der gleichen Menge desselben Ammoniakwassers und dann mit Schwefel bis zur dunkelgelben Farbe), läßt 700 ccm Eisenvitriollösung (10% krystallisiertes Salz haltend) in dünnem Strahl und bei stetigem Umrühren zuzuließen, kocht 2 Stunden, erkaltet, filtriert und wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus. Der Rückstand, welcher die Verbindung enthält, wird mit 2 Vol. kochendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit vom Schwefel abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die durch Lösen in heißem Alkohol zu reinigen sind.

ROSENBERG gab dem so erhaltenen Körper die Formel



Später (1879) stellte ROSENBERG die Formel $\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_{18}\text{K}_8 + 19\text{H}_2\text{O}$ für einen Körper, der mit Kaliumsulfid anstatt mit Ammoniumsulfid dargestellt war.

PORCZINSKI² sättigte eine Eisenoxydulsalzlösung mit Stickoxyd, versetzte sie dann mit Schwefelnatrium bis zur neutralen Reaktion, erwärmte das Gemisch auf 100°, filtrierte und dampfte die Flüssigkeit langsam ab. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden dann aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Für seinen Körper giebt PORCZINSKI die Formel $\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ an.

PAWEL endlich arbeitete nach zwei Vorschriften; die erste³ lautet: In einer heißen Lösung von 80 g etwa 50% KNO_2 in ungefähr 600 ccm Wasser wird eine Lösung von 40 g Natriumsulfid in 300 ccm Wasser zugesetzt und darauf eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in 300 ccm eingetragen.

Der so erhaltene Körper wurde einer Anzahl von Reinigungsoperationen⁴ unterworfen und erhielt der Analyse zufolge die Formel

¹ *Acta Universitatis Lundrensis*, 1865.

² *Ann. chem. Pharm.* **125**, 302.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1950.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1408.

$\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. PAWEL betrachtet die Verbindung als ein Salz einer Eisen, Schwefel und Stickoxyd enthaltenden Säure und konnte auch eine Reihe von anderen Salzen darstellen, so das Na-, Ba-, Ca-, Fe-, NH_4 - etc. Salz. Die Analysen derselben führten alle zu der Formel $\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{R}'_2$.¹

Im Jahre 1882 publizierte dann PAWEL eine weitere Abhandlung,² in welcher zur Darstellung des ROUSSINSCHEN Salzes eine andere Vorschrift verwandt wurde, nämlich: zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g salpetrigsaurem Natriums in 400 ccm Wasser wird eine Lösung von 400 ccm aus 44 g Ätzkali dargestelltem einfach Schwefelkalium hinzugefügt, abermals zum beginnenden Kochen erwärmt und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 15 g Eisenvitriol in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufließen gelassen, worauf die Mischung ins heisse Wasserbad gesetzt und möglichst oft während einer halben Stunde geschüttelt wird.

Der hier gewonnene Körper bekam jetzt die Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Durch Analogieschlüsse wurden dann die Formeln für die anderen Salze aufgestellt.

Wie ersichtlich, sind die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate äußerst abweichend. Der besseren Übersicht wegen teilen wir die Analysen der verschiedenen Autoren nebeneinander mit.

| | ROUSSIN | PORCZINSKY | ROSENBERG ³ | PAWEL | PAWEL |
|------------------|---------|------------|------------------------|--------|--------|
| Fe | 37.00% | 39.90% | 38.70% | 38.28% | 37.92% |
| S | 35.20% | 21.04% | 18.52% | 15.43% | 16.42% |
| N | 12.32% | 13.39% | 16.17% | 16.48% | 16.53% |
| K | — | — | — | 7.51% | 6.60% |
| H ₂ O | 3.96% | 8.22% | 7.56% | 3.85% | 3.06% |

Dieser Thatfachenbestand machte es wünschenswert, das Studium des ROUSSINSCHEN Salzes wieder aufzunehmen. An und für sich bietet diese Körperklasse großes Interesse, welches noch besonders dadurch gesteigert wird, daß diese Verbindungen in naher Beziehung zu den Nitroprussiden zu stehen scheinen.

PAWEL hatte in seiner ersten Abhandlung schon Vermutungen über die Ursache der großen Abweichungen in den Resultaten

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1879), 1951.

² Ber. deutsch. chem. Ges. (1882), 2602.

³ Dem Körper $\text{F}_6\text{S}_5(\text{NO})_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechend.

seiner und seiner Vorgänger geäußert. Uns schien es wichtig, dieselben an Hand direkter Experimente zu prüfen, denn die Aufstellung neuer Formeln für eine Verbindung ohne eine vollkommen sichere Widerlegung anderer scheint uns die Streitfrage definitiv nicht zu erledigen. Andererseits war es für uns wichtig, zu erfahren, ob die zuletzt mitgeteilte Zusammensetzung des ROUSSINSCHEN Salzes, welche von PAWEL angegeben war, wirklich einem absolut einheitlichen Körper entspricht, um so eine sichere Grundlage für spätere Studien über die Konstitution dieser merkwürdigen Verbindung zu gewinnen.

Die nach PAWELS zweiter Vorschrift gewonnene Substanz wurde dreimal aus auf 70° erhitztem Wasser umkrystallisiert; jedesmal nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Kalilauge. Sodann einmal aus Äther und dann über Schwefelsäure trocknen gelassen.

Die sorgfältig ausgeführte Analyse der Substanz ergab Werte, welche genau mit der Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$ übereinstimmen.

Die Bestimmung des Eisens geschah in der Weise, daß man die Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit Königswasser zersetzte, einigemal mit Salzsäure eindampfte und nun den Rückstand in verdünnter Salzsäure löste, auf etwa 80° erhitzte und mit einem kleinen Überschufs von Ammoniak fällte. Das Eisenoxyd wurde dann auf bekannte Art zum Wägen gebracht.

Die Bestimmung des Schwefels geschah nach der von LUNGE zur Schwefelbestimmung in Pyriten ausgearbeiteten Methode.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach der Methode von DUMAS durch Verbrennung mit Bleichromat.

Kalium schließlichs kam als Sulfat zur Wägung.

Wir erhielten:

| | Ber. | Gef. (M. u. S.) | Gef. (PAWEL) |
|------------------|-------|-----------------|--------------|
| Fe | 38.13 | 38.29 | 37.92 |
| S | 16.37 | 16.54 | 16.42 |
| N | 16.72 | 16.70 | 16.53 |
| K | 6.66 | 6.54 | 6.60 |
| H ₂ O | 3.06 | — | 3.06 |

Nachdem die Analyse des Körpers ausgeführt war, wurde derselbe noch zweimaligen Krystallisationen aus warmem Wasser unterworfen und wieder eine Eisen- und eine Schwefelbestimmung vorgenommen; erhalten wurde

38.27% Fe und 16.42% S.

Daraus ist ersichtlich, daß der nach PAWELS zweiter Vorschrift gewonnene Körper wirklich durch keine Reinigungsoperationen weiter

verändert wird, mithin ein einheitlicher Körper ist. Wir nennen denselben mit MICHAELIS¹ seiner Zusammensetzung wegen eisenheptanitrososulfosaures Kalium. Nun mußte untersucht werden, woher die Abweichungen in den Resultaten der älteren Forscher herkommen, es mußte, mit anderen Worten, untersucht werden, ob die Körper von ROUSSIN, PORCZINSKI, ROSENBERG und PAWEL identisch sind, d. h. mehr oder minder verunreinigte Produkte des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums sind, oder ob sie verschiedene chemische Individuen darstellen. Wir stellten uns erst den Körper nach der Methode von ROUSSIN dar unter der Annahme, daß das von diesem Gelehrten angewandte Nitrat 50% ig war; das Alkalisulfid war Na₂S. Vermutlich stellte der so gewonnene Körper ein Gemisch von verschiedenen Salzen der Heptanitrososulfosäure dar, und es war vor allem geboten, die verschiedenen, substituierenden Metalle durch ein einziges zu ersetzen. Zu diesem Zwecke unterwarfen wir den dargestellten Körper einer sechsmaligen Krystallisation aus Wasser und stellten schließlicly die Thalliumverbindung dar, welche äußerst schwer löslich ist, indem wir zu der Lösung des vorhin erhaltenen Körpers eine Lösung von Thalliumsulfat zusetzten. Das Thalliumsalz wurde dann in auf 100° erwärmtem Wasser gelöst und zweimal umkrystallisiert. Da dieses Salz längere Zeit erhitzt werden muß, bis es sich löst, wobei es eine nicht unwesentliche Zersetzung erleidet, krystallisierten wir es möglichst rasch aus Alkohol im Vacuum aus. Die so gewonnene Verbindung erschien genügend rein zur Analyse.

Die schwach salzsaure Lösung wurde zunächst mit Zink behandelt, das metallische Thallium in Schwefelsäure gelöst, diese Lösung neutralisiert und das Thallium mit Jodkalium abgeschieden. Im Filtrate vom metallischen Thallium wurde dann das Eisen durch Titration mittelst Kaliumpermanganat nach vorheriger Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi bestimmt. Wir erhielten Werte, welche sehr gut mit der Formel Fe₄(NO)₇S₃Tl + H₂O zusammenfallen:

| | Ber. | Gef. |
|----|-------|-------|
| Fe | 29.78 | 29.65 |
| Tl | 27.10 | 26.88 |

Daraus ist ersichtlich, daß in der That das von ROUSSIN erhaltene Salz kein reiner Körper war, und daß derselbe, nachdem

¹ GRAHAM-OTTOS *Lehrbuch der anorg. Chem.*, 4, 1.

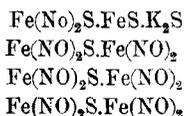
er Reinigungsoperationen unterworfen war, die Zusammensetzung eines eisenheptanitrososulfosauren Salzes besitzt.

Nun gingen wir zur Untersuchung des nach ROSENBERGS Methode dargestellten Salzes über, welches wahrscheinlich ein Gemisch von Ammonium, Kalium und Eisensalz war. Wir behandelten das ausgeschiedene Produkt mit Kalilauge, wobei letztere tropfenweise zu einer erwärmten wässerigen Lösung zugesetzt wurde, und zwar so lange, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftrat. Sodann wurde filtriert, zweimal umkrystallisiert und wiederum das Thalliumsals, wie vorhin beschrieben, dargestellt und analysiert. Eine Eisen- und Thallium-Bestimmung ergab:

29.59% Eisen
27.23% Thallium.

Damit wäre es erwiesen, dafs die von ROUSSIN und ROSENBERG dargestellten Verbindungen wirklich Derivate des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums sind, nur stellten sie keine einheitlichen Körper dar. Zweifelsohne wird es sich ebenso mit dem von PORCZINSKI dargestellten Salz verhalten.

Was schliesslich die Konstitution der besprochenen Verbindung anbelangt, so besitzen wir bis jetzt zwei Vorschläge von PAWEL und MICHAELIS; ersterer vermeidet Vorstellungen im Sinne der heutigen Strukturtheorie und giebt dem ROUSSINSchen Salz unter Voraussetzung eines doppelten Molekulargewichtes folgende Formel:



MICHAELIS¹ hingegen leitet das eisenheptanitrososulfosaure Kalium vom Schwefeleisenkalium ab:



Zur Entscheidung der Frage nach der Grösse der Molekel unseres Körpers führten wir zwei Bestimmungen nach der RAOULTSchen Methode im BECKMANNSchen Siedeapparat aus. Als Lösungsmittel diente Äther.² Wir erhielten folgende Werte:

¹ GRAHAM-OTTOS *Lehrb. der anorg. Chem.* 4, 1, 728. 5. Aufl.

² Die Zersetzung der Substanz im Äther ist hier der verhältnismässig kurzen Versuchsdauer wegen nicht zu befürchten.

| g Äther G | g Sulfat g | Siedepunkt des Äthers t | Siedepunkt der Lösung t ₁ | Erhöhung des Siedep. t ₁ —t |
|--------------|---------------|-------------------------------|--|--|
| 58.6 | 0.1826 | 1.580 | 1.592 | 0.012 |
| 56.3 | 0.3519 | 1.740 | 1.762 | 0.022 |

Daraus ergibt sich nach der Formel

$$m = 100k \frac{g}{G(t_1 - t)}$$

das Molekulargewicht berechnet

1) 545.3

2) 596.6

Mittel 570.9

Die Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{k}$ entspricht dem Werte 573.

Dieses Resultat wünschen wir durch Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege mit Zuhülfenahme der elektrischen Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen zu erhärten. Weitere Versuche sollen die Zersetzungsweise des eisenheptanitroso-sulfosauren Kalium zum Gegenstand haben.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.