

schmack besitzt. Dieser Körper löst sich in allen Verhältnissen in alkoholischer Schwefelsäure (1 Th. 90 procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, spec. Gew. 1.64) auf.

Alkoholische Schwefelsäure reagirt auf Terpene mit $\alpha_D = -36^\circ$ und $\alpha_D = +24$ (aus russischen Terpentinöl) wie auf käufliches französisches Terpentinöl. Es scheint, dass die Auflösung desto grösser, je höher das Drehvermögen ist. Citronenöl mit $\alpha_D = +55^\circ$ löst sich hingegen nur wenig auf.

Alkoholische Salpetersäure löst Terpentinöl wie alkoholische Schwefelsäure.

351. O. Pawel: Ueber das Roussin'sche Salz.

(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von L. Roussin 1858 entdeckte und von ihm Eisendinitrosulfuret genannte Salz¹⁾ wurde später von Porczynsky²⁾, J. O. Rosenberg³⁾ und in jüngster Zeit von Demel⁴⁾ untersucht.

Hr. Professor G. Wiedemann machte mich auf diese interessante Verbindung aufmerksam.

Ich stellte das Salz aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelnatrium dar; anfangs nach den von Z. Roussin gemachten Angaben. Doch erhält man auf diese Weise nur wenig und unreines Salz.

Am besten erhitzt man eine Lösung von 80 g gewöhnlichen, etwa 50 procentigen Kaliumnitrits in beiläufig 300 ccm Wasser zum Sieden, setzt 30 g Schwefelnatrium in etwa 300 ccm Wasser gelöst zu und trägt nun unter wiederholtem Schwenken und Schütteln des Kolbens eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in ungefähr 300 ccm Wasser ein, worauf man auf dem Wasserbade eine halbe Stunde hindurch auf etwa 70—80° erhitzt.

Das aus dem heissen, schwarzbraunen, auch an der Oberfläche vollkommen klaren Filtrate nach 48 Stunden herausfallende Salz ist von vornherein bedeutend reiner, der Rückstand beträchtlich geringer und die Ausbeute ungleich grösser.

Das Natriumsulfid oder Hydrosulfid kann durch die Hydrosulfide des Calciums oder Bariums ersetzt werden; das Salz bildet sich auch, wenn man Kaliumsulfid oder Kaliumhydrosulfid verwendet.

¹⁾ Ann. chim. phys. (3), LII, 285.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 302.

³⁾ Acta Universitatis Lundensis, Mathem. och Naturvetenskap IV, S. 1—28, 1865.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 461.

⁵⁾ Bull. soc. chim., 24. Februar 1860.

Stark verunreinigt erhält man die Verbindung aus Eisenvitriol, Kaliumnitrit und Kaliumsulfocarbonat, welches letztere bei der Reaction in Kaliumsulfid und Schwefelkohlenstoff gespalten wird.

Das Salz entsteht auch, wenn man eine verdünnte Lösung von Kaliumsulfid oder besser Kaliumhydrosulfid in eine verdünnte Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol einträgt und allmählig erhitzt.

In allen Fällen bildet sich die Verbindung erst beim vorsichtigen Erwärmen; vorübergehend tritt ein in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Doppelsulfid des Eisens und Alkalimetalls auf, wahrscheinlich das Sulfoferrat, welches, mit den gleichzeitig sich bildenden Nitrosiden des Eisens zusammentretend, das Roussin'sche Salz zu liefern scheint.

Es ist wesentlich, dass die richtigen Verhältnisse eingehalten werden, für die gehörige Verdünnung gesorgt und nicht überhitzt wird. Durch einen Ueberschuss von Schwefelnatrium wird die Ausbeute immer mehr verringert und schliesslich bildet sich nicht die Spur vom Roussin'schen Salze; man erhält eine dunkelgrüne Lösung desselben erwähnten Doppelsulfides, welches beim weiteren Erwärmen grösstentheils in eine in Wasser unlösliche Doppelverbindung übergeht, die auch, wenn Schwefelnatrium im Ueberschusse verwendet wurde, einen Theil des Rückstandes ausmacht.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellten, sorgfältig abgepressten, schwarzen Nadeln, werden aus warmem (nicht siedendem) Wasser umkrystallisirt, die Krystalle an der Luft getrocknet und in Aether gelöst. Nachdem der Aether des Filtrates verdunstet ist, wird das trockene Salz zu einem feinen Pulver zerrieben und mit schwefelfreiem, über Quecksilber rectificirtem Schwefelkohlenstoff gelinde digerirt.

Der Schwefelkohlenstoff wird durch kaltes Chloroform verdrängt, das trockene Salz neuerdings in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Potasche zur schwach alkalischen Reaction versetzt, worauf die aus der filtrirten Flüssigkeit herausgefallenen Krystalle aus warmem Wasser umkrystallisirt werden.

Auf diese Weise ist man im Stande, das Salz rein und sofern es gegen saure Dämpfe, gegen Chlor, Brom u. s. f. geschützt bleibt auch in befriedigendem Grade beständig zu erhalten.

Die über Phosphorsäureanhydrid getrockneten, demantglänzenden, harten, monoklinen Krystalle erleiden, Monate lang selbst im directen Sonnenlichte und in mit Korkpfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt, nur an der Oberfläche eine merkliche Zersetzung.

Auch als feines Pulver dem Zutritte der Luft ausgesetzt, wird die Verbindung nur langsam zerlegt; das trockene Salz erscheint dann unter dem Mikroskope zwar immer noch homogen, lässt aber, mit Aether behandelt, einen unlöslichen Rückstand erkennen.

Das öftere Umkrystallisiren aus Alkohol oder gar aus Aether ist zu vermeiden, weil die Verbindung dabei jedes Mal eine geringe Zersetzung erleidet.

Man muss sich auch hüten, das Salz im warmen Luftstrome (Roussin) oder im Trockenbade bei 100° (Porczynsky, Rosenberg) zu trocknen, da das reine Salz schon bei 80° sich zu zersetzen beginnt, welche Temperatur desto niedriger liegt, je unreiner die Verbindung ist.

Die Analyse des aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelalkali dargestellten und auf die auf die angegebene Weise gereinigten Salzes ergab folgende Zahlen:

Fe	38.28
S	15.43
N	16.48
K	7.51
H ₂ O	3.85.

Behufs der Eisenbestimmung wurde das Salz durch Königswasser zersetzt, der Rückstand mehrere Male mit Salzsäure ausgekocht und aus der warmen Lösung das Eisen unter Berücksichtigung der bekannten Vorsichtsmaassregeln, welche die Bildung basischer Salze möglichst verhüten sollen, durch Ammoniak gefällt.

Der Schwefel wurde in der Weise bestimmt, dass das Salz, in ein Rohr eingeschmolzen, mit concentrirter Salpetersäure im Paraffinbade erhitzt wurde. Die Verbindung wird in ein dem Schwefel ähnlich gefärbtes, basisches Eisensulfat umgewandelt, welches allen Schwefel aber nicht alles Eisen des Roussin'schen Salzes enthält. Das in Wasser unlösliche, basische Sulfat wurde in heisser Salzsäure gelöst, die Lösung zum Zwecke der Verjagung freier Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und das Bariumsulfat, sowohl das frisch gefällte wie das geglühte wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Der Stickstoff- und der Wassergehalt ist durch Verbrennung mittelst Bleichromat ermittelt und das für das Salz charakteristische Kalium als Sulfat bestimmt worden.

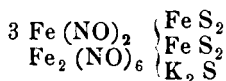
Die Vergleichung der von mir gefundenen Zahlen mit den von früheren Forschern erhaltenen, zeigt bedeutende Abweichungen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Roussin	Porczynsky	Rosenberg	Demel	Pawel
Fe	37.00	39.90	38.70	37.12	38.28
S	35.20	21.04	18.52	21.38	15.43
N	12.32	13.39	16.17	18.52	16.48
K	—	—	—	—	7.51
H ₂ O	3.96	8.22	7.56	13.32	3.85.

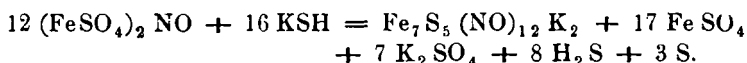
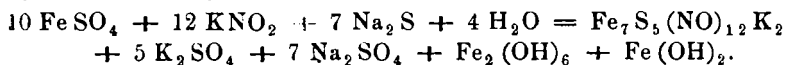
Nach Roussin wird die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel $\text{Fe}_3\text{S}_5(\text{NO})_4\text{H}_2$ ausgedrückt, nach Porczinsky durch $\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; Rosenberg fasst die Verbindung als $\text{Fe}_6\text{S}_5(\text{NO})_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ auf, und Demel als $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_2$, während meine Analyse zu der Formel $\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ führt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	38.20	38.28
S	15.59	15.43
N	16.37	16.48
K	7.62	7.51
H ₂ O	3.51	3.85.

Von den vielen möglichen, rationellen Formeln möchte ich die Formel



für die wahrscheinlichste halten. Die Bildung des Salzes kann, wenn man diese Zusammensetzung zu Grunde legt, durch die Gleichungen veranschaulicht werden:



Der Kaliumverbindung ist in der Regel etwas Calciumsalz beigemischt. Wiewohl dieses in Wasser leicht löslich ist, werden doch vom herausfallenden Kaliumsalze beträchtliche Mengen mitgerissen; durch einige Tropfen Potaschelösung kann, wie oben angegeben wurde, das Calcium entfernt werden.

Die bedeutenden Differenzen in den Angaben über die Zusammensetzung des Roussin'schen Salzes finden hauptsächlich ihre Erklärung darin, dass Roussin, Rosenberg und Hr. Demel, welche ein aus Eisenvitriol, salpetrigsauerem Kalium und Schwefelammonium dargestelltes Salz zur Analyse verwendeten, ein unreines, zersetztes Gemenge von Kalium- und Ammoniumsalz in der Hand hatten, welches je nach der Intensität und der Dauer des Erhitzens bald von dem einen Gemengtheile mehr enthielt und bald von dem anderen, während Porczinsky, der die Verbindung aus einer Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriol mittelst Natriumhydrosulfids darstellte, ein schwefelreiches und zersetztes Natriumsalz untersuchte. Das Porczinsky'sche Salz war frei von Ammoniumsalz und lieferte darum, mit Aetznatron erwärmt, kein Ammoniak.

Das Kalium- und Ammoniumsalz zeigen fast gleiche Eigenschaften, beide sind in Wasser schwer löslich, das Ammoniumsalz noch

beträchtlich schwerer wie die Kaliumverbindung, so dass sich letztere durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat vollständig in ersteres überführen lässt; das Natriumsalz dagegen löst sich in Wasser mit Leichtigkeit auf, es ist identisch mit der von Löw ¹⁾ aus Eisensulfat, Natriumnitrit und Natriumsulfocarbonat erhaltenen und von ihm als Eisennitrosulfocarbonat, $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}(\text{NO})_6$, beschriebenen Verbindung.

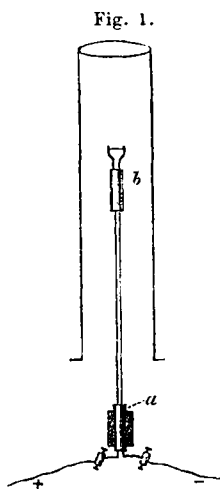
Ich werde über diese sowie über andere hierher gehörende Verbindungen demnächst berichten.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

352. Carl von Than: Sechs Vorlesungsversuche ¹⁾.

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1) Das Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs. Diese wichtige Eigenschaft des Wasserstoffs, welche neben den chemischen Eigenschaften auf die metallische Natur dieses Elementes hinweist, kann in sehr einfacher Weise folgendermaassen bewiesen werden.



Zwei Kupferdrähte von 1.5—2 Millimeter Stärke sind durch zwei kurze Glasröhren *a* und *b* (Fig. 1) hindurchgesteckt und mittelst Gypsbreies in der Weise befestigt, dass sie sich nirgends berühren. Auf die untere Glasröhre steckt man einen gut passenden Kork, der dazu dient, um mittelst eines Statives das isolirte Kupferdrahtpaar senkrecht aufstellen zu können. Die oberen Enden der Kupferdrähte biegt man gabelförmig auseinander und verbindet die beiden durch einen sehr feinen Platindraht, welchen man einfach durch Aufwinden auf die beiden Schenkel befestigt. Die unteren Enden des Drahtpaares biegt man rechtwinklig nach aussen und verbindet dieselben mit Hilfe von Klemmschrauben mit den beiden Polen einer Batterie von 2—3 Elementen. Hierdurch erscheint der dünne Platindraht, wenn er sich in

der Luft befindet, lebhaft glühend. Stülpt man nun einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder über den glühenden Draht, so entzündet sich das Gas und die Flamme drängt sich aus demselben vor. Sobald man den Cylinder so tief hinunterdrückt, dass der Platindraht von

¹⁾ Chem. Centr. 1865, S. 948.

¹⁾ Vorgelegt der k. u. naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Budapest in der Fachsitzung im Mai 1878.