

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].

eine große Menge NO verbraucht, und ein Endpunkt wurde nicht deutlich. Es handelt sich hierbei offenbar um zwei Vorgänge: Einerseits lagert Palladiumchlorür Stickoxyd an, andererseits findet eine Reaktion zwischen Alkohol und Stickoxyd statt, welche — wie Versuche zeigten — ohne Palladiumsalz unmerklich ist, durch dessen Gegenwart aber katalytisch beschleunigt wird. Es führte somit die Messung der NO-Absorption durch solche Lösungen zunächst nicht zu einem Ergebnis, welches über die qualitative Feststellung der Absorption des Stickoxydes durch Palladiumchlorür hinausginge.

Wir haben uns deshalb die von Manchot und König gemachten Erfahrungen über die Einwirkung des Kohlenoxydes auf Palladiumchlorür zunutze gemacht, indem wir über trockenes Palladiumchlorür Stickoxyd leiteten, welches mit Methylalkohol-Dampf beladen war. Vorteilhaft und sogar notwendig ist es hier, dem Gas-Strom eine reichliche Menge von Methylalkohol-Dampf beizumischen, zu welchem Zwecke man den Methylalkohol, durch welchen das Stickoxyd hindurchpassiert, auf etwa 50° erwärmt. Die Reaktion geht dann fast momentan durch die ganze Menge des Palladiumchlorürs hindurch, wobei dessen bräunlich-rote Farbe sich schnell verändert und in schwarzbraun übergeht. Wenn die Reaktion beendet schien, wurde, um den anhaftenden Methylalkohol zu vertreiben, zunächst vorsichtig auf etwa 40° im NO-Strom erwärmt. Nachher wurde auf Zimmer-Temperatur abgekühlt, das Stickoxyd durch Kohlensäure verdrängt, das Präparat herausgenommen, fein zerrieben und noch einmal im NO-Strom kurze Zeit auf 40° erwärmt. Dies ist notwendig, um ganz vollständige Umsetzung zu erzielen. Die so erhaltene Substanz hat schwarzbraune Farbe. Beim Liegen an der Luft verändert sie sich ziemlich rasch unter Abgabe von Stickoxyd namentlich beim Hinzutreten von Luft-Feuchtigkeit. Beim sofortigen Einbringen in den Exsiccator über Phosphorperoxyd läßt sie sich einige Stunden — etwa einen Tag — unverändert aufbewahren. Es wurden deshalb die Analysen möglichst sofort nach der Darstellung in Gang gesetzt, wobei es zuweilen vorkam, daß schon bei dem Abwägen durch die Luft-Feuchtigkeit geringe Anzeichen beginnender Zersetzung auftraten.

Die Palladium- und Chlor-Bestimmung wurde in der früher angegebenen Weise durch Zersetzung mittels Natronlauge und Hydrazin-Sulfats durchgeführt. Der Stickstoff wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter Vorlage von langen Kupferspiralen bestimmt. Die beigesetzten römischen Ziffern bedeuten verschiedene Präparate. Übrigens haben wir eine viel größere Anzahl von Präparaten dieser Verbindung dargestellt und analysiert.

0.1866 g Sbst. (I): 0.0835 g Pd, 0.2277 g AgCl. — 0.1892 g Sbst. (II): 0.0860 g Pd, 0.2269 g AgCl. — 0.2667 g Sbst. (II): 28.8 ccm N (18°, 713 mm). — 0.2237 g Sbst. (II): 24.0 ccm N (19°, 707 mm). — 0.1920 g Sbst. (III): 0.0860 g Pd, 0.2336 g AgCl. — 0.1528 g Sbst. (III): 16.3 ccm N (24°, 720 mm).

PdCl₂, 2 NO. Ber. Pd 44.90, Cl 29.84, N 11.79. — Gef. Pd 44.75, Cl 30.19 (I). — Gef. Pd 44.45, Cl 29.64, N 11.64, 11.67 (II). — Gef. Pd 44.80, Cl 30.09, N 11.62 (III).

Aus den Analysen ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung zu PdCl₂, 2NO. Palladiumchlorür besitzt also etwas stärkere Affinität zu Stickoxyd als zu Kohlenoxyd, da wir unter gleichen Bedingungen mit Kohlenoxyd eine Verbindung von PdCl₂ mit einem CO erhielten. Doch wurde schon früher die Möglichkeit, daß noch CO-reichere Palladiumverbindungen existieren, berührt. Die Zusammensetzung der Stickoxyd-Verbindung

$\text{PdCl}_2, 2\text{NO}$ entspricht der häufig beobachteten Neigung des Palladiums, Vierer-Komplexe zu bilden. Beim Eintragen in Wasser wird die Substanz unter Gas-Entwicklung ziemlich lebhaft zersetzt, während sich zugleich ein schwarzer Niederschlag abscheidet.

Palladiumsulfat liefert ebenfalls eine Verbindung mit dem Stickoxyd. Bei der Darstellung des Palladiumsulfats nach den Literatur-Angaben der Handbücher erwies es sich als zweckmäßig, Palladiummetall oder -nitrat mit nur wenig Schwefelsäure — etwa dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge — und überschüssiger Salpetersäure bei Wasserbad-Temperatur bis zur Sirupdicke unter Umrühren einzudampfen. Der hellgelb krystallinisch erstarrte Rückstand wird mit Alkohol, dem wenig Äther zugesetzt ist, digeriert und etwas ausgewaschen. Die Analyse des Produktes entsprach einem Sulfat mit wechselndem Wasser-Gehalt, aber dem Verhältnis $\text{Pd}:\text{SO}_4 = 1:1$ (z. B. gef. 44,0 Pd, 40,0 SO_4 , d. h. 1:1.035). Wenn man dagegen viel Schwefelsäure anwendet und zu ihrer Vertreibung auf dem Sandbade eindampft, bekommt man ein weit weniger reaktionsfähiges, nahezu wasser-freies Sulfat (z. B. gef. 52.08 Pd, 48.55 SO_4 , ber. für PdSO_4 52.62 Pd, 47.38 SO_4), welches mit Stickoxyd sehr träge reagiert.* Ähnlich wie bei der Reaktion des Chlorürs mit Kohlenoxyd, ist also ein gewisser Wasser-Gehalt des Sulfats für den glatten Verlauf der Reaktion nicht zu entbehren.

Leitet man über das nach ersterem Verfahren dargestellte, wasserhaltige, wenngleich mehrere Tage über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknete Präparat einen Strom von trockenem Stickoxyd-Gas, so verändert es sich im Verlaufe einer Viertelstunde sehr merklich, indem die Farbe allmählich dunkler und schließlich fast schwarz mit einem Stich ins Grüne wird. Die Substanz bekommt dabei feuchtes Aussehen, offenbar weil im Sulfat gebundenes Wasser durch die Entstehung der NO-Bindung in Freiheit gesetzt wird. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, erwies es sich als zweckmäßig, zunächst dieses Wasser zu vertreiben, indem man im trocknen NO-Strom auf 60–70° erhitzte und hierauf nach Verdrängung des Stickoxydes noch einmal die gleiche Trocknungs-Operation vornahm, bis in dem vorderen Teil des Rohres sich kein Wasser mehr niederschlug, wobei das Produkt eine weit hellere, mehr smaragdgrüne, Farbe annimmt. Zugleich scheint eine gewisse, wenn auch nicht erhebliche, Zersetzung durch das Wasser unvermeidlich einzutreten. Trägt man das fertige Präparat in Wasser ein, so erfolgt stürmische NO-Entwicklung.

Zur Analyse wurde Palladium durch Reduktion mittels Hydrazin-Chlorhydrats abgeschieden und im Filtrat BaSO_4 gefällt. Stickstoff wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter Vorlegen von langen Kupferspiralen bestimmt. Die Analyse führte zu der Formel $\text{PdSO}_4, 2\text{NO}$, doch erwies sich der Stickstoff-Gehalt etwas zu niedrig, was jedenfalls von den Trocknungs-Operationen herrührt. Die beigetzten Ziffern bedeuten verschiedene Präparate. Das Präparat III enthält mehr Wasser, zeigte aber das richtige Atomverhältnis.

0.1744 g Sbst. (I): 0.0702 g Pd, 0.1532 g BaSO_4 . — 0.1134 g Sbst. (II): 0.0460 g Pd, 0.0995 g BaSO_4 . — 0.3582 g Sbst. (II): 31.0 ccm N (23°, 719 mm). — 0.1374 g Sbst. (III): 0.0512 g Pd, 0.1133 g BaSO_4 . — 0.3263 g Sbst. (III): 28.4 ccm N (21°, 719 mm).

$\text{PdSO}_4, 2\text{NO}$. Ber. Pd 40.60, SO_4 36.56, N 10.66. — Gef. Pd 40.25, SO_4 36.14 (I). — Gef. Pd 40.56, SO_4 36.10, N 9.66 (II).

Ber. $\text{Pd}:\text{SO}_4:\text{N} = 1:1:2$. Gef. $\text{Pd}:\text{SO}_4:\text{N} = 1:1.011:2.15$ (III).

Palladiumnitrat, welches, wie früher angegeben, mit Kohlenoxyd schon bei Zimmer-Temperatur heftig reagiert, gibt auch mit Stickoxyd sehr deutliche Reaktion. Über dem Salz bilden sich alsbald braune Dämpfe, so daß die Isolierung einer Verbindung nicht möglich wird. Das dunkelgelbe Palladiumsalz nimmt dabei ziegelrote Farbe an. Es findet also wohl Anlagerung des Stickoxydes statt, aber sofort weitergehende Reaktion desselben mit dem Nitrat, was zur Bildung von höheren Stickoxyden führt, während die NO_3 -Reste zu NO_2 -Resten reduziert werden. Die Analyse des Produktes führte zu Werten, welche einem in der Literatur nicht beschriebenen Palladiumnitrit, $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$, nahekommen. Ber. Pd 53.7, N 14.1, gef. Pd 53.7, N 13.0.

Das primär angelagerte Stickoxyd wird also in sekundärer Reaktion vom Palladiumnitrat oxydiert, ein weiteres Beispiel dazu, daß dem Ablauf einer Oxydations-Reaktion die Anlagerung des Oxydans an die oxydable Substanz vorangeht, worauf wiederholt von mir hingewiesen worden ist²⁾.

Die Überlegungen, welche diese und die voranstehende Untersuchung veranlaßten, haben sich als richtig erwiesen. Wenn noch hinzugefügt wird, daß in einer gleichzeitigen Mitteilung Stickoxyd-Verbindungen des Nickels beschrieben werden sollen, so sind jetzt von drei Metallen Mangan, Palladium und Nickel Nitrosoverbindungen neu hergestellt worden, von welchen solche bisher überhaupt nicht bekannt waren. Es bestätigt sich also die Vermutung, daß die Analogie zwischen Kohlenoxyd und Stickoxyd auch in der Zahl und der Art der Elemente, mit denen beide Gase reagieren, zum Ausdruck kommen werde. Natürlich ist nicht zu erwarten, daß die Gebiete des Systems, in welchen Kohlenoxyd-Verbindungen einerseits und Stickoxyd-Verbindungen andererseits auftreten, sich völlig decken.

Man kennt jetzt eine lückenlose, vom 25. bis zum 29. Element gehende und die oberste Reihe der 8. Gruppe einschließende Folge von Metallen, welche Stickoxyd-Verbindungen bilden: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, eine Reihe, in welcher nur vom Mangan keine CO-Verbindungen bekannt sind. Die vorliegende Arbeit über Palladium-Nitroso-Verbindungen eröffnet eine neue Beziehung dieser Reihe zwischen Nickel und dem direkt unter ihm stehenden Element Palladium.

²⁾ vergl. Manchot, A. **325**, 96 102 [1902]; Z. a. Ch. **140**, 35 [1924]; B. **59**, 885 [1926].