

Farbstoffbromid.

Es wurde zunächst wie bei der Darstellung des Chlorids verfahren, die Umsetzung 6-mal mit der gleichen Menge Methylen-Base (2 g) vorgenommen und die Reaktionsgemische vereinigt. (Die Methylen-Base auf einmal in größerer Menge anzuwenden, erwies sich nicht als vorteilhaft.) Man isoliert nun zweckmäßig das Chlorid nicht, sondern verfährt folgendermaßen: Man gibt Ammoniak im Überschuß zu, da der gebildete blaue Farbstoff durch den bei der Reaktion entstandenen freien Chlorwasserstoff zum Teil in das farblose, leicht lösliche Chlorhydrat übergeführt wird. Dabei fällt der Farbstoff harzig aus. Durch öfteres Ausschütteln mit Äther wird dem Reaktionsgemisch der größte Teil der nicht angegriffenen Methylen-Base entzogen. Der immer noch harzige Rückstand wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis kein blauer Farbstoff mehr in Lösung geht. Zu der noch heißen, tiefblauen Lösung gibt man eine heiße, konz. Lösung von Kaliumbromid. Das nach dem Erkalten ausgefallene Farbstoffbromid wird abgenutscht und aus Methylalkohol umkrystallisiert: Metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-Pkt. 249° . Etwas schwerer löslich als das Farbstoffchlorid, in sonstigen Eigenschaften analog.

0.0597 g Sbst.: 0.023 g AgBr. — $C_{29}H_{26}N_2Br$. Ber. Br 16.6. Gef. Br 16.4.

Pikrat: Zu der heißen alkoholischen (80-proz.) Lösung des Farbstoffbromids gibt man Natriumpikrat im Überschuß und kocht einige Zeit. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Pikrat 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert: Metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-Pkt. 285° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol usw.

0.0510 g Sbst.: 0.1242 g CO_2 , 0.02 g H_2O . — 0.075 g Sbst.: 7.3 ccm N (15° , 750 mm). $C_{35}H_{28}N_5O_7$. Ber. C 66.66, H 4.44, N 11.11. Gef. C 66.4, H 4.38, N 11.38.

375. W. Manchot und Hans Schmid: Zur Kenntnis der Metall-Nitroso-Verbindungen: Über eine Stickoxyd-Verbindung des Mangans.

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

(Eingegangen am 14. September 1926.)

In einer Reihe von Arbeiten habe ich gezeigt¹⁾, daß das Kohlenoxyd sich mit allen Elementen der 8. Gruppe, sowie mit den unmittelbar benachbarten Metallen der 1. Gruppe des Periodischen Systems zu Metall-Kohlenoxyd-Salzen, „gemischten Carbonylen“, verbindet. Die weitgehende Analogie mit dem Stickoxyd, welche das Kohlenoxyd bei seinem Eintritt in komplexe Salze betätigt, läßt die Frage entstehen, ob nicht auch das Stickoxyd weit größere Affinität zu den Metallen besitzt, als bisher bekannt geworden ist. Am stärksten ausgebildet und am eingehendsten untersucht ist die Fähigkeit, Stickoxyd-Verbindungen zu bilden beim Eisen und Kupfer. Hierzu kommen noch ein paar verstreute Beobachtungen in der Gruppe der Platinmetalle. Ferner sind von dem einen Nachbar des Eisens, nämlich dem Kobalt, Stickoxyd-Verbindungen bekannt geworden, deren Chemie indessen noch einige Unklarheiten zeigt.

Wir haben in der Verfolgung dieser Überlegungen unsere Aufmerksamkeit zunächst auf den anderen Nachbarn des Eisens, nämlich das Mangan, gerichtet, von welchem bisher noch keine Stickoxyd-Verbindungen bekannt

¹⁾ vergl. B. 59, 1063 [1926].

geworden sind, und es ist uns gelungen, eine solche Verbindung darzustellen in der Gestalt eines komplexen Nitrosocyanürs des Mangans, eines Analogons des bisher nur in Lösung bekannten Nitroprussidnatriums des zweiwertigen Eisens²⁾.

Bringt man Mangansalz, z. B. $MnCl_2$, mit Cyankalium in wäßriger Lösung innerhalb einer Stickoxyd-Atmosphäre zusammen, so wird Stickoxyd sehr rasch absorbiert. Besser verwendet man statt reinen Wassers verdünnten, z. B. 30-proz., Alkohol als Lösungsmittel. Die Menge des aufgenommenen Stickoxydes hängt von der Menge des angewandten Cyankaliums ab. Wie systematische Versuche ergaben, ist in Anwesenheit von Alkohol die NO-Aufnahme zwar schon bei Anwendung von 1 Mol. KCN deutlich, aber für 1 Atom Mangan doch noch verhältnismäßig klein. Sie nimmt jedoch bei Vermehrung des Cyankaliums zu und erreicht bei 5 Mol. KCN einen maximalen Wert von einem Mol. NO auf 1 Atom Mangan, welcher sich bei weiterer Vermehrung des Cyankaliums nicht mehr vergrößert.

Nr.	Mole $MnCl_2$ in 1000 ccm	Mole KCN in 1000 ccm	Verhältnis Mole $MnCl_2$ zu Mole KCN	Gebunden NO auf ein Mn (Liter)	Bemerkungen
1	0.0640	0.0640	1:1	2.93	} kleine Menge rosenroten Niederschlagsneben roter Lösung
2	0.0631	0.1262	1:2	9.41	
3	0.0623	0.1869	1:3	14.09	
4	0.0614	0.2456	1:4	20.50	Lösung klar permanganatfarben
5	0.0608	0.3040	1:5	22.62	Farbe noch intensiver
6	0.0610	0.3660	1:6	22.25	Farbe gleichbleibend
7	0.0583	0.4664	1:8	22.66	„ „

Das Mangansalz wurde hierbei in 30-proz. Alkohol gelöst und innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mit einer wäßrigen Lösung von Cyankalium vermischt. Es wurden also z. B. 28.72 ccm Mangan-Lösung, enthaltend 0.002 Mole $MnCl_2$, innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mit 2.075 ccm KCN-Lösung, enthaltend 0.01 Mole KCN, vermischt. Wesentlich ist, daß man die innerhalb des mit der Gasbürette verbundenen Reaktionsgefäßes zunächst getrennt eingestellten Agenzien möglichst rasch vermischt und kräftig durcheinanderschüttelt, weil, wenn dies nicht rasch geschieht, eine größere Menge des grünen Niederschlags von $KMn(CN)_2$ sich abscheidet. Die angegebenen Molaritäten beziehen sich auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches. Versuchs-Temperatur 0°.

Bei richtiger Ausführung des Versuches entstand neben der permanganatfarbigen Lösung nur bei Vers. No. 1 ein Niederschlag von rosenroter Farbe, jedenfalls das Mangano-Salz des entstehenden Mangan-nitroso-cyanides. Mit mehr Cyankalium entstand kein Niederschlag, sondern eine klare Lösung, die entsprechend der vermehrten NO-Bindung mit ansteigender Cyankalium-Menge (Vers. Nr. 1—5) zunehmende Farbintensität zeigte, welche letztere sich jedoch von 5 Mol. KCy an (Vers. Nr. 5—7) entsprechend dem Konstantwerden des NO-Verbrauches nicht mehr vertiefte. Aus dem ganzen Verhalten ist zugleich ohne weiteres ersichtlich, daß die NO-Bindung nicht umkehrbar ist. Mit rein wäßrigen Reaktionsgemischen ist der NO-Verbrauch unter sonst gleichen Bedingungen namentlich für niedrigere KCy-Konzentrationen kleiner als bei Alkohol-Zusatz. Auch treten dann mehr Niederschläge auf.

²⁾ Manchot, B. 45, 2869 [1912].

Zur Darstellung der Verbindung ist es nötig, konzentriertere Lösungen zu verwenden, um eine Abscheidung des Reaktionsproduktes zu erzielen. Hierbei wird zweckmäßig Manganacetat benutzt, um Ausscheidung von Chlorkalium, die bei Anwendung des Manganchlorürs das Produkt verunreinigen kann, zu vermeiden. Ein Zusatz von Kaliumacetat ist vorteilhaft. Folgender Ansatz lieferte gute Resultate:

4.90 g $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.) werden mit 3.92 g Kaliumacetat (2 Mol.) in 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst, nach dem Erkalten mit 30 ccm Spirit versetzt und im Reaktionsgefäß innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mit 6.5 g Kaliumcyanid (5 Mol.) in 15 ccm Wasser bei 0° oder Zimmer-Temperatur vermischt. Hierbei bildete sich unvermeidlich eine nicht unbeträchtliche, jedoch wechselnde Menge des graugrünen Niederschlages von $\text{KMn}(\text{CN})_3$, während die Flüssigkeit sich intensiv violettrot (permanganat-ähnlich) färbt. Nach dem Herauspumpen des Stickoxydes und wiederholtem Nachspülen mit Wasserstoff wurde von dem Niederschlage abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Der hierbei ausfallende Niederschlag, größtenteils Cyankalium, wird abfiltriert und diese Operation des Fällens und Filtrierens noch ein zweites und drittes Mal wiederholt. Schließlich wird beim vierten Zusatz von Alkohol nach 1-tägigem Stehen ein krystallisierter, dunkelvioletter Niederschlag ausgefällt. Man erhält so etwa 1–2 g an krystallisierter, reiner Substanz. Das über Phosphorperoxyd getrocknete Produkt ist wasser-frei, wie die Analyse zeigte.

Zur Bestimmung des Mangans wurde die Substanz mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und das Mangan als Pyrophosphat gewogen. Zur Bestimmung des Kaliums wurde nach Behandlung mit konz. Schwefelsäure Mangan mit Schwefelammonium ausgefällt und im Filtrat Kalium als Sulfat bestimmt. Stickstoff wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd, Kohlenstoff durch Verbrennen mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat unter Vorlegen von Kupferoxyd und sehr viel blankem Kupfer bestimmt.

0.3644 g Sbst.: 0.1541 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1630 g Sbst.: 0.0683 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1964 g Sbst.: 0.1271 g CO_2 . — 0.1876 g Sbst.: 0.1223 g CO_2 . — 0.1473 g Sbst.: 33.0 ccm N (17°, 712 mm). — 0.1898 g Sbst.: 42.6 ccm N (17°, 717 mm). — 0.2120 g Sbst.: 0.1690 g K_2SO_4 .

$\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NOK}_3$. Ber. Mn 16.53, C 18.06, N 25.30, K 35.30.
Gef. „ 16.36, 16.21, „ 17.65, 17.78, „ 25.39, 25.28, „ 35.77.

Die Resultate der Analysen stehen in vollständiger Übereinstimmung mit den obigen Versuchen über die Bindung von Stickoxyd durch Mischungen von Manganosalz und Kaliumcyanid, insofern die krystallisierte Verbindung 5 Cyangruppen und genau die gleiche Menge Stickoxyd enthält, welche von genügend verd. Mangan-Lösungen bei Anwesenheit von mindestens 5 Mol. KCy gebunden wird. Es wird also durch die kombinierte Wirkung von Cyankalium und Stickoxyd das Mangan weder oxydiert noch reduziert. Die Zweiwertigkeit des Mangans geht auch aus der Anwesenheit von drei Kalium-Atomen im Molekül $\text{K}_3\text{MnCy}_5\text{NO}$ entsprechend meinen früheren Ausführungen³⁾ ohne weiteres hervor. Die Verbindung entspricht somit dem Nitroprussidnatrium des zweiwertigen Eisens (vergl. oben).

Mangan(II)-nitroso-cyan-kalium, $\text{Mn}(\text{NO})\text{Cy}_5\text{K}_3$, bildet kleine, für das bloße Auge nadel-artig erscheinende Krystalle von blauvioletter

³⁾ Manchot, B. 59, 1058 [1926].

Farbe. Unter dem Mikroskop erkennt man dicke, stumpf zugespitzte, spießige Krystalle. Im verschlossenen Gefäß, vor Licht geschützt, ist die Verbindung ziemlich beständig. In Wasser löst sie sich klar mit tief violett-roter (permanganat-ähnlicher) Farbe. Die wäßrige Lösung trübt sich jedoch ziemlich bald. Durch Ammoniak und durch Natronlauge wird sie in der Kälte langsam, beim Kochen rasch unter Abscheidung von Braunstein zersetzt, wobei das Stickoxyd oxydierend wirkt. Verd. Schwefelsäure zersetzt beim Erhitzen unter Blausäure-Entwicklung. Mit Schwefelammonium entsteht eine braunrote, nicht besonders charakteristische Färbung. Wasserstoff-superoxyd entfärbt ziemlich rasch unter Zersetzung.

Mit einer großen Anzahl von Metallsalzen liefert sie charakteristische Fällungen. Manganosalz erzeugt einen dunkel rosaroten, flockigen, Zinksulfat einen hell karminroten Niederschlag, Eisenchlorid gibt einen intensiv dunkel-laubgrünen, Kupfersulfat einen eigentümlichen, gequollenen, braun-violetten, an Ferrocyan Kupfer erinnernden Niederschlag, Ferrosulfat erzeugt einen weiß-violetten, Wismut-Lösung einen ockerfarbenen Niederschlag. Mit Bleiacetat tritt unter gleichen Bedingungen keine Fällung ein. Silbernitrat fällt ein violettes Silbersalz aus, welches auf weiteren Zusatz von Silbernitrat rasch unter Gasentwicklung vollkommen zersetzt wird. Es scheidet sich Silbercyanid ab, während in der Flüssigkeit Mangan durch Ammoniak fällbar ist.

Nach Aussehen und Farbe ihrer Lösung, sowie nach ihren Fällungsreaktionen, ins besondere gegenüber Ferrichlorid und Kupfersulfat, ist die Substanz, wie wir uns durch den direkten Vergleich überzeugt haben, von den komplexen Mangancyaniden $\text{KMn}(\text{CN})_3$, sowie $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ durchaus verschieden.

376. W. Manchot und A. Waldmüller: Zur Kenntnis der Metall-Nitroso-Verbindungen: Über Stickoxyd-Verbindungen des Palladiums.

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

(Eingegangen am 14. September 1926.)

Die in der voranstehenden Arbeit über Mangan-nitroso-cyan-kalium entwickelten Gesichtspunkte haben uns veranlaßt, uns mit den Stickoxyd-Verbindungen der Platinmetalle zu beschäftigen. Nachdem es durch die Versuche von Manchot und König¹⁾ gelungen war, eine Kohlenoxyd-Verbindung des Palladiums herzustellen, lag es nahe, uns zunächst mit dem Verhalten von Palladiumsalzen gegen Stickoxyd zu befassen, weil hinsichtlich dieses Metalls überhaupt noch keine Andeutungen über die Existenz von Stickoxyd-Verbindungen existieren. Schüttelt man in Alkohol suspendiertes Palladiumchlorür, welchem, um ihm größere Löslichkeit zu geben, eine kleine Menge konz. Salzsäure beigefügt ist, mit Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, so wird langsam, aber sehr deutlich, eine große Menge von Stickoxyd aufgenommen. Wenn z. B. 0.1022 g PdCl_2 mit 50 ccm Sprit und 1 ccm konz. Salzsäure bei 0° geschüttelt wurden, so waren bei wiederholtem, heftigem Schütteln nach mehreren Stunden etwa 12 ccm, entsprechend ca. 1 Mol. NO, aufgenommen. Die Reaktion ging jedoch immer langsamer werdend weiter, und nach dem Stehen über Nacht und weiterem mehrstündigem Schütteln waren allmählich 2 Mol. NO verbraucht, ohne daß indessen die Absorption zum Stillstand gekommen wäre. Bei vieltägiger weiterer Fortsetzung eines solchen Versuches wurde schließlich

¹⁾ B. 59, 883 [1926].