

1,013 Grm. der gepulverten lufttrocknen Krystalle verloren bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade 0,002. Sie wurden mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt (wobei unter anderen auch Cyan entweicht) mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser aufgelöst, das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, das Filtrat abgedampft, und der Rest gegläht. Auf diese Weise wurden 0,268 Eisenoxyd = 0,1876 Eisen, und 0,477 schwefelsaures Natron = 0,1556247 Natrium erhalten.

Das Salz enthält hiernach:

Eisen	18,56 Proc.
Natrium	15,39 "

Es fanden

		Playfair.	Kyd ¹).
Eisen	19,32	19,91	19,70
Natrium	15,16	16,35	15,42.

Die einfachere Formel: $2\text{Na Cy} + \text{Fe Cy}^3 + \text{NO} + 4\text{H}$ erfordert 19,48 Proc. Eisen und 15,98 Proc. Natrium.

IX. *Ueber die Zersetzung des sogenannten Nitroprussidnatriums durch Sonnenlicht; von Dr. Albrecht Overbeck.*

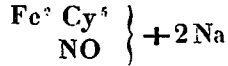
Auf Veranlassung und unter Anleitung des Hrn. Prof. Delffs habe ich im academischen Laboratorium zu Heidelberg einige Versuche über die Zersetzung des sogenannten Nitroprussidnatriums durch Sonnenlicht angestellt, welche die ohnehin schon geringe Wahrscheinlichkeit der bisher angenommenen Constitution jenes Salzes noch mehr verringern.

Von Playfair wurde bekanntlich ²⁾ als Ausdruck seiner Analysen die irrationelle Formel $\text{Fe}^5\text{Cy}^{12}, 3\text{NO} + 5\text{Na}$

1) Phil. Mag. XXXVII. 289. — Journ. f. pract. Chem. LI. 315.

2) Ann. d. Chemie u. Pharmacie LXXIV. 3.

aufgestellt, wobei der Verfasser indess selbst zugiebt, daß die einfachere Formel



mit seinen Analysen auch nicht ganz unvereinbar sey; letztere wurde später auch von John Kyd ¹⁾ adoptirt. Beide Chemiker nehmen also NO im Salze an, und zwar als Vertreter des elektronegativen Cyans.

Durch folgenden Versuch wird die Annahme von NO aber mehr als zweifelhaft. Wenn man eine Lösung des reinen Salzes dem directen Sonnenlichte aussetzt, so tritt augenblicklich, unter grüner Färbung und nachheriger Abscheidung von Berliner Blau, eine Gasentwicklung ein, die selbst nach mehreren Tagen noch sehr stetig, wenngleich langsam fort dauert. Mit der Entfernung des Sonnenlichts wird die Gasentwicklung augenblicklich unterbrochen, und tritt bei neuer Einwirkung desselben eben so schnell wieder ein.

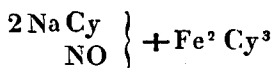
Um die Natur der entwickelten Gasart kennen zu lernen, wurde unter Begünstigung eines mehrtägigen intensiven Sonnenlichts eine reichliche Portion des Gases über Quecksilber aufgefangen. Nach einigen anderen Versuchen namentlich zur Ermittlung von NO, welche aber ein negatives Resultat gaben, wurde beobachtet, daß das Gas mit reinem Sauerstoff gemengt, welches durch Erhitzen von Silberoxyd entwickelt war, rothe Dämpfe bildete, die sich zu einer grünlichen Flüssigkeit von den Eigenschaften der Untersalpetersäure condensirten. Es steht somit fest, daß das entwickelte Gas nicht Stickoxydul, sondern Stickoxyd war.

Ehe man sich daher herbeiläßt, anzunehmen, daß im Salze Stickoxydul, und zwar als Vertreter des Cyans, enthalten sey, — eine Annahme, die bisher jeder Unterstützung von anderer Seite her entbehrt, — dürfte es mit Rücksicht auf den eben angeführten Versuch wahrscheinlicher seyn, den N nicht als NO, sondern als NO² in der

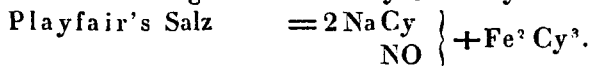
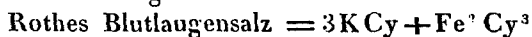
1) Ebendasselbst.

Verbindung anzunehmen. Dieser Annahme könnte man zwar entgegenhalten, daß NO^2 sich vielleicht unter dem Einflusse des Sonnenlichtes durch einen Oxydationsproceß aus NO gebildet habe. So weit wir indess die Eigenschaften beider Gase kennen, ist das Stickoxyd viel mehr geneigt, Sauerstoff abzugeben, als das Stickoxydul, Sauerstoff aufzunehmen. Ein zweiter entscheidender synthetischer Versuch, durch Einleiten von Stickoxydgas in die Flüssigkeit nach beendigter Gasentwicklung, wird leider durch die gänzliche Zersetzung der Verbindung unter Abscheidung von Berliner Blau unmöglich gemacht.

Wie bemerkt, setzen Playfair und Kyd beide Stickoxydul als Stellvertreter des Cyans. Na wie Fe sind aber bereits mit dem Maximum von Cyan verbunden, so daß kein Raum für einen weiteren elektronegativen Bestandtheil übrig bleibt. Außerdem kennen wir bis jetzt auch kein Beispiel für die Substitution eines elektronegativen Bestandtheils durch eine Oxydationsstufe des Stickstoffs. So lange man noch NO in der Verbindung annimmt, dürfte daher unter Beibehaltung der von Kyd gefundenen Gewichtsverhältnisse die Formel



jedenfalls rationeller seyn, in welcher NO Stellvertreter für NaCy wäre, wodurch das Playfair'sche Salz sich dem rothen Blutlaugensalze an die Seite stellte. Denn:



Da aber gegenwärtig, nach den oben mitgetheilten Versuchen, NO^2 in der Verbindung enthalten zu seyn scheint, so ist auch diese Auffassungsweise unzulässig. Ueberhaupt steht die ganze Zusammensetzung des Salzes noch als ein so isolirtes Factum da, daß alles Theoretisiren über den rationelleren Ausdruck der Verbindung voreilig seyn würde, und ich mich daher lieber darauf beschränke, die oben ausgeführten factischen Verhältnisse mitgetheilt zu haben.

Schliefs-

Schließlich erlaube ich mir noch eine Bemerkung über die Nomenclatur des Payfair'schen Salzes. Dasselbe ist, wie schon die Redaction der Annalen ¹⁾ bemerkt, keine Nitroverbindung im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes. Gleichwohl ist der Name Nitroprussidnatrium bis jetzt beibehalten. Es scheint vielmehr angemessen, nach Laurent'schen Principien für die fünf Oxydationsstufen des Stickstoffs die Vocale *a*, *e*, *i*, *o*, *u* anzuwenden. Enthielte das Salz also NO, so wäre es eine Nitra-Verbindung. Da es aber aller Wahrscheinlichkeit nach NO² enthält, so ist es eine Nitre-Verbindung. Der Name *Natrium nitreborussicum* dürfte gegenwärtig mithin der bezeichnendste seyn

*X. Ueber das überzählige Roth im Farbenbogen
der totalen Reflexion; von A. Beer.*

Läßt man auf eine der Katheten eines gleichschenkligen rechtwinklichen Prismas weißes Licht fallen und an der Hypothenuse reflectiren, so gewahrt man in dem durch die zweite Kathete heraustretenden Lichte einen farbigen Bogen, der die Gränze zwischen dem partial und total reflectirten Lichte bildet. In Uebereinstimmung mit der Theorie ist die Concavität des Bogens violett, sein mittlerer Theil blau und der darüber hinausgelegene Theil grün gefärbt; außerdem aber zeigt sich die convexe grüne Seite von einem rothen Bogen gesäumt, der den Uebergang zu dem hellen, von total reflectirtem Lichte erleuchteten Raum vermittelt. Dieser rothe Saum nun läßt sich nicht auf die Refractions-Gesetze zurückführen und wird von J. W. Herschel, dessen Vater ihn zuerst beobachtete, für eine Wirkung des Contrastes erklärt (S. dessen Optik, Thl. I. §§. 555 und 556). Als Stützen für diese physiologische Erklärung glaube ich die folgenden, wahrscheinlich auch von Anderen schon gemachten, aber mit dem erwähnten

1) Ann. d. Chemie u. Pharmacie LXXIV. 3.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVII.