

233. W. Manchot: Über die Verbindungen des Stickoxyds mit Ferro- und Cuprisalzen¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Mai 1914.)

1. Darstellung kristallisierter Ferrostickoxyd-Verbindungen.

Nachdem es mir unter Mitwirkung von Huttner gelungen war, eine rote und eine braune Ferrostickoxyd-Verbindung im festen, kristallisierten Zustand zu erhalten, habe ich weitere Versuche zur Gewinnung fester Ferrostickoxyd-Verbindungen angestellt. Hierbei knüpfte ich unter Mitwirkung des Hrn. E. Merry an die von Manchot und Huttner mitgeteilten, teilweise schon von Péligot erwähnten Beobachtungen an, daß beim Fällen der braunen Lösung von Ferrosulfat-Stickoxyd durch eine Reihe von Agenzien dunkle, stickoxydhaltige Niederschläge gefällt werden. Das Stickoxyd wird also nicht abgespalten, sondern geht mit dem Eisen in den Niederschlag hinein. Als solche Fällungsagenzien kommen eine ganze Anzahl in Betracht, z. B. die Ätzalkalien, Alkaliphosphate, Ferrocyankalium u. a. Es handelt sich also nur darum, geeignete lösliche Salze von solchen Säuren oder eventuell solche lösliche Säuren selbst herauszugreifen, welche unlösliche Ferrostickoxyd-Verbindungen bilden. So einfach dies im Prinzip scheint, so werden die Versuche doch dadurch sehr erschwert, daß die ausfallenden Stickoxyd-Verbindungen meist unbeständiger Art sind, besonders aber dadurch, daß die wäßrigen, braunen Ferrostickoxyd-Lösungen, von denen man ausgeht, nicht ein ganzes Molekül Stickoxyd pro Atom Eisen gebunden enthalten, sondern weniger, entsprechend dem Gleichgewicht $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$. Dieses Gleichgewicht liegt z. B. für eine Ferrosulfat-Lösung, welche 0.0429 Mole FeSO_4 im Liter enthält, bei 0° und 1 Atm. Partialdruck bei 17.8 l Stickoxyd pro Atom Eisen. Es sind also nur rund 80% des vorhandenen Eisensulfats in der Lösung an Stickoxyd gebunden. Da nun die Ferrosalze durch die meisten derjenigen Fällungsagenzien, welche Ferrostickoxyd-Niederschläge fällen, für sich allein schon gefällt werden, so werden die dunklen Ferrostickoxyd-Niederschläge meist Beimengungen stickoxydfreier Ferro-Niederschläge enthalten. Dieser Übelstand macht sich noch stärker bemerkbar, wenn man, wie

¹⁾ Frühere Mitteilungen A. 350, 368 [1906]; 372, 153 [1910]; 375, 308 [1910]; Z. Ang. 23, 2113 [1910]; 24, 13 [1911]; 25, 1055 [1912]; vergl. auch B. 45, 2869 [1912]; 46, 3514 [1913].

es für den präparativen Zweck notwendig ist, konzentriertere Ferrolösungen benutzt, weil mit zunehmender Eisen-Konzentration das Gleichgewicht nach links rückt, d. h. noch weniger Stickoxyd gebunden wird. Wendet man dagegen eine alkoholische Ferrolösung an, so läßt sich in der Anfangslösung die gesamte, 1 Mol. Stickoxyd pro Atom Eisen entsprechende Menge Stickoxyd an das Eisen binden. Hierbei entsteht allerdings eine neue Schwierigkeit dadurch, daß die Agenzien, mit welchen man nachher zu fällen hat, in Alkohol meist schwer oder nicht löslich sind.

Bei Ausführung der Versuche verfuhr man so, daß unter Benutzung der früher beschriebenen Apparatur eine Lösung von Eisenchlorür in Alkohol bei 0° mit Stickoxyd gesättigt und innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mit einer, wenn möglich, alkoholischen, sonst wäßrigen Lösung des Fällungsmittels vermischt wurde. Die Versuchsanordnung ermöglichte es, an einer etwaigen Vergrößerung des abgesperrten Gasvolumens sofort zu erkennen, ob beim Vermischen der Komponenten Stickoxyd abgespalten wird oder nicht.

Die brauchbarsten Resultate ergab die Untersuchung der Phosphat-Fällung. 1 g Eisenchlorür wurde in 20 ccm Alkohol bei 0° mit Stickoxyd gesättigt und mit 1 Mol. Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1.6 g in 25 ccm Wasser), innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre vermischt.

Der tiefbraune Niederschlag wurde, nachdem das über der Flüssigkeit stehende Stickoxyd durch Wasserstoff verjagt war, filtriert, mit eiskaltem Sprit gewaschen und auf Ton rasch abgepreßt und in der früher beschriebenen Weise analysiert. Gef. 10.8 ccm NO (reduziert) und 0.0309 g Fe (Oxydul), entspr. 19.5 l NO auf 1 Fe. Bei einem andren Versuch kamen auf 1 g FeCl_2 50 ccm Sprit und 5 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (8 g in 50 ccm Wasser) zur Anwendung.

Das ohne Volumenänderung des abgesperrten Stickoxyds ausfallende, schwarzbraune, dicke Öl erstarrte beim Abkühlen mit Eiskochsalzmischung (-15°) rasch zu einer schwarzbraunen, krystallinischen Masse. Nach 1-stündigem Stehen wurde das über der Flüssigkeit stehende Stickoxyd durch Wasserstoff verjagt, die Flüssigkeit abgegossen und zweimal durch Sprit ersetzt, welcher auf -15° abgekühlt war. Das mit dem Glasspatel herausgenommene Produkt wurde auf einem Tonteller abgepreßt und analysiert.

Gef. 20.6 ccm NO (reduziert) und 0.0516 g Fe (Oxydul), entspr. 22.3 l auf 1 Fe. — 30.25 ccm NO (red.) und 0.0785 g Fe (Oxydul), entspr. 21.5 l auf 1 Fe. — 15.0 ccm NO (red.) und 0.0474 g Fe (Oxydul), entspr. 17.7 l auf 1 Fe.

Der Niederschlag enthält Phosphorsäure. Konzentrierte Schwefelsäure färbt er tiefrot. Beim Stehen an der Luft oder in Wasser suspendiert, oxydiert er sich nicht sehr rasch, selbst wenn man mit

Sauerstoff schüttelt. Bei dieser Oxydation wird er aber schließlich ganz weiß.

Infolge dieses Farbenumschlags bei der Oxydation ist dieses Phosphat eine für diesen Typus von Stickoxyd-Verbindungen besonders charakteristische Substanz, denn Ferrophosphat ist weiß und auch Ferriphosphat fast farblos. Man bekommt daher in diesem Falle, wenn man von einer Ferrophosphat-Fällung ausgeht, aus weißem Ferrophosphat ein dunkles Ferrostickoxyd-phosphat, welches dann bei der Oxydation mit Sauerstoff fast farblos wird.

Daß auch fertig bereitetes, d. h. vorher gefälltes Ferrophosphat Stickoxyd aufnimmt, läßt sich hier, eben wegen dieser günstigen Farbenverschiedenheiten, leicht erkennen. Insbesondere läßt es sich eben deshalb besonders gut erkennen, daß Ferrophosphat wirklich Stickoxyd bindet, und daß es nicht etwa vom Stickoxyd nur oxydiert wird, weil sonst nicht ein dunkles, sondern ein helles Produkt entstehen müßte.

1 g Ferrosulfat wurde in 20 ccm Wasser gelöst und mit 2 Mol. Ammoniumphosphat in 20 ccm Wasser innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre gefällt. Darauf wurde, ohne die Flüssigkeit mit dem Niederschlag zu bewegen, der Wasserstoff durch Stickoxyd ersetzt, der Stand der Sperrflüssigkeit an der Bürette abgelesen und kräftig geschüttelt. Es fand eine schnelle Absorption des Stickoxyds statt und die weiße Fällung wurde tiefbraun. Sie erwies sich bei der qualitativen Untersuchung als Ferrostickoxyd-Verbindung und wurde an der Luft allmählich gelblichweiß. Der Versuch wurde auch quantitativ wiederholt und gefunden, daß von 0.5498 g Eisenvitriol von 19.92% Ferrogehalt 38.4 ccm NO (red.) absorbiert wurden, entspr. 19.91 l auf 1 Fe, also nahezu 1 Molekül NO, wobei der Fehlbetrag wohl hauptsächlich daher stammt, daß bei der in diesem Fall benutzten Versuchsanordnung die Anfangseinstellung der Bürette unvermeidlicherweise nicht ganz genau war.

Endlich wurde noch durch quantitative Versuche festgestellt, daß bei dem Fällen mit Ammoniumphosphat keine Abspaltung von Stickoxyd eintritt, z. B. 0.2262 g Eisenchlorür in 50 ccm absolutem Alkohol absorbierten bei 0° 25.5 ccm NO (red.), entspr. 22.3 l auf 1 Fe. Hierzu wurde genau 1 Mol. Ammoniumphosphat gelöst in 10 ccm Wasser gegeben. Es war keinerlei Volumenänderung zu beobachten.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die braune Fällung Ferrostickoxyd-phosphat, $(\text{FeNO})\text{HPO}_4$, ist.

Bei einer späteren, unter dankenswerter Mitwirkung meines Assistenten Dr. J. Haas ausgeführten Wiederholung dieser Versuche wurde gefunden, daß die Substanz durchaus nicht so zersetzlich ist, wie es zuerst den Anschein hatte. Vielmehr wird die Unhandlichkeit

des Ferrostickoxyd-phosphats hauptsächlich durch den niedrigen Schmelzpunkt verursacht.

Es wurde deshalb bei der Darstellung noch niedrigere Temperatur in Anwendung gebracht und in folgender Weise verfahren: 1 g Eisenchlorür in 50 ccm Sprit bei 0° mit Stickoxyd gesättigt, wurde innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mit 8 g Ammoniumphosphat in 50 ccm Wasser versetzt. Ein Überschuß von Ammoniumphosphat hat sich als vorteilhaft erwiesen, es scheint dabei aussalzend zu wirken. Das ausgefallene dunkle Öl wurde bei einstündigem Stehen in Eis-Kochsalz-Mischung fest. Nach dem Verjagen des Stickoxyds durch Wasserstoff wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und zweimal durch Sprit, der mit Kohlensäure-Aceton-Mischung abgekühlt war, ersetzt.

Die herausgenommene, braunschwarze Masse erweist sich bei der mikroskopischen Betrachtung als aus braunen, plattigen Krystallen bestehend, was übrigens auch schon bei den früheren Versuchen beobachtet wurde, nur erlaubte die stärkere Vorkühlung eine bequemere Betrachtung, weil bei einigem Verweilen in Zimmertemperatur die Krystalle zu einem braunen Öl schmelzen. Der Schmelzpunkt läßt sich im Röhrechen am Thermometer gut erkennen, er ist ziemlich scharf bei +16°.

Ein anderer Teil dieser Substanz wurde mittels stark gekühlter Tonplatten abgepreßt und analysiert. Gef. 0.0463 g Fe (Oxydul) und 17.85 ccm NO (red.) entspr. 21.5 l NO auf 1 Fe.

Damit ist zum ersten Mal eine Ferrostickoxyd-Verbindung der braunen Reihe in festem, krystallisiertem Zustand erhalten, welche ein ganzes Molekül Stickoxyd auf ein Atom Eisen enthält. Die von Manchot und Huttner¹⁾ früher beschriebene feste Substanz ist eine Doppelverbindung von Ferrosulfat mit Ferrostickoxyd-sulfat, welche unter Abspaltung der Hälfte des gebundenen Stickoxyds entsteht und daher $\frac{1}{2}$ NO auf 1 Fe enthält. Nur in der roten Reihe ist ebenfalls von Manchot und Huttner eine krystallisierte Verbindung mit dem Verhältnis 1 NO auf 1 Fe bereits dargestellt worden.

Die Untersuchung verschiedener anderer Ferrostickoxyd-Nieder schläge ergab ein im ganzen ähnliches Bild wie beim Phosphat, doch haben die Produkte sich bisher weniger gut charakterisieren lassen. Nachdem aber jetzt die Schwierigkeit erkannt ist, welche durch den niedrigen Erstarrungspunkt mancher dieser Substanzen entsteht, werden sich durch eine ausgiebige Anwendung sehr niedriger Temperaturen wohl auch die Fällungen mit Ferrocyanalium, Borax und namentlich mit Natriumarsenat, welche der Phosphat-Fällung sehr ähnlich ist, noch charakterisieren lassen.

¹⁾ A. 372, 165 [1910].

Bei der Fällung mit Ätzkali, Ammoniak und Natriumcarbonat entsteht eine Schwierigkeit dadurch, daß die Ferrostickoxyd-Fällung in ihrer Farbe von Eisenhydroxyd zu wenig verschieden ist und gerade hier bei den zum Isolieren und Analysieren der Niederschläge unvermeidlichen Operationen sehr rasch Oxydation, sei es durch die Luft, sei es auf Kosten des gebundenen Stickoxyds selbst eintritt. Es gelang nur in einem Falle, bei der Zersetzung des mit Ätzkali gefällten Niederschlages von Ferrostickoxyd-hydroxyd eine erhebliche Menge Stickoxyd wieder abzuspalten, doch war die qualitative Stickoxyd-Reaktion auch sonst unzweifelhaft.

Endlich wurde noch versucht, durch Zusatz von Lösungen organischer Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure und vieler anderer, schwer lösliche Ferrostickoxyd-Salze auszufällen, was aber in keinem Falle gelang. Von Interesse ist gleichwohl, daß es weder mit Oxalsäure selbst, noch mit Ammoniumoxalat gelang, ein schwer lösliches Ferrostickoxyd-oxalat zu fällen unter Bedingungen, wo in Abwesenheit von Stickoxyd sofort Ferrooxalat ausfiel. Es entspricht also dem so schwer löslichen, charakteristischen Ferrooxalat ein leicht lösliches Ferrostickoxyd-oxalat.

Die Ferrostickoxyd-Verbindungen sind also jetzt durch bestimmte und leicht reproduzierbare Eigenschaften und Unterscheidungsmerkmale sowohl gegenüber den Ferro- wie gegenüber den Ferrisalzen charakterisiert.

II. Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Gleichgewicht des Ferrostickoxyd-bromürs, FeBr_2, NO .

Wie ich früher gezeigt habe, wird die Menge des im Gleichgewicht von Ferrosulfat bzw. -chlorid, $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4, \text{NO}$, gebundenen Stickoxyds durch sukzessive verstärkten Zusatz von Schwefelsäure bzw. Salzsäure zuerst herabgedrückt, steigt aber dann wieder an und erreicht schließlich den Grenzwert von 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Atom Eisen. Neuerdings hat Hr. E. Merry auf meine Veranlassung die Wirkung von Bromwasserstoff untersucht.

Molek. HBr in 1000 ccm	Gebund. NO auf 1 Fe(Lit.)	Farbe	Molek. HBr in 1000 ccm	Gebund. NO auf 1 Fe(Lit.)	Farbe
0	17.45	dunkel grünbraun	9.35	17.19	rötlichbraun
1.918	10.46	tief rötlichbraun	11.52	18.70	vergl. unten
2.110	10.06	»	12.20	19.60	»
3.836	12.41	»	13.83	21.78	»
4.54	12.65	»	14.33	22.14	»
6.40	13.55	»	14.67	23.61	»

Bei allen Versuchen ist die Versuchstemperatur 0° , die Eisen-Konzentration 0.0127 Mol. Ferroammoniumsulfat in 1000 ccm. Diese Konzentration wurde nach den in der früheren Arbeit entwickelten Gesichtspunkten ausgewählt. Der Stickoxyddruck war bei allen Versuchen gleich dem Barometerstand, also praktisch überall gleich (1 Atm.). Die Farbe von ohne Bromwasserstoff bereiteten Ferrostickoxyd-Lösungen war unter sonst gleichen Bedingungen der Farbe der bromwasserstoff-haltigen sehr ähnlich, doch zeigten die bromwasserstofffreien Lösungen einen deutlicheren Stich ins Grüne. Bei den letzten 5 Versuchen war die Farbe ein etwas schmutziges Schwarzbraun mit einem Stich ins Grünliche. Die Zahlen für Stickoxyd bedeuten bei Versuch Nr. 1 5—8 und 10 Mittelwerte aus je zwei nahe übereinstimmenden Ergebnissen, die übrigen entsprechen Einzelversuchen mit den unvermeidlichen Versuchsfehleru.

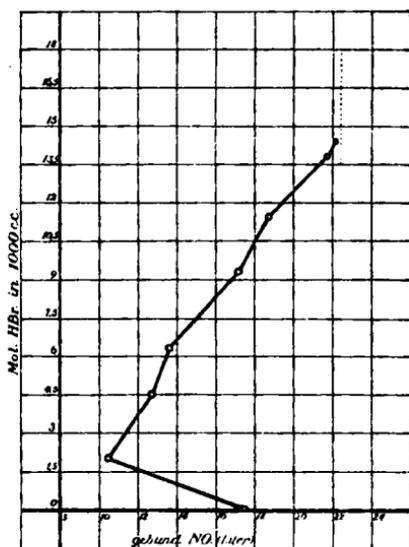
Die Ausführung der Versuche entspricht im wesentlichen der früheren Anordnung, nur wurde die folgende Abänderung vorteilhaft gefunden. Bei den Versuchen mit Salzsäure hatte sich nämlich insofern eine experimentelle Schwierigkeit ergeben, als es für die Füllung des Apparates mit Stickoxyd notwendig ist, zunächst die Luft vollständig durch abwechselndes Evakuieren und Nachfüllen eines indifferenten Gases, z. B. Wasserstoff, zu verdrängen und letzteres schließlich durch Stickoxyd zu ersetzen. Befindet sich nun die konzentrierte Halogenwasserstoffsäure bereits in dem evakuierten Raum, so wird bei den sehr konzentrierten Säuren etwas Halogenwasserstoff mitgerissen und dadurch die Konzentration des Halogenwasserstoffs in der Flüssigkeit niedriger werden. Um dies zu vermeiden, gab man die konzentrierte Halogenwasserstoffsäure in einen auf das Absorptionsgefäß aufgesetzten Tropftrichter und saugte sie erst dann in das Absorptionsgefäß hinein, wenn dieses bereits mit Stickoxyd gefüllt war. Auf diese Weise kann man sicher gehen, die Halogenwasserstoffsäure in der gleichen Stärke in Reaktion zu bringen, wie man sie bereitet hat. Nach diesem Verfahren haben wir auch zwei der früheren Versuche mit 11.94-n. Salzsäure wiederholt und das frühere Resultat, daß 1 NO auf 1 Fe gebunden wird, bestätigt gefunden (vergl. die Kurve in der früheren Abhandlung).

Der Bromwasserstoff wurde aus Brom und Naphthalin bereitet. Vor der Absorption durch Wasser wurde er, um Brom zurückzuhalten, über roten Phosphor und durch ein mit einer Kältemischung gekühltes Rohr geleitet. Die so erhaltenen Bromwasserstoffsäuren waren ganz farblos, oder zeigten, wenn sie sehr konzentriert waren, in einigen Fällen doch nur eine Spur von Färbung. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß beim Zusammenreffen des Stickoxydes mit den stärksten der benutzten Bromwasserstoff-Lösungen letztere sich etwas gelb färbten, eine Erscheinung, bei der schwer zu ermitteln ist, ob es sich um eine spurenweise Oxydation von Bromwasserstoff durch Stickoxyd oder aber auch vielleicht um eine Verbindung zwischen Bromwasserstoff und Stickoxyd, ähnlich der früher von mir beschriebenen von Salzsäure und Stickoxyd¹⁾ handelt. Diese Nebenerscheinung ist jedoch

¹⁾ A. 375, 314 [1910].

zu unbedeutend, um an dem durch die Kurve wiedergegebenen Gesamtbild im Prinzip etwas zu ändern, immerhin könnte aber die Genauigkeit der mitgeteilten Zahlen hierdurch etwas beeinträchtigt sein.

Die Stickoxydbindung im System $\text{FeBr}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeBr}_2, \text{NO}$ wird, wie die Kurve zeigt, durch verdünnte Bromwasserstoffsäure zunächst, und zwar noch stärker als durch Salz- und Schwefelsäure, zurückgedrängt. Mit zunehmender Bromwasserstoff-Konzentration nimmt sie aber wieder zu und erreicht schließlich den Wert von 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Atom Eisen.



III. Kupferbromid-Stickoxyd, CuBr_2, NO .

In Fortsetzung meiner früheren Versuche habe ich eine ausführliche Untersuchung darüber angestellt, ob die von mir quantitativ festgelegte Reaktion des Stickoxydes mit dem Kupfer-sulfat und -chlorid, $\text{CuCl}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2, \text{NO}$, eine allgemeine Reaktion der Kupfersalze ist. Zu diesem Zwecke wurde eine ganze Reihe von Kupfersalzen bei Gegenwart von absolutem Alkohol mit Stickoxyd in Reaktion gebracht. Geprüft wurden u. a. Kupfer-fluorid, -nitrat, -acetat, -tartrat, -benzoat, -formiat und das Kupfersalz des Glykokolls. Bei keinem dieser Salze konnte eine Bindung von Stickoxyd beobachtet werden. Ist dieses auch in den meisten Fällen durch die Unlöslichkeit der Kupfersalze in Alkohol und die Empfindlichkeit der Stickoxyd-Verbindungen gegenüber der zersetzenden Wirkung des Wassers teilweise erklärlich, so bleibt es doch auffallend, daß in keinem Falle unter der Einwirkung des Stickoxydes das Kupfersalz in Lösung ging, indem etwa eine alkohollösliche Stickoxyd-Verbindung entstand. Bemerkenswert ist ferner, daß auch das in Alkohol lösliche Kupfer-nitrat kein Stickoxyd bindet und dieses negative Ergebnis nicht wohl durch die als Krystallwasser oder infolge der hygroskopischen Natur des Salzes eingebrachte Menge Wasser erklärt werden kann, da auch dann kein Stickoxyd gebunden wurde, wenn man der alkoholischen Lösung des Kupfernitrats entwässertes Natriumsulfat zusetzte. Bei einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat und bei einer durch Kochen von Eisessig mit Kupfercarbonat bereiteten Lösung wurde zwar

Gasabsorption beobachtet, diese ging jedoch während vieler Stunden immer weiter und schließlich über einen wahrscheinlichen Wert erheblich hinaus, ohne daß die Lösung die den Stickoxyd-Verbindungen charakteristische eigene intensive Farbe angenommen hätte. Die Färbung war vielmehr schmutzigtrübe blaugrün und weit weniger intensiv. Es handelt sich hier wahrscheinlich um Oxydationserscheinungen, jedenfalls um Nebenreaktionen ganz anderer Art.

Auffallend bleibt namentlich das gänzliche Versagen der Stickoxyd-Bindung bei dem allerdings in Wasser und in Alkohol kaum löslichen Kupferfluorid, welches zu dem Verhalten von Chlorid und Bromid in eigentümlichem Gegensatz steht.

Unter diesen Umständen gewinnt die quantitative Untersuchung des bisher nur qualitativ bekannten ¹⁾ Additionsvermögens von Kupferbromid gegenüber dem Stickoxyd ein viel größeres Interesse, als einem bloßen Analogiefall zukommen würde. Ich habe deshalb unter Mitwirkung meines Assistenten Dr. J. Haas die nachstehenden Versuche ausgeführt.

Nr.	Mol. Cu Br ₂ in 1000 ccm	Gebund. NO auf 1 Cu Br ₂ (Liter)	NO- Druck mm	Nr.	Mol. Cu Br ₂ in 1000 ccm	Gebund. NO auf 1 Cu Br ₂ (Liter)	NO- Druck mm
1	0.00498	20.02	744	6	0.3833	20.90	749
2	0.00548	20.32	749	7	0.1126	19.98	1119
3	0.0107	21.36	746	8	0.05656	21.00	748
4	0.0599	20.57	747	9	0.0504	18.66	334
5	0.1187	21.48	747	10	0.0478 ²⁾	19.07	746

Versuchstemperatur bei Nr. 8 und 9 20.5°, sonst 0°.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie früher beim Kupferchlorid. Unter NO-Druck ist der Barometerstand bzw. der Barometerstand zuzüglich des Überdrucks bzw. abzüglich des Unterdrucks zu verstehen. Bei Versuch Nr. 9 mit Unterdruck ist ein mit Stickstoff verdünntes Stickoxyd angewendet; der Partialdruck wurde hier durch Analyse des über der Flüssigkeit stehenden Gases bestimmt. Die Tension des Alkohols ist bei dem angegebenen NO-Druck nicht abgezogen, aber bei der Berechnung des gebundenen NO-Volumens berücksichtigt.

Als Lösungsmittel diente ein durch Destillieren über gebranntem Kalk und Natriumäthylat möglichst sorgfältig entwässerter Alkohol bei Nr. 1—9, bei Nr. 10 gewöhnlicher Sprit. Die Resultate von Nr. 1—6 dürfen als praktisch identisch angesehen werden. Die

¹⁾ Kohlschütter, B. 37, 3044 [1904]; bezügl. d. Lit. vergl. A. 375, 308 [1910]. Die Erscheinung wurde zuerst am Kupfersulfat von Desbassins beobachtet.

²⁾ Sprit.

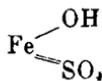
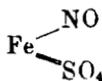
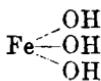
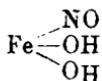
Schwankungen rühren jedenfalls nur davon her, daß der Wassergehalt des Alkohols bei den einzelnen Versuchen ein wenig verschieden ist, je nachdem, wie vollständig Entwässerung und Schutz vor Feuchtigkeit, was kaum zu kontrollieren, bis zum fertigen Füllen des Apparates gelungen sind. Gegen Wasser ist die NO-Verbindung sehr empfindlich, und daher zeigt der mit wasserhaltigem 90-prozentigem Sprit ausgeführte Versuch Nr. 10 bereits eine deutliche Depression des gebundenen Stickoxydes gegenüber den Versuchen mit wasserfreiem Alkohol. Die mit Variationen von Druck und Temperatur ausgeführten Versuche zeigen entsprechend den früher entwickelten Prinzipien, daß der Betrag von einem Molekül NO auf 1 CuBr₂ den Grenzwert der Stickoxyd-Bindung darstellt. Sie zeigen aber auch, daß alle diese Umstände hier etwas zurücktreten vor dem überwiegenden Einfluß des Wassers. Eben deshalb sind auch die erhaltenen NO-Werte durchweg höher als die mit Kupferchlorid erhaltenen, weil das Kupferbromid im Gegensatz zum Chlorid kein Kristallwasser enthielt und in dem Zustand, in welchem es verwendet wurde, der Analyse zufolge nahezu 100-prozentig war (gef. 28.1, ber. f. CuBr₂ 28.3% Cu), also höchstens Spuren von Feuchtigkeit enthielt. Die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Partialdruck wird deutlicher als bei den obigen Versuchen, wenn man einen Wasserstoffstrom durch die Reaktionsflüssigkeit hindurchschickt (vergl. die Demonstrationsversuche der folgenden Abhandlung), wodurch das Stickoxyd sehr rasch völlig ausgetrieben wird. Die Farbe der Lösungen ist ein tinten-artiges Blauschwarzviolet.

Die Fähigkeit, NO zu addieren, ist also beim Kupfer beschränkt auf Sulfat, Chlorid und Bromid. Diese drei Kupfersalze verhalten sich nach meinen Versuchen in quantitativer Beziehung gleich. Sie binden alle drei in umkehrbarer Reaktion $\text{CuR}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CuR}_2\text{NO}$, NO ein Molekül Stickoxyd. Die enorme Gegenwirkung von Wasser gegen die Addition von NO macht es wahrscheinlich, daß hierbei die Anlagerung von H₂O an das Molekül des Metallsalzes mit der Anlagerung von NO in Konkurrenz tritt.

IV. Versuche über die Konstitution der Stickoxyd-Verbindungen.

Überführungsversuche. Die oben mitgeteilte Untersuchung über das feste Ferrostickoxyd-phosphat, FeNO, HPO₄, bestätigt in erfreulicher Weise die früher bei der Untersuchung der braunen wäßrigen Lösungen von Manchot und Zechentmayer gewonnenen Resultate. Sie bestätigt zugleich meine früher über die Konstitution

der braunen Ferrostickoxyd-Verbindungen geäußerte Ansicht¹⁾, nach welcher die braunen Verbindungen gewissermaßen als Analoga des Ferrihydroxydes und der basischen Ferrisalze:



zu betrachten sind und in den Lösungen das Ion $(\text{FeNO})^{++}$ enthalten. Diese Auffassung entspricht auch den Beobachtungen bei Überführungsversuchen. Eine wäßrige $\frac{1}{20}$ -Ferroammoniumsulfat-Lösung wurde mit Stickoxyd gesättigt und die braune Flüssigkeit unter Benutzung der Nernstschen Versuchsanordnung mit einer äußerst verdünnten Schwefelsäure überschichtet. Bei einer Spannung von 110 Volt und 0.1 Ampere stieg die braune Ferrostickoxyd-Lösung zur Kathode und fiel bei der Anode. Der Versuch wurde häufig wiederholt und natürlich stets durch Umkehrung der Stromrichtung kontrolliert. Genau das Gleiche wurde beobachtet, als die grünbraune mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 0.2 g Eisenchlorür in 100 ccm Wasser mit äußerst verdünnter Salzsäure im Überführungsapparat überschichtet und auf das Verhalten beim Stromdurchgang geprüft wurde. Die braunen Lösungen enthalten also tatsächlich das Kation $(\text{FeNO})^{++}$.

Es dürfte damit die Konstitution der braunen Stickoxyd-Verbindungen sichergestellt sein.

Die grünen Ferrostickoxyd-Salze, von denen bisher noch keines außerhalb der Lösungen isoliert werden konnte, enthalten dagegen dem Überführungsversuch zufolge ein stickoxyd-haltiges Ferro-Anion. Die tiefgrüne Lösung, welche durch Sättigung von 0.2 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol mit Stickoxyd gewonnen wurde und durch Zusatz von 5 g krystallisiertem Chlorcalcium leitend gemacht war, wurde mit einer Lösung von 5 g krystallisiertem Chlorcalcium in 50 ccm Sprit überschichtet. Beim Stromdurchgang hob sich die grüne Lösung zur Anode und fiel bei der Kathode.

Bezüglich der roten Lösung von Ferrosulfat-Stickoxyd in konzentrierter Schwefelsäure ergaben die Überführungsversuche dagegen ein völlig negatives Resultat, wenngleich die Überschichtung der roten Lösung mit 90-prozentiger Schwefelsäure hier ganz besonders scharfe Grenzlinien von gefärbter und ungefärbter Schicht lieferte. Mit ganz schwachen Strömen verhielt sich die Lösung ganz indifferent, während bei größerer Stromstärke Verzerrungen der Grenzschicht eintraten, welche aber nur durch mechanische Störungen infolge des in der öligen Schwefelsäure etwas erschwerten Entweichens der Gase an den

¹⁾ A. 372, 153 [1910].

Elektroden veranlaßt waren und bald gegenüber der Anode, bald gegenüber der Kathode auftraten.

Bezüglich der Kupferstickoxyd-Verbindungen ist, was zunächst die Lösung von Cuprisulfat-Stickoxyd in konzentrierter Schwefelsäure betrifft, zu sagen, daß sie sich ähnlich der roten Eisenverbindung ganz indifferent gegen den elektrischen Strom verhielt. Bei den Stickoxyd-Verbindungen von Cupri-chlorid und -bromid (in Alkohol) gaben die Versuche wegen des geringen Leitvermögens der Flüssigkeiten kein deutliches Bild, zumal Zusätze von Chlorcalcium, Harnstoff, Oxalsäure, etwas Wasser die Lösung rasch zersetzten.

Hervorzuheben ist hinsichtlich der Konstitution dieser Verbindungen, daß die dem braunen Typus der Ferrostickoxyd-Verbindungen entsprechende Verbindungsart beim Kupfer fehlt¹⁾.

Zusammenhang zwischen Komplexbildung und Gasbindungsvermögen. Während das Bindungsvermögen für Stickoxyd eine charakteristische Eigenschaft der normalen Ferroverbindungen ist, zeigen diejenigen Verbindungen des Eisenoxyduls, in welchen das Metall innerhalb eines sehr beständigen Sechserkomplexes gebunden ist, nicht die Fähigkeit, Stickoxyd zu binden. So bindet z. B. Ferrocyanalium in wäßriger Lösung kein Stickoxyd, und besonders charakteristisch ist in dieser Beziehung das Verhalten der Tri- α, α -dipyridylferrosalze²⁾, $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_2$. Als ich zu einer mit Stickoxyd gesättigten Eisensulfat-Lösung eine zur Bildung der Tri-dipyridyl-Verbindung ausreichende Menge von α, α -Dipyridyl³⁾ gab, wurde das vorher vom Eisensulfat gebundene Stickoxyd quantitativ wieder abgespalten, während in der Lösung das intensiv rote Ferro-tri-dipyridyl-sulfat,

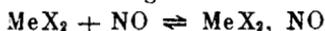
¹⁾ Damit wird auch die Meinung von Kohlschütter, B. 41, 1429 [1911] gegenstandslos, daß meine Konstitutionsformel der braunen Eisenstickoxyd-Verbindungen »konsequenterweise zur Annahme von dreiwertigem Kupfer führen würde«. Kohlschütter hat sich übrigens bereits mit den Überföhrungserscheinungen der Kupfer- sowie, nach meiner letzten Publikation, neuerdings auch der grünen und braunen Eisen-Lösungen beschäftigt. Aus dem soeben genannten Grunde und schon des Raumes wegen konnte ich auf seine komplizierte Betrachtungsweise jedoch nicht näher eingehen, zumal eine solche Diskussion das verhältnismäßig einfache Bild der Erscheinungen, welches sich aus meinen Beobachtungen ergibt, nur verwirren würde. Ich begnüge mich daher, meinen eigenen Befund in reproduzierbarer Form hier mitzuteilen.

²⁾ F. Blau, M. 19, 647 [1898].

³⁾ Dargestellt nach Blau, M. 10, 372 [1889]; für die erforderliche Picolinsäure wurde mit Vorteil die von C. Engler herrührende Modifikation des Weidelschen Verfahrens benutzt, vergl. Ar. 240, 345 [1902].

Bei den komplexen Ferrosalzen erfolgt die Stickoxyd-Addition also nur, soweit durch die Komplexbildung die Gesamtaffinität des Moleküls noch nicht abgesättigt ist. Diese Stickoxyd-Verbindungen sind in elektrolytisch dissoziierenden Lösungsmitteln derart ionisiert, daß Eisen und Stickoxyd zusammen im Anion enthalten sind.

Die Gesamtheit aller Erscheinungen weist aber nach meiner Meinung darauf hin, daß die Anlagerung des Stickoxydes primär nicht an das Ion, sondern an das **ganze** Molekül des Metallsalzes erfolgt, wobei letzteres zugleich auch Salzsäure usw. addiert haben mag — und zwar sowohl in den braunen, roten und grünen Ferrostickoxyd-Lösungen wie in den Kupferlösungen. Denn alle Bedingungen, durch welche die Iouisation des Metallsalzes vermindert wird, verschieben zugleich das Gleichgewicht



nach rechts, begünstigen also die Bindung von Stickoxyd¹⁾. Zum Beispiel lassen sich in grünen Lösungen zwar unter gewissen Bedingungen (s. oben) komplexe FeNO-Anionen nachweisen, aber die grüne Farbe tritt gerade auch in organischen Lösungsmitteln von geringer oder gar keiner elektrolytischen Dissoziationskraft auf²⁾, in manchen Fällen sogar unter besonders glatter und vollständiger Bindung eines Moleküls Stickoxyd. Die Entstehung stickoxyd-haltiger Metallionen — seien es Anionen oder Kationen — ist hiernach eine sekundäre Erscheinung, also zunächst von mehr nebensächlicher Bedeutung.

Bei den braunen Ferrostickoxyd-Verbindungen liegt wahrscheinlich ein Grenzfall vor, in welchem Anlagerung an das eisenhaltige Molekül und Absättigung einer Hauptvalenz des Eisenatoms identische Vorgänge sind.

Zusammenhang zwischen Gasbindungsvermögen und roter Farbe. Meine oben mitgeteilte Beobachtung über die Tri- α -dipyridyl-ferrosalze hat noch ein weiteres Interesse nämlich hinsichtlich der Frage, durch welche besondere Anordnung im Molekül der Eisenverbindungen das eigentümliche Additionsvermögen gegenüber Gasen zustande kommt, wie es der Blutfarbstoff besitzt. So hat — wie schon früher F. Blau — neuerdings Werner³⁾ auf das spezielle

¹⁾ Eine scheinbare Ausnahme macht nur die Tatsache, daß konzentriertere Ferrolösungen weniger Stickoxyd aufnehmen als verdünnte. Hierbei macht sich aber eine andre Beeinflussung des Gleichgewichtes geltend, nämlich, daß dann die in der Volumeneinheit auf 1 Mol. Metallsalz kommende Menge Stickoxyd auch durch die verringerte Löslichkeit des Gases, also in doppelter Weise, vermindert wird.

²⁾ Manchot und Huttner, a. a. O.

³⁾ B. 45, 434 [1912].

Interesse hingewiesen, welches die Dipyridyl-ferrosalze verdienen, »weil sie durch ihre intensiv rote Farbe und die feste Bindung des Eisens an den Blutfarbstoff erinnern«, ein Interesse, welches noch erhöht worden ist durch die Versuche von Werner, denen zufolge diese Eisensalze in optisch-aktive Spiegelbildisomere spaltbar sind. Meine Beobachtung über das Verhalten der Tri-dipyridyl-ferrosalze gegen Stickoxyd zeigt nun, daß eigentümlicherweise diese roten Salze hinsichtlich der Annäherung an die wichtigste Eigenschaft des Blutfarbstoffes, nämlich das Gasbindungsvermögen, weit zurückbleiben hinter vielen andren nicht oder schwach gefärbten Ferrosalzen, unter denen wir nicht nur viele stickoxyd-addierende, sondern sogar kohlenoxyd¹⁾-bindende jetzt kennen. Die rote Farbe ist also kein zuverlässiger Wegweiser für die künstliche Darstellung von dem Blutfarbstoff im Gasbindungsvermögen ähnlichen Eisenverbindungen.

234. W. Manchot: Demonstrationsversuche mit Ferrostickoxyd-Verbindungen²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Mai 1914.)

Die Reaktionen des Stickoxyds mit den Ferrosalzen ermöglichen einige leicht und glatt auszuführende Demonstrationsversuche, welche zugleich zur Erklärung des bekannten Salpetersäure-Nachweises dienen und zudem Gelegenheit bieten, das Prinzip des chemischen Gleichgewichtes und die Erscheinungen einer umkehrbaren Reaktion zu erläutern. Man kann z. B. leicht zeigen, daß das Gleichgewicht $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ durch Vermehrung der Eisen-Konzentration sich praktisch vollständig nach rechts verschieben läßt, indem man ein im »Nitrometer« abgesperrtes Volumen reinen Stickoxyds von einer konzentrierten Ferrosulfat-Lösung vollständig absorbieren läßt. Andererseits läßt sich die Umkehrbarkeit der Reaktion in folgender Weise bequem demonstrieren. Die beiden Enden des Apparates rechts in der Figur sind das eine mit einem Wasserstoff-Entwickler (Kipp), das andre mit einem Stickoxyd-Gasometer³⁾ verbunden. Die links aus-

¹⁾ Manchot, B. 45, 2869 [1912]; 46, 3514 [1913].

²⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Die für Verbrennungen gebräuchlichen Gasometer mit über dem Gasraum fest angebrachtem Wasser-Reservoir sind für alle diese Versuche ganz ungeeignet. Besser benutzt man ein System von zwei großen, am Boden tubulierten und mit Schlauch verbundenen Flaschen. Farbloses Stickoxyd