

#### 491. W. Demel: Entgegnung auf Hrn. H. Salkowski's Bemerkung.

(Eingegangen am 6. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. H. Salkowsky bemerkt auf S. 1446 dieser Berichte, dass er die in meiner Abhandlung „Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums“<sup>1)</sup> enthaltenen Verbindungen  $10\text{ZnO}$ ,  $4\text{As}_2\text{O}_5 + 11\text{H}_2\text{O}$  und  $10\text{CdO}$ ,  $4\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$ , ebenso auch  $6\text{CdO}$ ,  $4\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$  schon vor längerer Zeit kennen gelehrt habe. Es war mir nicht unbekannt, dass Hr. H. Salkowsky in seiner Abhandlung: „Ueber einige arsensaure Salze und eine neue Bestimmungsmethode des Wismuths“<sup>2)</sup>, die Verbindungen  $5\text{ZnO}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $5\text{ZnO}$ ,  $2\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , ferner  $5\text{CdO}$ ,  $2\text{AsO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , sowie  $2(3\text{CdO}$ ,  $\text{AsO}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$  beschrieben hat; da ich jedoch die Verbindung  $10\text{ZnO}$ ,  $4\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$ , sowie die entsprechende Cadmiumverbindung als Zersetzungsprodukte der ursprünglichen einfach sauren, arsensauren Salze mittelst Wasser erhielt, so glaubte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Reaction lenken zu müssen.

Durch ein Versehen ist es geschehen, dass ich nur bei der Verbindung  $3\text{ZnO}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  die oben angeführte Abhandlung der Hrn. H. Salkowsky genannt habe; es lag nicht in meiner Absicht dessen Priorität zu verletzen.

#### 492. O. Pawel: Ueber Roussin'sche Salze.

(Eingegangen am 7. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Notiz über das Roussin'sche Salz<sup>3)</sup> habe ich gezeigt, dass die als Stickoxyd-Schwefeleisen beschriebene Verbindung ein mit Schwefel verunreinigtes Gemenge mehrerer Salze ist und dass sie stets ein Alkalimetall enthält.

Das nach den Angaben von L. Roussin, J. O. Rosenberg und Demel dargestellte Salz ist ein Gemenge von Kalium-, Ammonium- und, wie es scheint, selbst Eisensalz, das nach Z. Roussin erhaltene ein Gemenge von Kalium-, Calcium- und Eisensalz, während die nach Porczynsky gewonnene Verbindung neben dem Natriumsalze mehr oder weniger vom Eisensalze und fast immer etwas Calciumsalz enthält. Das Calciumsalz stammt aus dem Schwefelnatrium bzw. aus dem Aetznatron, aus welchem das Schwefelnatrium dargestellt ist.

Die Verunreinigung mit etwas Lithium und mit Spuren von Rubidium ist natürlich bedeutungslos.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1279.

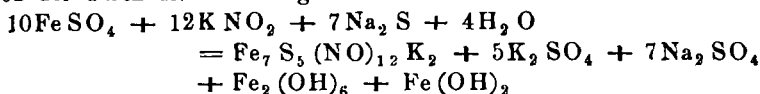
<sup>2)</sup> Journ. pr. Ch. 104, 129.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1407.

Das Kaliumsalz, nach meiner Analyse



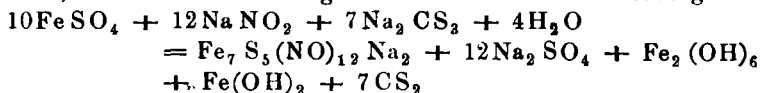
stellt man am bequemsten aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Kalium und Schwefelkalium oder Schwefelnatrium dar, indem man entweder 0.02 der durch die Gleichung:



angezeigten Quantitäten der reinen Salze auf 1 l Wasser vertheilt auf einander wirken lässt, oder zu einer heissen Lösung von 80 g gewöhnlichem, etwa 50 procentigen Kaliumnitrit in ungefähr 600 ccm Wasser eine Lösung von 40 g Schwefelnatrium in beiläufig 300 ccm Wasser zusetzt und darauf eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in etwa 300 ccm Wasser einträgt<sup>1)</sup>. Selbstverständlich muss, wenn man gewöhnliches, Aetzkali enthaltendes Kaliumnitrit verwendet, dessen Wirkungswerth vorher bestimmt werden. Denn schon ein geringer Ueberschuss von Eisenvitriol giebt zur Bildung von Eisensalzen Anlass und ein grösserer zerstört beim Erwärmen alle Roussin'schen Salze; dieselbe Wirkung hat ein grösserer Ueberschuss von salpetrigsauren Salzen, während man beim Ueberschuss von Schwefelalkali schliesslich wohl einen bedeutenden, grösstentheils aus einem unlöslichen Doppelsulfide des Eisens und Alkalimetalls bestehenden Rückstand, aber kein Roussin'sches Salz in Lösung erhält.

Hält man sich an die angegebenen Verhältnisse und reinigt das Salz auf die in meiner Notiz beschriebene Weise, dann gelingt es, das Kaliumsalz rein darzustellen. Das Natriumsalz bildet sich durch analoge Reactionen wie die Kaliumverbindung. Am leichtesten erhält man es aus Eisenvitriol, salpetrigsaurem Natrium und Schwefelnatrium durch vorsichtiges Erhitzen der Lösungen über dem Wasserbade. Man versetzt das heisse Filtrat mit Sodalösung, presst die aus der filtrirten Flüssigkeit nach einigen Tagen anschliessenden, büschelförmig gruppirten Nadeln von der Mutterlauge, welche meist etwas vom noch löslicheren Eisensalze enthält, ab, trocknet rasch, zieht mit Schwefelkohlenstoff aus und lässt die concentrirte, alkoholische Lösung des trockenen Salzes über Aetzkali, anfangs im Vacuum stehen.

Das Schwefelnatrium kann durch Natriumsulfocarbonat ersetzt werden; doch muss man sich genau an die durch die Gleichung



angegebenen Verhältnisse halten und darf nur allmählig und gelinde

<sup>1)</sup> Ich wiederhole diese Zahlen, weil sich in meine erste Mittheilung unliebsame Fehler eingeschlichen haben.

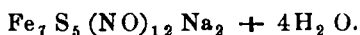
unter wiederholtem Schütteln über dem Wasserbade erwärmen und nur so lange als Schwefelkohlenstoff entweicht.

Das auf diese Weise dargestellte Salz ist erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus alkalischen Lösungen frei von Eisensalz zu erhalten.

Am reinsten bekommt man die Natriumverbindung aus dem Calcium- oder Bariumsalze durch Zersetzung mittelst Natriumcarbonat. Sie krystallisirt in langen, fast sammetglänzenden, weichen, monoklinen Nadeln und löst sich in Wasser ziemlich leicht auf.

Das reine Salz fängt auch erst bei 80° an Stickoxyd abzugeben, ist aber sonst viel weniger luftbeständig, wie das schwerer lösliche Kaliumsalz.

Die Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Salzes führte zur Formel

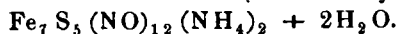


	Berechnet	Gefunden
Fe	38.06	38.20
S	15.53	15.74
N	16.31	16.56
Na	4.46	4.43
H <sub>2</sub> O	7.00	7.37.

Das Ammoniumsalz unterscheidet sich vom Kaliumsalz nur durch seine etwas geringere Löslichkeit in Wasser; seine Bildungsweisen sind denen des Kalium- und Natriumsalzes gleich. Am leichtesten ist es aus dem Natriumsalze zu erhalten, dessen wässrige Lösung durch Ammoniumcarbonat gefällt wird.

Man filtrirt von dem schwarzen Niederschlage ab, wäscht denselben mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat bis dieses farblos abläuft, löst in warmem, schwach ammoniakalischem Wasser auf und krystallisirt 1—2 Mal aus warmem, durch einen Tropfen Ammoniak alkalisch gemachten Wasser um.

Das Ammoniumsalz besitzt nach meiner Analyse die Formel



	Berechnet	Gefunden
Fe	39.83	40.00
S	16.26	16.44
N	19.92	19.97
H <sub>2</sub> O	10.97	10.72.

Es krystallisirt wie das Kaliumsalz in harten, demantglänzenden, monoklinen, tafelförmigen Krystallen, löst sich in Wasser mit lichtbrauner (das Kaliumsalz mit dunkelbrauner) Farbe auf und beginnt sich bei 80° zu zersetzen.

Aus dem Ammoniumsalz lassen sich die Salze des Calciums, Bariums, Magnesiums u. s. w. darstellen, indem man die verdünnte

Lösung mit einem ganz kleinen Ueberschusse des betreffenden Hydroxydes über dem Wasserbade erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht; aus der Bariumverbindung aber können die Salze der schweren Metalle erhalten werden.

Unter allen Roussin'schen Salzen ist die schwer lösliche Kalium- und Ammoniumverbindung die beständigste; das Natriumsalz ist schon weniger beständig, auch die Salze des Calciums, Bariums, des Magnesiums und des Zinks zersetzen sich leicht. Die einatomigen Salze der magnetischen Metalle sind einigermaassen beständig, die zweiatomigen aber scheinen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zerfallen, ebenso die Salze des Kupfers, Quecksilbers und Silbers, während das Bleisalz, wie es scheint, eine grössere Beständigkeit besitzt.

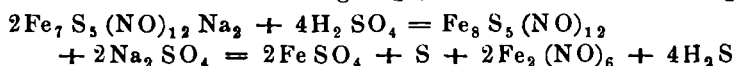
Das Ferrosalz bildet sich nicht blos bei der Zersetzung des Bariumsalzes durch Eisensulfat, sondern auch beim wiederholten gelinden Erwärmen der Lösung von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalz mit einem kleinen Ueberschusse von Eisenvitriol; es ist daher allen mittelst überschüssigem Eisensulfat oder Eisenchlorür dargestellten Roussin'schen Salzen beigemengt, wie aus der Gleichung:

$\text{Fe}_7 \text{S}_5 (\text{NO})_{12} \text{Na}_2 + \text{Fe SO}_4 = \text{Fe}_8 \text{S}_5 (\text{NO})_{12} + \text{Na}_2 \text{SO}_4$   
zu begreifen ist.

Das Ferrosalz ist auch in dem Produkte enthalten, welches durch vorsichtige Behandlung eines der vorher genannten Alkalimetallsalze oder Alkalierdemetallsalze mit Säuren erhalten wird, ja es ist dies der bequemste Weg die Verbindung rasch herzustellen.

Am besten verwendet man das Natriumsalz, dessen gekühlte, wässrige Lösung mit Schwefelsäure gefällt wird; man filtrirt ab, wäscht mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus, presst gut ab und krystallisirt einige Mal aus Aether um.

Die Ausbeute ist eine nur geringe, wie es auch die Gleichung:



veranschaulicht; denn der schon durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff hervorgerufene Zerfall des Ferrinitrosides leitet eine neue Zersetzung des Ferrosalzes ein.

Das auf die Weise dargestellte Salz löst sich in Wasser leicht auf, noch leichter als die Natriumverbindung; es zersetzt sich schon bei 55° und ist überhaupt sehr wenig beständig.

Die Lösung reagirt neutral und setzt sich mit den Carbonaten der Alkalimetalle in die betreffenden Alkalimetallsalze um ohne jegliches Aufbrausen.

Die Analyse führte zur Formel  $\text{Fe}_8 \text{S}_5 (\text{NO})_{12} + 8\text{H}_2 \text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
Fe	40.28	40.40
S	14.39	14.56
N	15.10	15.28
H <sub>2</sub> O	12.96	13.08.

Ich vermute, dass auch bei der Ueberhitzung der wässerigen Lösungen der reinen Alkalimetallsalze durch die dabei eingeleitete Oxydation Eisenvitriol und somit Ferrosalz gebildet wird, welches beim weiteren Erwärmen zerfällt.

Unter dem Namen Stickoxyd-Schwefeleisenkalium und Stickoxyd-Schwefeleisennatrium sind Verbindungen bekannt, die aus dem vermeintlich alkalifreien Stickoxyd-Schwefeleisen durch Kochen mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten werden. Nach Roussin hat das Natriumsalz die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{NO})_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$ , nach Porczinsky  $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{NO})_4\text{Na}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  und nach Rosenberg  $\text{Fe}_8\text{S}_9(\text{NO})_{18}\text{Na}_8 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Ich habe das Natriumsalz untersucht; der Bequemlichkeit halber will ich es Salz II. nennen.

Die Lösung des eben beschriebenen Ammoniumsalzes wurde über dem Wasserbade so lange mit Aetznatron erhitzt, als Ammoniak entwich. Das Ammoniumsalz wird zunächst in das Natriumsalz I. und dies erst unter Abscheidung von Eisenoxyd in das Salz II. umgewandelt.

Die aus der dunkelrothgelben, über Schwefelsäure und Kalk gestellten Flüssigkeit im Vacuum sich ausscheidenden, grossen, harten, wie es scheint, monoklinen Krystalle wurden zerstoßen, gut abgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, abermals sorgfältig abgepresst und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die Krystalle sind schwarzroth, das Pulver derselben rothbraun. Die wässerige Lösung reagirt neutral, Aether bleibt über dem gepulverten Salze vollkommen farblos, Alkohol löst das Salz klar auf.

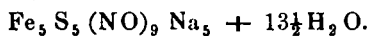
Das rasch getrocknete Salz beginnt sich erst bei  $115^\circ$  zu zersetzen. Die Krystalle werden an der Luft allmählig durch das Kohlendioxyd angegriffen und verwittern; die wässerige Lösung reagirt dann alkalisch und lässt, mit Alkohol behandelt, einen Rückstand von Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Eisenoxyd und basischem Eisensulfat.

Rascher wird die wässerige Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt, die alkoholische schon binnen wenigen Minuten. In allen diesen Fällen wird unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Eisenoxyd Natriumsalz I. gebildet.

Dieselbe Umwandlung erleidet langsam beim Kochen die

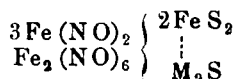
wässrige Lösung, rascher die alkoholisch; freies Alkali hindert diese Zersetzung.

Die Analyse wurde in der nämlichen Weise wie bei den Verbindungen I. ausgeführt; aus den gefundenen Zahlen ergibt sich das einfachste Verhältniss



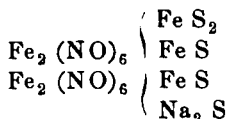
	Berechnet	Gefunden
Fe	26.21	26.10
S	14.93	14.50
N	11.79	11.86
Na	10.76	11.11
H <sub>2</sub> O	22.75	23.03.

In meiner ersten Notiz über die Salze I. habe ich mich für die theoretische Formel

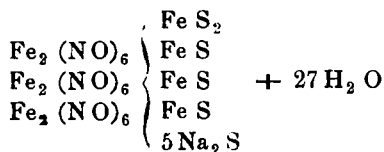


entschieden; wegen der schwarzen Farbe dieser Salze auch im feingepulverten Zustande glaubte ich in denselben vorwiegend Ferro-nitrosid annehmen zu sollen.

Da es aber andererseits schwer zu begreifen ist, dass eine Ferro-nitrosid enthaltende Verbindung sich bei einer Reaction bilden soll, die durch längeres Erwärmen unterstützt werden muss, möchte ich doch für das Natriumsalz I. der Formel



den Vorzug geben und das Natriumsalz II. als



ansprechen.

Der veränderte Charakter des Salzes II. wäre dann vornehmlich durch den grösseren Gehalt an Schwefelnatrium bedingt.

Die Zusammensetzung des Salzes II., nähert sich der einfachen Formel



Aus anderen Gründen liegt es nahe, ein solches Radical in den Roussin'schen Salzen anzunehmen und es war dies auch die erste Vorstellung, die ich mir über das räthselhafte Gefüge dieser merkwürdigen Körper gebildet habe; doch zwangen mich Thatsachen, bald diese einfache Anschauung fallen zu lassen.

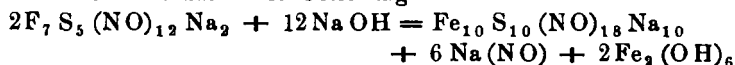
So weist das ganze Verhalten des Salzes II. darauf hin, dass der darin enthaltene Schwefel an das Natrium gebunden ist. Die für die Salze I. und II. aufgestellten Formeln sind allerdings complicirt, aber sie sind im Einklang mit allen bisher über diese Salzklassen bekannt gewordenen Thatsachen.

Man begreift zunächst, dass die labile Gruppierung II. Neigung hat in das stabilere System I. überzugehen. Die Gleichung:

$$\text{Fe}_{10}\text{S}_{10}(\text{NO})_{18}\text{Na}_{10} + \text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{Na}_2 \\ + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{Na}(\text{NO}) + \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$$

gibt über die Einzelheiten dieser Umwandlung eine klare Rechenschaft.

Andererseits erhalten die Vorgänge bei der Bildung des Salzes II. aus dem Salze I. durch die Gleichung:



eine befriedigende Erklärung. Es ist in hohem Grade beachtenswerth, dass ein Theil des Eisens (aus einem Molekül Salz I. treten zwei Atome Eisen heraus) bei dieser niedrigeren Temperatur (kaum 100°) als krystallinisches Oxyd in Form von metallisch glänzenden, in der Glühhitze beständigen Blättchen ausgeschieden wird. Beiläufig will ich bemerken, dass auch der beim längeren Kochen der Roussin'schen Salze mit Säuren ausgeschiedene Schwefel zum grossen Theile krystallinisch ist, aus glänzenden, monoklinen Nadeln besteht.

$\text{FeS}_2$  nehme ich darum in den Roussin'schen Salzen an, weil nach der allmählig an der Luft vor sich gehenden oder beim Erhitzen explosionsartig verlaufenden Zersetzung aller dieser Körper ein schwarzer, in Wasser unlöslicher, an der Luft sehr beständiger, erst durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure löslicher Rückstand auftritt, der nur Eisen und Schwefel enthält; das auf nassem Wege dargestellte Sulfid  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  ist eine sehr unbeständige, sich rasch an der Luft oxydierende Verbindung.

Für die Annahme der Präexistenz von Doppelschwefeleisen in den Roussin'schen Körpern spricht auch das unter Umständen bei der Darstellung des Verbindungen I. in grosser Menge auftretende, zusammengesetzte Sulfid  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{M}_2\text{S}$ .

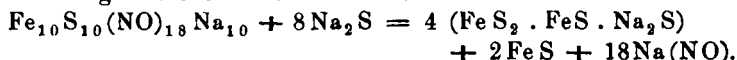
Durch die Einwirkung von Schwefelnatrium wird zunächst das Natriumsalz I. in das Salz II. umgewandelt, worauf bei weiterem Ueberschusse von Schwefelalkali und längerer Einwirkung desselben in der Wärme die Eisennitroside vollends in Sulfide überführt werden, so dass schliesslich der Rückstand der Hauptmasse nach aus dem von R. Schneider<sup>1)</sup> beschriebenen Sulfide  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$  besteht. Die dunkelgrüne, sich Anfangs bildende Lösung scheint das

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CXXXVI, S. 460, 1869.

Sulfoferrat zu sein; sie geht beim Erwärmen allmählig in das eben genannte, zusammengesetzte Sulfid über, wobei Persulfide des Natriums auftreten, wie aus der Gleichung

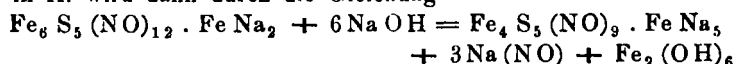


zu ersehen ist. Die für das Natriumsalz II. gegebene Formel lässt die Bildung dieses Sulfides voraussehen:



In der That ist es mir nicht gelungen, das zusammengesetzte Sulfid Schneider's bei dieser Reaction frei von Schwefeleisen zu erhalten; auch leitet das untersalpetrigrsaure Salz in der Wärme eine Zersetzung ein, wie aus den kleinen Mengen entweichenden Ammoniaks zu entnehmen ist. Aus dem Ammoniumsalze I. lässt sich das Calcium-, Barium- und Magnesiumsalz II. herstellen und aus der Bariumverbindung können auch die anderen Salze II. erhalten werden.

Ich will nur noch bemerken, dass man in den Salzen I. das vierwerthige Radical  $\text{Fe}_6\text{S}_3(\text{NO})_{12}$  und in den Salzen II. das siebenwerthige Radical  $\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_9$  annehmen kann; der Uebergang von I. in II. wird dann durch die Gleichung



versinnlicht.

Fortgesetzte Studien müssen darüber Aufschluss geben, ob die aufgestellten Gleichungen sich mit den in Wirklichkeit stattfindenden Reactionen decken oder nicht. Ich behalte mir die Untersuchung über die nahen Beziehungen der Roussin'schen Salze zu den Nitroprussiden vor, durch welche ein klarer Einblick in die Constitution beider Salzarten zu gewinnen sein dürfte.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

#### 493. C. Böttinger: Ueber die Zersetzung der Mesoxalsäure durch Schwefelwasserstoff.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich konnte ich zeigen, dass Glyoxylsäure <sup>1)</sup> und Brenztraubensäure <sup>2)</sup> in wässriger, mit Silberoxyd versetzter Lösung durch Schwefelwasserstoff in die Reductionsprodukte ihrer geschwefelten Analoga übergeführt werden. Es blieb noch übrig, das Verhalten der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 198.

<sup>2)</sup> ibid. Bd. 188.