

**408. W. Manchot und H. Gall: Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel, III. Mitteil.: Der Reduktionsvorgang beim Eisen.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1927.)

In der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der Reduktionsvorgang, welcher zu der einwertigen Stufe des Nickels führt, behandelt und aufgeklärt. Die weitgehende Analogie, welche die Schwefel-Stickoxyd-Verbindungen des Eisens und Kobalts mit denjenigen des Nickels zeigen, machen es zwar an sich schon wahrscheinlich, daß auch bei Eisen und Kobalt der Reduktionsvorgang dem gleichen Typus angehört, indessen war es natürlich sehr wünschenswert, zumal beim Eisen den direkten Nachweis der Reduktion zu führen. Hierbei sind wir zuerst erheblichen experimentellen Schwierigkeiten begegnet, welche sich aber schließlich überwinden ließen.

**Darstellung des Eisen(II)-mercaptids,  $\text{Fe}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ .**

Die genannten Schwierigkeiten wurden durch die Unhandlichkeit und schlechte Zugänglichkeit des Ferromercaptids hervorgerufen. Claesson<sup>2)</sup>, welcher eine Reihe von Mercaptiden beschrieben hat, ist mit dem Eisen(II)-mercaptid nicht zustande gekommen. Er bemerkt, daß es sehr zersetzlich sein müsse, und hat keine Analysen ausgeführt.

Bringt man Eisen(II)-Salz mit Mercaptan und Alkali zusammen, so bekommt man einen schwärzlichen Niederschlag, der aber sehr unhandlich ist und sich rasch zersetzt. Weit besser geht man von reinem Eisen(III)-chlorid aus und behandelt dies zunächst mit überschüssigem Mercaptan in der Wärme, gibt hierauf Ammoniak zu und läßt nach abermaligem Zusatz von Mercaptan und Alkohol längere Zeit unter Luft-Abschluß stehen.

Folgende Arbeitsweise hat sich am besten bewährt: Man benutzt reines, sublimiertes, wasser-freies Eisen(III)-chlorid, um ein genau definiertes Ausgangsmaterial zu haben. 3 g  $\text{FeCl}_3$  werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Äthylmercaptan versetzt. Man erwärmt dann im Wasserbad auf 40°, bis fast alles Eisen(III)-Salz in Eisen(II)-Salz übergeführt ist, was einige Minuten erfordert. Hierauf gibt man getrennt hintereinander 30 ccm 12-proz. Ammoniak, 10 g Äthylmercaptan und 10 ccm Alkohol hinzu. Hierbei fällt das Eisen(II)-mercaptid als ein körniger und gut filtrierbarer Niederschlag aus im Gegensatz zu den sonst entstehenden schleimigen und unfiltrierbaren Massen. Man läßt dann noch mindestens 12 Std. bei sorgfältigem Luft-Abschluß stehen und filtriert auf einer Nutsche rasch ab unter Überspülen mit einem sehr lebhaften Stickstoffstrom, wäscht mit ausgekochtem, eiskaltem Wasser gründlich aus, bis das Filtrat farblos ist und verdrängt das Wasser durch eiskalten Spirit und schließlich durch absol. Alkohol. Alle diese Operationen müssen unter sorgfältigem Fernhalten von Luft, am besten im Stickstoffstrom, ausgeführt werden.

Das so dargestellte Eisen(II)-mercaptid hat interessante Eigenschaften: Es ist äußerst autoxydabel und zeigt in noch viel auffallenderem Grade diese Eigenschaft, als dies für Pyrit und andere Eisensulfide bekannt ist. Wenn man es an die Luft bringt oder gar auf einem Tonteller ausbreitet, so fängt es an zu rauchen, wird klebrig, schmierig durch Entstehung von öligem Disulfid und kommt sogleich ins Glühen. Leitet man Sauerstoff darüber, so erfolgt noch heftigere Verbrennung mit großer blauer Flamme.

<sup>1)</sup> B. 60, 2175 [1927].<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 15, 202 [1877].

Schüttelt man das Eisen(II)-mercaptid mit Sauerstoff und Alkohol als Acceptor, so tritt Aldehyd auf, welcher am Geruch und an der starken Reaktion mit fuchsin-schweflicher Säure sehr deutlich zu erkennen ist. Die gleiche Erscheinung wurde früher beim zweiwertigen Chrom beobachtet<sup>3)</sup>.

Infolge dieser Eigenschaften ist es natürlich schwierig, das Eisen(II)-mercaptid vollkommen rein darzustellen. Wir mußten uns begnügen, das Atomverhältnis Eisen zu Schwefel zu bestimmen.

I. 0.6656 g Subst.: 5.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>, 0.2546 g BaSO<sub>4</sub>. — II. 0.1340 g Subst.: 4.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>, 0.2072 g BaSO<sub>4</sub>. — III. 0.2013 g Subst.: 6.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>, 0.3344 g BaSO<sub>4</sub>.

Fe(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Fe:S = 1:2. Gef. Fe:S = 1:2.16, 1:1.93, 1:2.07.

I ist alkohol-feucht, bei II und III war der Alkohol nochmals durch Wasser verdrängt und das Präparat flüchtig auf Ton abgepreßt worden.

Aus den Analysen ergibt sich, daß ein nahezu reines Eisen(II)-mercaptid gewonnen wurde, welchem höchstens Spuren von Eisenoxyd beigemischt sind.

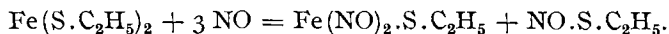
#### Der Reduktionsvorgang bei der Entstehung von Nitroso-eisen(I)-mercaptid.

Das Eisen(II)-mercaptid reagiert mit Stickoxyd außerordentlich lebhaft schon bei Zimmer-Temperatur mit deutlicher positiver Wärmetönung. Die im Reaktionsrohr befindliche Masse bekommt ein feuchtes Aussehen und sackt zusammen; gleichzeitig tritt an den Rohrwänden ein rotes Öl auf, welches, durch Austreiben mit Stickoxyd in einer mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch gekühlten Vorlage aufgefangen, die intensiv zinnoberrote Farbe zeigt, welche für das Nitrosylmercaptid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.NO, charakteristisch ist, mit dem es auch nach seinem eigentümlichen Geruch, seiner leichten Oxydierbarkeit und großen Flüchtigkeit, sowie in allen anderen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Wendet man ein alkohol-freies und nach Möglichkeit getrocknetes Eisen(II)-mercaptid an, so wird das Dinitroso-eisen(I)-mercaptid sogleich in krystallisiertem Zustand gewonnen. Die Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren scharf den von K. A. Hofmann<sup>4)</sup> angegebenen Schmp. 78°. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung Fe(NO)<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

0.1694 g Subst.: 9.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>, 0.2237 g BaSO<sub>4</sub>.

FeSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(NO)<sub>2</sub>. Ber. Fe 31.55, S 18.12. Gef. Fe 31.64, S 18.13.

Um die Ausbeute an Eisen(I)-nitroso-mercaptid zu bestimmen, wurde die im Reaktionsgefäß hinterbleibende Substanz in der Wärme extrahiert und filtriert. Es hinterblieben kleine Mengen von Eisenoxyd und Eisen(II)-mercaptid. Die Menge an Eisennitrosoverbindung betrug 78% der vollständigen Umwandlung. Die Menge des aufgefangenen Nitrosylmercaptans betrug, bezogen auf das gefundene Eisen-nitroso-mercaptid 1 Mol. Die Reduktion des Eisen(II)-mercaptids erfolgt also nach der Gleichung:



Bequemer ist es natürlich, das noch alkohol-feuchte Eisen(II)-mercaptid direkt mit Stickoxyd zu behandeln, und in dieser Form hat man zugleich eine bequeme Darstellungsweise für das Eisen-dinitroso-mercaptid. Auch

<sup>3)</sup> Manchot, Ztschr. anorgan. Chem. **27**, 431 [1901]; A. **325**, 125 [1902].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **9**, 300 [1895].

hier läßt sich die massenweise Entstehung des Nitrosylmercaptids sofort erkennen.

Für diese Versuche wurden die in der vorstehenden Weise dargestellten und analysierten Präparate von Eisen(II)-mercaptid benutzt, wobei die Einwäge für die Analyse gleichzeitig mit dem Beginn der Stickoxyd-Versuche ausgeführt wurde. Natürlich muß man sich mit der Einführung des Mercaptids in das Reaktionsrohr sehr beeilen. Um den Versuch mit alkohol-freiem Material auszuführen, wurde das von der Darstellung her noch alkohol-feuchte Mercaptid zur Verdrängung des Alkohols nochmals mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, dann auf Ton in Stickstoff-Atmosphäre abgepreßt, möglichst rasch in ein mit Stickstoff gefülltes Gefäß überführt und gewogen und hierauf — wiederum sehr rasch — in ein mit Stickstoff erfülltes Rohr eingebracht, in welches man den NO-Strom eintreten ließ. Es beginnt, ohne daß Wärme-Zufuhr erforderlich wäre, eine sehr lebhaft Absorption des Stickoxyds. Die schwarze Masse sintert zusammen und bekommt ein feuchtes, etwas schmieriges Aussehen. Gleichzeitig tritt an den Wänden ein gefärbtes Öl auf. Um die Reaktion vollständig zu machen, ließ man noch mehrere Stunden in der NO-Atmosphäre stehen und trieb dann das Nitrosylmercaptid im NO-Strom bei 40° vollständig in die mit Aceton-Kohlensäure gekühlte Vorlage über.

Führt man den Ansatz in der ursprünglichen Form aus, wie sie K. A. Hofmann, der erste Darsteller dieser Substanz, angegeben hat, so sind die Ausbeuten an Eisenverbindung und Nitrosylmercaptid viel geringer. Doch kann man auch hier den eigentümlichen Geruch des Nitrosylmercaptids, zumal wenn man es einmal kennen gelernt hat, deutlich wahrnehmen<sup>5)</sup>.

Für den Reduktionsvorgang bei der Entstehung des Dinitroso-eisen(I)-thiosulfats,  $(\text{NO})_2\text{Fe} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , gilt ebenfalls Entsprechendes wie bei der Nickelverbindung, d. h. man kann dieselbe Reaktionsfolge annehmen wie dort, welche wahrscheinlich über ein dem Nitrosylmercaptid analoges Nitrosylthiosulfat,  $\text{ON} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , geht, aus dessen Zersetzung dann Stickoxyd und tetrathionsaures Kalium entstehen. In der Tat ließ sich auch hier Tetrathionsäure nachweisen, wenn man den zur Darstellung des Eisen(I)-nitroso-thiosulfats dienenden Ansatz in ähnlicher Weise, wie es bei der Nickelverbindung angegeben ist, verarbeitet. Das Herausarbeiten des Tetrathionats ist hier wesentlich schwieriger, weil die Eisen-nitroso-Verbindung selbst viel löslicher ist als die Nickelverbindung und sich daher auf Zusatz von Alkohol nur sehr unvollkommen abscheidet. Indessen gelang es, Tetra-thionat qualitativ sehr deutlich mit Hilfe der von Foerster und Hornig<sup>6)</sup> angegebenen Reaktionen nachzuweisen.

Hiernach ist klar, daß die für die Entstehung des Nitroso-eisen(I)-mercaptids geltende Reaktionsfolge den allgemeinen Typus der Reaktionen darstellt, welche zu der Bildung der Schwefel-eisen-stickoxyd-salze (Roussin-schen Salze) führen: Für den einfachsten Repräsentanten dieser Körperklasse, das Salz  $(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{I}) \cdot \text{S} \cdot \text{K}$ , kommt man somit zu der Bildungsreaktion:



Zur Stütze dieser Reaktionsgleichung möchten wir anführen, daß bei der Einwirkung von Äthylnitrit auf Kaliumhydrosulfid,  $\text{HS} \cdot \text{K}$ , eine intensiv

<sup>5)</sup> Beim Abschluß dieser Versuche erhalte ich Kenntnis von einer im August-Heft der Annalen erschienenen Abhandlung von Reihlen. Es mag hier genügen, darauf hinzuweisen, daß Reihlen die Entstehung des Nitrosylmercaptids bei seinen Versuchen übersehen hat. Ich behalte mir vor, an anderer Stelle hierauf zurückzukommen.

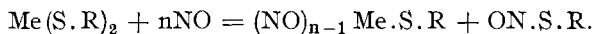
Manchot.

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **125**, 86 [1922].

rote, ölige Substanz auftritt, in welcher nach Farbe und Entstehungsweise ein Analogon des Nitrosylmercaptids  $\text{ON.S.C}_2\text{H}_5$ , also die Verbindung  $\text{ON.S.K}$ , vermutet werden darf.

Bei der Darstellung der Verbindung  $(\text{NO})_2\text{Fe.S.K}$  nach Pavel<sup>7)</sup>, wo man Ferrosulfat, Kaliumhydrosulfid und Kaliumnitrit aufeinander einwirken läßt, ist allerdings zunächst nur das schwarze Salz  $(\text{NO})_7\text{Fe}_4\text{S}_3\text{K}$  direkt faßbar. Aber dieses entsteht hier sekundär aus dem roten Salz  $(\text{NO})_2\text{Fe.S.K}$  und  $(\text{NO})\text{FeCl}_2$ , entsprechend der von Manchot und Linckh ausgeführten Synthese aus den letztgenannten beiden Verbindungen, wie man es umgekehrt auch in die Komponenten, aus denen es nach dieser Synthese entsteht, zerlegen kann. Mit der Aufklärung des Reduktionsvorganges bei der Entstehung der Roussinschen Salze der roten Reihe, wie  $(\text{NO})_2\text{Fe.S.C}_2\text{H}_5$  und  $(\text{NO})_2\text{Fe.S.SO}_3\text{K}$ , sowie  $(\text{NO})_2\text{Fe.S.K}$ , ist somit für die Salze der schwarzen Reihe der Entstehungs- und Reduktionsmechanismus ebenfalls aufgedeckt.

Damit wird auch die Frage beantwortet, welche Rolle gerade der Schwefel bei der Entstehung dieser Verbindungen spielt. Es ist die chemische Affinität des Schwefels zum Stickoxyd, welche letzteres befähigt, aus den Nickel-, Eisen- und Kobaltverbindungen vom Typus  $\text{Me(S.R)}_2$  einen S.R-Rest in der Form  $\text{NO.S.R}$  herauszureißen. Es gilt also für Eisen, Nickel und Kobalt<sup>8)</sup> die allgemeine Reaktionsgleichung:



Hier ist für Eisen und Kobalt  $n = 3$ ; für Nickel  $n = 2$ . Vom Kobalt ist der Repräsentant dieser Körperklasse die früher von mir dargestellte Verbindung<sup>9)</sup>  $(\text{NO})_2\text{Co.S.SO}_3\text{K}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Es dürfte zweckmäßig sein, schließlich noch etwas auf die Vorstellungen einzugehen, welche man sich von der Natur des einwertigen Eisens, Nickels und Kobalts in diesen Verbindungen zu machen hat. Wie schon früher bemerkt, darf man von diesen Nitrosoverbindungen der einwertigen Metalle nicht so intensive Wirkungen des einwertigen Zustandes erwarten, wie sie etwa bei der Verbindung  $\text{FeCl}$  vorauszusetzen wären. Immerhin kann man mit dem Nickel(I)-cyanür ganz gut umgehen, wenn man es vor Luft-Zutritt schützt.

Der ungesättigte Zustand ist in diesen Nitrosoverbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels durch die Bindung des Stickoxydes zu einem großen Teil aufgefüllt, so daß sie auch dem Sauerstoff gegenüber sich verhältnismäßig widerstandsfähig verhalten. Es erscheint die Nitrosoverbindung des Eisens gewissermaßen als Vorstufe der Oxydation durch das Stickoxyd, gerade so, wie man die Verbindung  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NO}$  als die Vorstufe der bei höherer Temperatur einsetzenden Oxydation des Eisen(II)-sulfats durch das Stickoxyd auffassen kann<sup>10)</sup>. Der ungesättigte Zustand ist also durch die Bindung von  $\text{NO}$ -Gruppen zu einem großen Teil abgesättigt,

<sup>7)</sup> B. 15, 2600 [1882].

<sup>8)</sup> Beim Kobalt hat sich ebenfalls eine reichliche Entstehung des Nitrosylmercaptids bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Kobalt(II)-mercaptid ergeben. Die weiteren Versuche, welche einige experimentelle Schwierigkeiten bieten, sind noch nicht abgeschlossen.

<sup>9)</sup> B. 59, 2447 [1926].

<sup>10)</sup> Gay, Thèse, Paris Faculté des Sciences 1895; Manchot, Ztschr. anorgan. Chem. 140, 35 [1924].

nur in anderer Weise als dieses durch die Bindung von negativen Ionen geschehen würde. Darauf weist auch das Verhalten des Nickels hin, von dessen zweifellos einwertigem Cyanür,  $\text{NiCy}$ , ausgehend, man ebenfalls zu einer Nitrosoverbindung der einwertigen Stufe gelangen kann.

Andererseits ist der Energie-Gehalt dieser Nitrosoverbindungen jedenfalls geringer als bei ihren NO-freien einwertigen Grundtypen. Der Energie-Inhalt des Grundtypus  $\text{MeX}$  ist aber zweifellos beträchtlich größer als derjenige der nächsthöheren Stufe  $\text{MeX}_2$ . Somit ergibt sich die Frage, welche Reaktion die notwendige Energie-Zufuhr für die Entstehung des einwertigen Metalls mit sich bringt. Nun zeigen alle normalen  $\text{Fe(II)}$ -Verbindungen die Eigenschaft, NO zu addieren, und zwar ist diese NO-Bindung von einer positiven Wärmetönung begleitet. Der Betrag für Eisen(II)-ammonium-sulfat und Eisensulfat, sowie Eisen(II)-chlorid ist ca. 11 kcal.<sup>11)</sup>.

Es muß also auch das Ferromercaptid zunächst NO addieren unter Auftreten einer positiven Wärmetönung. Zu dieser Reaktion kommt dann noch die Abspaltung des Nitrosylmercaptids, ON.S.R, dessen Bildung ebenfalls Energie liefert. Das Zusammenwirken beider Reaktionen liefert also die erforderliche Energie für die Entstehung der energie-reicheren niederen Stufe.

Es kommt ferner noch folgender Gesichtspunkt in Betracht: Diese Verbindungen sind zwar durch die NO-Addition verhältnismäßig stabilisiert, aber doch nicht absolut beständig. Beim Aufbewahren, auch bei Luft-, Licht- und Feuchtigkeits-Ausschluß, sammelt sich nach einiger Zeit stets eine große Menge von Stickoxyd in dem Gefäß. Wir schließen hieraus, daß diese Körper sich in einer Art metastabilem Zustand befinden, welcher eine verhältnismäßig langsame oder durch besondere Umstände erst ausgelöste Einstellung des Gleichgewichts bedingt. Dadurch wird die Abhängigkeit des NO-Gehaltes vom Partialdruck undeutlich, da Stickoxyd sich erst nach einiger Zeit merklich abspaltet. Einen ähnlichen Fall hat man bei den Kohlenoxyd-Verbindungen der Platinmetalle. Auch das Kohlenoxyd ist befähigt, Wertigkeitsstufen, z. B. beim Ruthenium und beim Osmium, zu stabilisieren, welche sonst sehr unbeständig und schwer oder noch gar nicht zugänglich sind. Bei diesen Verbindungen, so z. B. bei den Kohlenoxyd-Verbindungen des Platins und des Rutheniums, zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht eine unmittelbare Abhängigkeit des CO-Gehaltes vom CO-Druck. Beim Aufbewahren tritt allmählich Zersetzung ein. Diese Abhängigkeit wird aber deutlich bei höherer Temperatur, so daß man hier je nach dem CO-Druck verschiedene Stufen der Kohlenoxyd-Bindung isolieren kann, welche bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit nebeneinander auch in kohlenoxyd-freier Luft bestehen bleiben können.

<sup>11)</sup> vergl. Manchot, Ztschr. anorgan. Chem. **140**, 31 [1924].