

67. W. Manchot und H. Linckh:

Über die Konstitution und die Absorptionsspektren der Schwefeleisen-Stickoxyd-Verbindungen (Roussin'schen Salze) und ihre Beziehungen zu den dissoziierenden Ferro-Stickoxyd-Salzen.

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

(Eingegangen am 2. Februar 1926.¹⁾)

Nach meiner langen und ausführlichen Beschäftigung mit den dissoziierenden Ferrostickoxydsalzen vom Typus FeSO_4 , $\text{NO} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{NO}$ war es für mich von besonderem Interesse, ihre Konstitution mit derjenigen der Schwefeleisenstickoxydsalze zu vergleichen. Letztere unterscheiden sich von ersteren zunächst hauptsächlich darin, daß bei ihnen die interessanteste Eigenschaft der dissoziierenden Ferrostickoxydsalze, nämlich der leichte Zerfall in Stickoxyd und Eisensalz, also die Umkehrbarkeit der NO-Anlagerung, fehlt. Das Stickoxyd ist in den Schwefeleisenstickoxydsalzen fest gebunden, und man kann diese Substanzen leicht isolieren und wie andere beständige Substanzen aus heißen Lösungen umkrystallisieren. In ihnen ist das Stickoxyd nicht an Eisen, sondern an Schwefeleisen gebunden, d. h. an die Atomgruppe FeS, und chemische Affinität des Stickoxydes zum Schwefel scheint die festere und zugleich vermehrte Bindung des NO im Molekül zu verursachen. Während nämlich bei meinen Versuchen der Betrag von ein NO pro Atom Eisen als der Grenzwert der umkehrbaren NO-Bindung auftritt, und es niemals gelang, ihn zu überschreiten, sind in den Schwefeleisenstickoxydsalzen auf jede FeS-Gruppe zwei NO gebunden.

Die ersten Vertreter der Schwefeleisenstickoxydsalze wurden 1858 von Roussin²⁾ durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Schwefeleisen in komplizierter und nicht ohne weiteres zu deutender Reaktion entdeckt. Später hat Pavel³⁾ die entsprechenden Kaliumsalze aufgefunden und ihre empirischen Formeln $(\text{NO})_2\text{FeSK}$ und $(\text{NO})_7\text{Fe}_4\text{S}_3\text{K}$ sichergestellt. Man unterscheidet eine Reihe roter und eine Reihe schwarzer Salze, welche sämtlich die Gruppe $\text{FeS}(\text{NO})_2$ im Anion enthalten, während Ammonium, Kalium und andere als Kation auftreten. Über den Reaktionsmechanismus ihrer Entstehung hat der schwedische Forscher Rosenberg⁴⁾ ein umfangreiches experimentelles Material geliefert, dessen Auswirkung und Verständnis wohl noch mehr zur Geltung gekommen wären, wenn dieser Autor sich bei der Formulierung seiner Reaktionen der Wernerschen Koordinationstheorie angeschlossen hätte. Eine lichtvolle Deutung der Konstitution auf Grund der Koordinationstheorie verdanken wir in erster Linie Bellucci⁵⁾, welcher in scharfsinniger Weise die Konstitution dieser Salze auf den Typus der Komplexe mit der Koordinationszahl 4 zurückführte.

Konstitution der roten Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze.

Am leichtesten zugänglich von den Roussinschen Salzen ist das schwarze Salz $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$, aus welchem durch Behandlung mit Kalilauge

¹⁾ Vorgetragen auf der Versammlung Deutsch. Naturforscher u. Ärzte, Innsbruck, September 1924. Die Versuche zu dieser und der voranstehenden Mitteilung wurden bereits 1923 vollendet; vergl. E. Linckhs Dissertat., München, 6. März 1924.

²⁾ A. ch. [3] 52, 285 [1858]. ³⁾ B. 15, 2600 [1882].

⁴⁾ Arkiv f. Kemi K. Svenska Vetenskap akad. Stockholm 4, 1 [1910].

⁵⁾ G. 38, II 285 [1908].

unter teilweiser Zersetzung, also durch Abbau, das rote Salz $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ zu gewinnen ist. Von diesem roten Salz hat K. A. Hofmann⁶⁾ interessante Derivate dargestellt, welche unsere Kenntnis seiner Natur wesentlich gefördert haben, nämlich Derivate, in denen das Kaliumatom durch die an Schwefel gebundene Gruppe $-\text{SO}_3\text{K}$ oder durch Alkyl, z. B. C_2H_5 , ersetzt ist. Diese Synthesen, z. B. aus NO , $\text{NaS} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ und FeSO_4 , sind übersichtlicher als die Bildung der schwarzen Salze nach Pavel, und man kann sagen, sie kommen alle darauf hinaus, daß FeSO_4 , NO mit einer die Gruppe $-\text{SH}$ enthaltenden Substanz in Gegenwart von NO reagiert, welches letztere dann nicht nur mit dem vollen Betrag des von FeCl_2 zu bindenden einen Moleküls, sondern darüber hinaus noch mit einem zweiten Molekül addiert wird. Ich habe noch eine Anzahl Salze anderer Thiosäuren mit FeCl_2 , NO in Reaktion gebracht, so Kaliumthiocarbonat, Natriumxanthogenat, Thio-salicylsäure und andere, welche sämtlich Körper von der Art der Roussinschen Salze lieferten. Man kann daher allgemein sagen, daß Substanzen, welche eine HS -Gruppe enthalten, Schwefeleisenstickoxydsalze liefern, und umgekehrt bei positivem Ausfall der Reaktion auf Gegenwart einer HS -Gruppe schließen. Bei Körpern, die keine HS -Gruppe enthalten, bleibt die Reaktion aus, auch wenn sie schwefelreich sind, z. B. bei Kaliumdithionat.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Substanzen hat H. Haunschild auf meine Veranlassung einige Studien über die Frage ausgeführt, ob der NO -Gehalt dieser Substanzen tatsächlich vom Partialdruck des Stickoxyds unabhängig ist, und ob bei der Zersetzung, welche diese Stoffe beim Aufbewahren nach verhältnismäßig kurzer Zeit (einigen Stunden oder Tagen) sehr deutlich zeigen, etwa eine stufenweise Abspaltung von NO unter Entstehung einer NO -ärmeren Substanz stattfindet — beides im Hinblick auf den großen NO -Gehalt dieser Verbindungen. Die Synthese der Verbindung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, aus Ferrosulfat, Thiosulfat und Stickoxyd, bei verschiedenem Partialdruck des letzteren durchgeführt, ergab jedoch stets einen Verbrauch von zwei NO . Bei der Verfolgung des Zersetzungsganges eines nach K. A. Hofmann dargestellten Präparates der gleichen Verbindung wurden dagegen gelegentlich Substanzen beobachtet, bei welchen das Verhältnis $\text{Fe}:\text{NO}$ dem Wert $1:1$ fast genau entsprach. Die nähere Untersuchung ergab jedoch, daß hier Zufallsprodukte vorlagen; denn die Substanz, welche äußerlich zwar Verwitterungsmerkmale, aber nicht sehr stark erkennen ließ, lieferte beim Umkrystallisieren, bei welchem von einem unlöslichen Teil (Eisenoxyd) abfiltriert wurde, wieder den ursprünglichen Körper mit dem Verhältnis $\text{Fe}:\text{NO} = 1:2$. Der Zerfall, den diese Stoffe beim Altern durchweg in der Weise zeigen, daß in den Aufbewahrungsflaschen schon bald nach der Darstellung braune Dämpfe auftreten, dürfte also durchweg durch Feuchtigkeit, Oxydation und auch Licht bedingt sein. Wir machten hierbei zugleich die Erfahrung, daß die Substanz $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, wenn sie entsprechend der Hofmannschen Vorschrift nur aus Wasser krystallisiert oder gar als Rohprodukt gelagert wurde, sich bedeutend schneller zersetzte, als wenn man sie nach dem Umkrystallisieren in Wasser von 80° mit Alkohol abwusch, wodurch ihre Haltbarkeit bedeutend verbessert wurde.

Ferner habe ich in Gemeinschaft mit E. Linckh die Absorptionsspektren von drei Verbindungen dieser roten Reihe aufgenommen, und man sieht, daß die vorerwähnten drei Arten von Derivaten der roten Reihe, K -Salz, $-\text{SO}_3\text{K}$ -Verbindung und C_2H_5 -Verbindung, durch ihre Absorptionsspektren analogen Aufbau zu erkennen geben (Fig. 1). Die unter sich übereinstimmenden Absorptionsspektren der roten Reihe Roussinscher Salze finden unter den dissoziierenden Ferrostickoxydsalzen kein Analogon, wie der Vergleich

⁶⁾ Z. a. Ch. 8, 318, 9, 295 [1895].

ohne weiteres zeigt. Auch das rote dissoziierende Ferrostickoxydsalz FeSO_4, NO in konz. Schwefelsäure zeigt nach seinem Spektrum keinerlei Verwandtschaft mit dem roten Typus der Roussinschen Salze (vergl. Fig. 1–3 der vorangehenden Mitteilung).

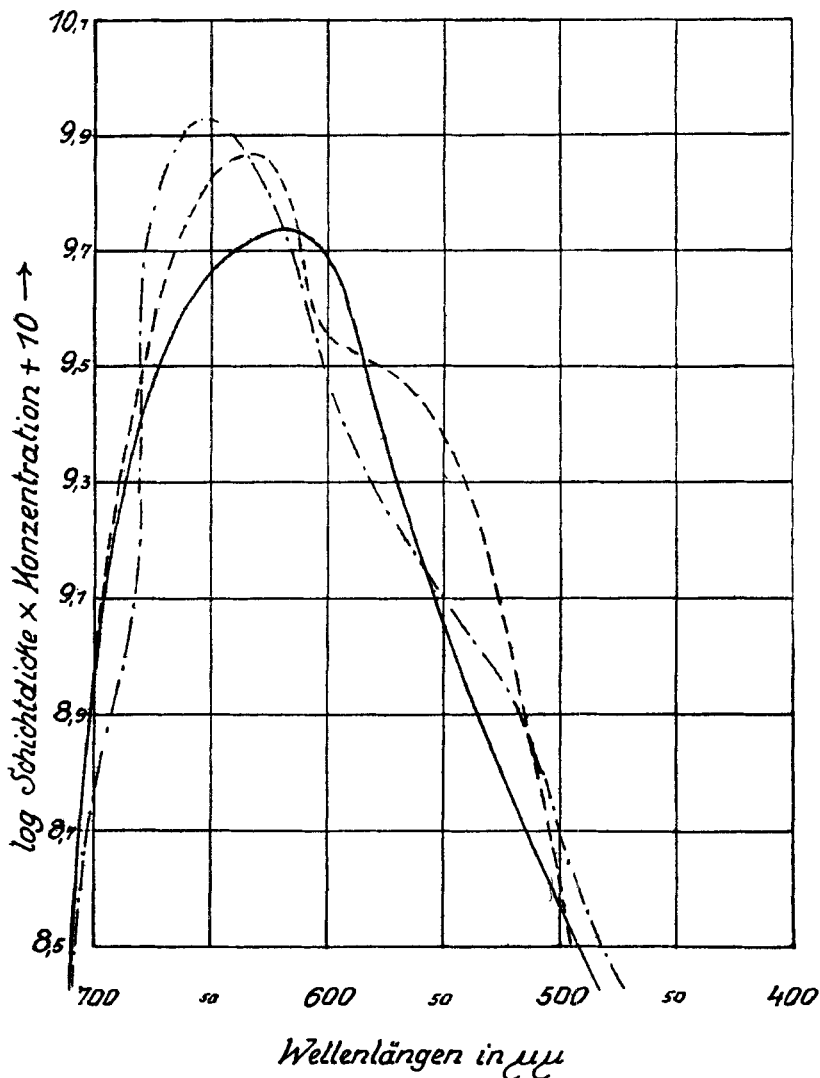


Fig. 1. Rote Schwefeleisenstickoxydsalze.

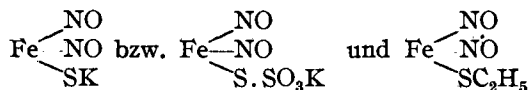
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S} \cdot \text{K}$ in Wasser (ausgezogen),

$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ in Wasser (gestrichelt)

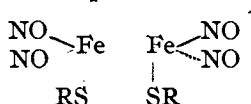
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ in Alkohol (strichpunktiert).

Das rote Salz $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$, bzw. das Bruchstück $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ — des letzteren ist nun der Baustein, welcher an dem Aufbau der schwarzen Schwefeleisenstickoxydsalze einen wesentlichen Anteil hat. Die Konstitution dieses roten

Salzes selbst und seiner vorgenannten Derivate macht jedoch einige Schwierigkeiten. Die Bruttoformeln $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ usw. lassen sich zwar in die Valenzformeln



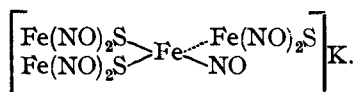
auflösen; doch ist diese Formulierung nicht sehr befriedigend, weil sie den Einfluß des Schwefels auf die NO-Bindung nicht zum Ausdruck bringt, und es scheint ihr auch das doppelte Molekulargewicht, welches K. A. Hofmann für den letztgenannten Ester fand, zu widersprechen. Andererseits macht die Beständigkeit dieser Verbindungen es denkbar, daß es sich um einen Vierer-Komplex handelt. Hält man das doppelte Molekulargewicht des Esters für ausschlaggebend, was nicht durchaus nötig erscheint, so könnte man ihm vielleicht durch die komplexe Formel



Rechnung tragen, in welcher jeweils die vierte Stelle eines Kerns durch den Rest eines zweiten Kerns gleicher Art besetzt ist, während die drei anderen Stellen von den zwei NO-Gruppen und der SR-Gruppe eingenommen werden.

Konstitution der schwarzen Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze.

Für die Konstitutionsformel der schwarzen Salze, z. B. $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$, hat Bellucci bereits, und zwar zuerst, die Koordinations- theorie herangezogen. Auf Grund meiner eigenen neuen Versuche schließe ich mich dieser Auffassung von Bellucci im wesentlichen an. Man gelangt also für die Salze des schwarzen Typus $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$ zu der Konstitutions- formel



Das Eisenatom der Gruppe FeNO ist hiernach das Zentralatom eines Kernes mit der Koordinationszahl 4 (Summe von Haupt- und Nebervalenzen). Durch das Hineinzwängen der an dieses Eisenatom gebundenen NO-Gruppe in eine Stelle des Vierer-Komplexes, und wohl auch durch die Nachbarschaft der Schwefelatome wird diese NO-Gruppe fest eingefügt und verliert hierdurch den dissoziablen Charakter, welchen sie in den normalen Ferrostickoxydsalzen besitzt.

Während also die roten Roussinschen Salze auch zufolge ihrer Absorptionsspektren einen eigenen Typus darstellen, würden nach dieser Konstitutionsformel die schwarzen Salze zugleich zu ihnen und zu den dissoziierenden Ferrostickoxydsalzen in Beziehung stehen.

Es entstand jetzt die Frage, ob diese Auffassung sich experimentell beweisen läßt, was bisher noch nicht geschehen ist. Dieser experimentelle Beweis ist uns auf zwei ganz verschiedenen Wegen gelungen. Einmal durch den Vergleich der Absorptionsspektren. Wie schon erwähnt, hat die rote Reihe der Schwefeleisenstickoxydsalze ihr besonderes Absorptionsspektrum, welches keinem der drei Absorptions-

spektren gleicht, die bei den drei Reihen der dissoziierenden Ferrostickoxydsalze auftreten. Dagegen wurde das Spektrum der schwarzen Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze sehr ähnlich dem Spektrum der braunen dissoziierenden Ferro-Stickoxyd-Salze gefunden. (Man vergleiche Fig. 1 der vorangehenden Mitteilung mit Fig. 2 dieser Mitteilung.) Die Lichtabsorptionskurve des schwarzen Salzes zeigt in der Tat ein aus-

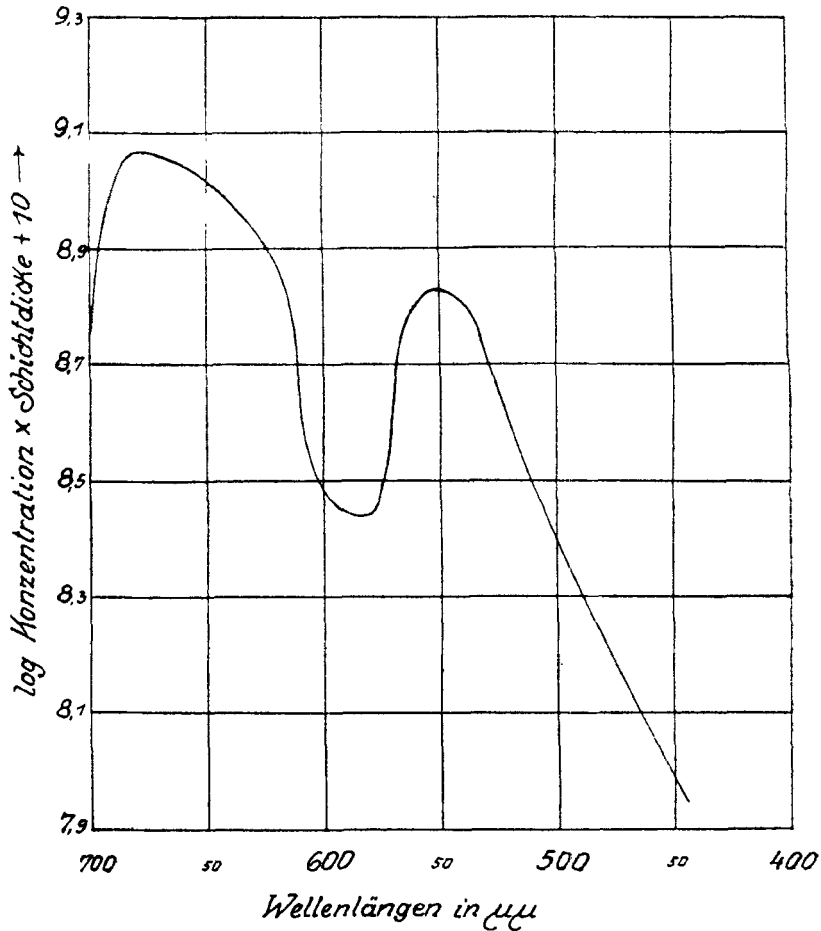
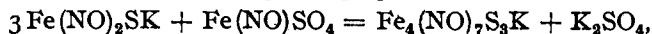


Fig. 2. Schwarzes Schwefeleisennitrat.
 $\text{Fe}(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$, in Wasser.

geprägtes Minimum und Maximum für die gleichen Wellenlängen wie die Kurven der braunen dissoziierenden Ferrostickoxydsalze, sie läßt aber zugleich ein zweites Maximum an der gleichen Stelle erkennen, wo es bei den roten Schwefeleisennitrat auftritt.

Damit ist allein schon ein sehr deutlicher Beweis gegeben, daß die Salze der schwarzen Roussinschen Reihe die oben aufgestellte Konstitutionsformel haben müssen.

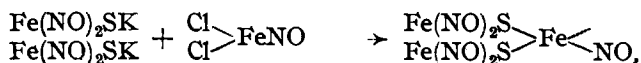
Der zweite Beweis — rein chemischer Art — beruht auf einer neuen, von mir ausgeführten Synthese des schwarzen Salzes. Zuzufolge der obigen Konstitutionsformel müßte es möglich sein, das schwarze Salz $\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7\text{K}$ direkt aus dem roten Salz $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ durch Umsetzung mit FeSO_4 , NO darzustellen, und diese Synthese hat sich in der Tat mit Erfolg bewirken lassen. Die Umsetzung erfolgt glatt nach der Reaktion



und es wird entsprechend dem Umstand, daß Ferrosulfat allein unter diesen Bedingungen (1 Atm. NO-Druck) nur einen Bruchteil von 1 Mol. aufnimmt, weiteres NO addiert, so daß, berechnet auf das in Form von FeSO_4 angewandte Eisen, schließlich ein ganzes Molekül NO aufgenommen wird. Das zentrale Eisenatom bindet also ein ganzes Molekül NO, aber nicht 2 NO wie die drei anderen Eisenatome, was in Übereinstimmung ist mit der obigen Konstitutionsformel, in welcher nur für 1 NO am zentralen Eisenatom Platz ist.

1.5 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.), in 25 ccm Wasser gelöst, wurden im Absorptionsapparat (vergl. frühere Mitteilungen) bei 0° mit Stickoxyd gesättigt. Hierzu gab man in der NO-Atmosphäre 3.5 g (3 Mol.) $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK} + 2\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 25 ccm Wasser. Nach dem Vermischen wurde aufs neue mit NO gesättigt. Es fiel alsbald ein dunkler Niederschlag aus, in welchem kleine, glitzernde, schwarze Krystalle zu erkennen waren. Dieser wurde nach längerem Stehen in Eis und nach Wegpumpen des Stickoxyds und Nachspülen mit Wasserstoff abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und nach dem Abpressen auf Tön aus 70° heißem Wasser umkrystallisiert, wobei ein geringer brauner Rückstand blieb. Das reine Produkt zeigte unter dem Mikroskop die gleiche Krystallform wie das nach Pavel dargestellte schwarze Salz $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$ (tiefschwarze Prismen). Auch nach Analyse, Absorptionsspektrum und allen anderen Eigenschaften erwies es sich mit diesem identisch. Mehrmalige Wiederholung des Versuchs hatte das gleiche Ergebnis.

Die Synthese erfolgt also im Sinn der folgenden Vorgänge:



wobei das zuerst entstehende Produkt der Verbindung FeCl_2 , NO analog ist nur mit dem Unterschied, daß statt der Cl-Ionen zwei Ionen $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}'$ eingetreten sind. Dieses Zwischenprodukt ist nicht faßbar, weil es außerordentlich große Neigung besitzt, durch Addition von 1 Mol. $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ das stabile und schwerlösliche, schwarze Doppelsalz $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]_2\text{FeNO} + \text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$ zu bilden und dadurch den stabilen Vierer-Komplex von der obigen Konstitution herzustellen.

Auf der ausgeprägten Tendenz des Systems zur Bildung dieses Vierer-Komplexes beruht es offenbar, daß dieses schwarze Salz so besonders leicht und auch in dem komplizierten Reaktionsgemisch gewonnen wird, welches Roussin und Pavel anwandten, indem sie Kaliumsulfid, Ferrosulfat und Natriumnitrit in der Wärme zusammenbrachten. Die, wie man sich leicht überzeugen kann, sehr heftige Reaktion von Ferrosulfat mit Natriumnitrit in heißen konz. Lösungen liefert hierbei das erforderliche NO, wobei nebenher Eisenoxyd und Reduktionsprodukte des Stickoxydes entstehen.

Auf Grund dieser Synthese und der Konstitutionsformel für das schwarze Salz werden auch die Übergänge von der schwarzen zur roten Reihe und umgekehrt leicht verständlich, um deren Aufklärung sich eine Anzahl von Forschern, wie Rosenberg, Pavel und andere, mit viel Arbeit bemüht

hat. Man versteht ohne weiteres, daß die roten Salze aus den schwarzen nur durch Abbau unter teilweiser Zersetzung entstehen können, d. h. unter Abspaltung von Eisen, welches, mit NO verbunden, austritt, hierbei nebenher aber auch zu Oxyd oxydiert wird, indem je nach den Bedingungen N_2O (nach Pavel) und andere Reduktionsprodukte (NH_3) auftreten.

Umgekehrt ist es nicht möglich, die roten Salze in schwarze direkt zurückzuverwandeln, vielmehr muß hierfür wie bei meiner Synthese Ferrostickoxydsalz zugesetzt werden. Ferner sind diejenigen roten Derivate von $Fe(NO)_2SK$, in welchen das Kaliumatom durch einen unbeweglichen Substituenten ersetzt ist, überhaupt nicht in Derivate der schwarzen Reihe überführbar, es sei denn, daß man durch gewaltsamen Eingriff einen Teil der Moleküle völlig zersprengt und zugleich aus einem anderen Teil den unbeweglichen Substituenten abtrennt, wie dies bei der von Hofmann beobachteten Umwandlung des roten Salzes $Fe(NO)_2S \cdot SO_3Na$ in das schwarze Salz $Fe_4(NO)_7S_3Na$ geschieht.

Die Konstitution der schwarzen Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze dürfte damit klar gestellt sein. Sie stellen einen Übergang vor zwischen den roten Schwefeleisen-Stickoxyd-Salzen und den normalen Ferro-Stickoxyd-Salzen der braunen Reihe, also eine Kombination dieser beiden Verbindungsarten.

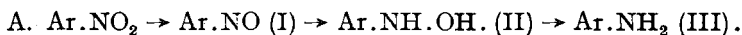
Hierbei ist das zentrale Eisenatom der schwarzen Salze im elektrochemischen Sinne, d. h. nach seiner Oxydationsstufe, als zweiwertig anzusehen, weil es an zwei einwertige Anionen gebunden ist und die NO-Gruppe sich durchweg als Neutralteil betätigt. Sinngemäße Betrachtung ergibt für die rote Reihe einwertiges Eisen, z. B. in $[(NO)_2FeS]K$. Rein formal, d. h. unter Mitzählung des NO, wäre von Dreiwertigkeit zu sprechen.

68. E. Bamberger:

Über die Reduktion von Nitro-arylen und die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aryl-hydroxylamine.

(Eingegangen am 29. Dezember 1925.)

Bei der Reduktion von Nitro-arylen mit Zink in ätzalkalischer Lösung entstehen, wie aus einer Reihe vereinzelter Untersuchungen bekannt ist, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Aminverbindungen, in neutraler (oder ganz schwach saurer oder ganz schwach alkalischer) Lösung dagegen bei richtig bemessener Reduktionsenergie vorwiegend Aryl-hydroxylamine:



Letzterer Vorgang ist insofern als normal zu bezeichnen, als jede Stufe unmittelbar aus der früheren hervorgeht („geradlinige“ Reduktion). In ätzalkalischer Lösung erleiden gewisse Phasen unter der Einwirkung von Hydroxyl-Ionen „sekundäre“ Veränderungen, die den Reduktionsverlauf ablenken („verzweigte“ Reduktion):