

371. W. Manchot und H. Gall: Über die Einwirkung von Stickoxyd auf Eisen(II)-mercaptid (Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel, IV. Mittel.).

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

(Eingegangen am 24. September 1928.)

In der 3. Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisen(II)-mercaptid, $\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, ein Mercaptanrest in der Gestalt von Nitrosylmercaptid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{NO}$, abgespalten wird. Nach unserer Auffassung ist die hierbei entstehende Dinitroso-Eisenverbindung von K. A. Hofmann²⁾ ein Derivat des einwertigen Eisens. Der Reaktionsverlauf kann durch die Gleichung: $\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{NO} = \text{Fe}(\text{NO})_2 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5 + \text{NO} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ wiedergegeben werden.

Hiergegen hat sich kürzlich H. Reihlen³⁾ gewandt. Er behauptet, daß bei der Reaktion zwischen NO und Eisen(II)-mercaptid keine Spur von Nitrosylmercaptid entstehe. Demgegenüber können wir unsere früheren Angaben durch neue Versuche in vollem Umfang bestätigen. Wir haben im Hochvakuum getrocknetes Eisen(II)-mercaptid mit NO in Reaktion gebracht. Die von uns schon früher beobachtete, erhebliche Wärme-Tönung der Reaktion wird unter diesen Umständen besonders stark, und zwar, wie auch Reihlen hervorhebt, so stark, daß die ganze Substanz verschmiert. Etwa entstehendes Nitrosylmercaptid müßte hierbei jedenfalls zersetzt werden. Wir haben nun, was Reihlen nicht gelungen ist, diese starke Wärme-Entwicklung durch Kühlung gebremst, und zwar mit Aceton-Kohlensäure-Mischung, wobei selbst mit 100-proz. NO die Reaktion sehr langsam wird. Um sie etwas schneller zu gestalten, ließen wir dann die Temperatur auf ca. -40° steigen und den Versuch mehrere Stunden gehen. Nach einiger Zeit konnte man sehr deutlich an den einzelnen Partikeln der festen Substanz hängendes rotes Öl erkennen. Das U-Rohr, in welchem sich das Eisenmercaptid bei diesen Versuchen befand, war von Anfang an mit einem Kondensationsgefäß verbunden, welches aus einem längeren Schlangenrohr mit unten angeschmolzenem Sack bestand, und welches ebenfalls mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch gekühlt wurde. Die Apparatur war, außer durch Trockenröhren, durch Flüssigkeits-Verschlüsse am Eintritt und Austritt des Gases gegen Eindringen von Luft absolut gesichert. Es wurde nun das Stickoxyd durch sauerstofffreien Wasserstoff verdrängt, hierauf letzterer mit der Hochvakuum-Pumpe ausgepumpt und im völlig geschlossenen, die Vorlage mit umfassenden System durch sehr langsame Selbsterwärmung des Reaktionsgefäßes an der Luft die Vakuum-Destillation des Nitrosylmercaptids in Gang gebracht. Das Nitrosylmercaptid sammelte sich in der gekühlten Vorlage in reichlicher Menge — mehrere ccm — in Gestalt einer prachtvoll roten, völlig klaren Flüssigkeit.

Die Bildung des Nitrosylmercaptids bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenmercaptid ist damit aufs neue in einwandfreier Weise festgestellt worden. Die Behauptung von Reihlen, daß

¹⁾ B. **60**, 2180 [1927]; vergl. B. **60**, 2175 [1927], A. **459**, 47 [1927].

²⁾ K. A. Hofmann, Ztschr. anorgan. Chem. **9**, 300 [1895].

³⁾ H. Reihlen, A. **465**, 72 [1928]; vergl. A. **457**, 71 [1927].

kein Nitrosylmercaptid bei der Einwirkung von NO auf Eisen(II)-mercaptid entstehe, ist also durchaus irrtümlich. Wir möchten noch hervorheben, daß sowohl bei unseren früheren, wie auch bei den vorstehenden Versuchen eine doppelte Sicherung gegen die Bildung des Nitrosylmercaptids auf Nebenwegen gegeben war, indem einerseits das Eindringen jeder Spur von Luft absolut vermieden wurde und andererseits das angewandte Eisenmercaptid frei von Mercaptan war.

Ebenso wurde bei der Einwirkung des Stickoxyds auf Kobalt- und Nickelmercaptide das Auftreten reichlicher Mengen von Nitrosylmercaptid beobachtet (Versuche mit Hrn. Hammerschmid, über die später berichtet werden soll).

Bei einem anderen Versuch wurde die heftige Reaktion zwischen Eisenmercaptid und Stickoxyd, so wie es Reihlen macht, durch Herabsetzen des NO-Drucks auf $\frac{1}{10}$ Atm. gebremst, wobei wir der besseren Handhabung wegen ein mit Stickstoff im Verhältnis 1:9 verdünntes Stickoxyd zur Anwendung brachten. Dieses Operieren bei gewöhnlicher Temperatur mit $\frac{1}{10}$ Atm. NO-Druck nach Reihlen ist nicht praktisch, weil die Reaktion unter diesem geringen NO-Druck nur sehr langsam von statten geht. Jedoch konnte trotzdem die Bildung von Nitrosylmercaptid — als rotes Öl, an einzelnen Partikelchen des Eisenmercaptids hängend — hier ebenfalls festgestellt werden. Natürlich legen wir das Hauptgewicht auf den vorangehenden Versuch.

Vermutlich hat Reihlen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit des Nitrosylmercaptids — es ist sehr empfindlich gegen die verschiedensten Einflüsse — nicht genügend Rechnung getragen. Doch lassen wir es dahingestellt, wie es gekommen sein mag, daß Reihlen zu seinem irrtümlichen Resultat gelangte. Die subjektive Einstellung gegen das Nitrosylmercaptid mag hierbei auch eine Rolle gespielt haben, da Reihlen von der Nickelverbindung⁴⁾ sogar selbst schreibt: „Es wurde vergeblich versucht, durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu einem ganz reinen Produkt und einer völligen Unterdrückung der Nitrosylmercaptid-Bildung zu kommen“⁵⁾.

Damit ist unsere eingangs aufgestellte Reaktionsgleichung bestätigt und der von Hrn. Reihlen erhobene Widerspruch als fehlerhaft zurückgewiesen. Im übrigen verweisen wir auf unsere früheren Äußerungen in den Annalen⁶⁾.

⁴⁾ vergl. Manchot und Kaess, B. **60**, 2175 [1927].

⁵⁾ Reihlen, A. **465**, 93 [1928]. (Die Sperrung einzelner Worte rührt von mir her. Manchot.)

⁶⁾ A. **459**, 47 [1927], **465**, 304 [1928].
