

lagerung eo ipso eine Wasser-Spaltung. Denn das Wasser-Molekül wird nicht als solches, sondern — entsprechend den entgegengesetzten Affinitäten der Elemente eines Körpers oder eines Systems von Körpern — als H-Atom und OH-Gruppe addiert. Die primäre Wasser-Spaltung ist daher in allen Fällen die erste Phase der Oxydo-Reduktion. Was die weiteren Phasen anbelangt, so ist bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse eine endgültige Entscheidung noch nicht möglich. Für die sauerstoff-lose Oxydation des Kohlenmonoxyds zu Kohlendioxyd in Gegenwart von Palladium z. B. postuliert Wieland zunächst Wasser-Anlagerung (also primäre Wasser-Spaltung am Kohlenstoff-Atom) unter Bildung von Ameisensäure und dann Entziehen beider angelagerten Wasserstoff-Atome durch das Palladium. Wir halten es für wahrscheinlicher, daß aus aktiven Wasser-Molekülen die Wasserstoff-Atome vom Palladium, die Hydroxyle vom Kohlenmonoxyd direkt aufgenommen werden. In erster Annäherung erscheint stets der kürzere und einfachere Weg als der richtige.

11. H. Gall und H. Mengdehl: Über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Metallsalze.

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

(Eingegangen am 19. November 1926.)

Schon seit längerer Zeit ist die Reaktion von Stickoxyd mit Eisen- und Kupfersalzen bekannt. W. Manchot¹⁾ verdanken wir ausführliche Studien über Darstellung und Eigenschaften der hierbei auftretenden Verbindungen. Im Verlauf einer Arbeit über das Verhalten des Nitrosylchlorids gegenüber Metallsalzen haben wir eine neue Bildungsweise derartiger NO-Verbindungen aufgefunden.

Darstellung von $MnCl_3, NO$.

Die erste Stickoxyd-Verbindung des Mangans wurde vor kurzem von W. Manchot und H. Schmid²⁾ in Form des K_3MnCy_5, NO beschrieben. Eine den Verbindungen $FeSO_4, NO$ und $CuCl_2, NO$ analoge Mangan-Stickoxyd-Verbindung war bis jetzt nicht bekannt. Ließen wir sorgfältig bei 260° entwässertes $MnCl_2$ mit $NOCl$, das nach Rüst³⁾ dargestellt und durch Fraktionieren gereinigt war, bei -10^0 reagieren, so war zunächst keinerlei Einwirkung zu erkennen. Überließen wir aber das System im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit sich selbst und dunsteten bei -10^0 das überschüssige $NOCl$ durch sehr vorsichtiges Evakuieren ab, so erhielten wir einen ockerfarbenen Rückstand. Die Substanz reagiert heftig mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Entwicklung von Stickoxyden, wobei die Lösung die Farbe des $MnCl_2$ annimmt.

Zur Ausführung der Analyse wurde in einem Rundkolben nach Durchleiten von scharf getrocknetem CO_2 eine beliebige Menge der Substanz eingeworfen und durch einen Tropftrichter ausgekochtes Wasser zugegeben. Das entwickelte Gas wurde schließlich

¹⁾ W. Manchot, A. **350**, 368 [1906], **372**, 153 [1910]; B. **47**, 1601, 1614 [1914]; Ztschr. angew. Chem. **23**, 2113 [1910], **24**, 13 [1911], **25**, 1655 [1912]; Ztschr. anorgan. Chem. **140**, 22, 37 [1924].

²⁾ W. Manchot und H. Schmid, B. **59**, 2360 [1926].

³⁾ Rüst, Anleitung zur Darst. anorgan. Präpp. [1903].

noch durch CO_2 in ein Azotometer, das an den Rundkolben angeschlossen war, vollständig übergetrieben. Das aufgefangene Gas erwies sich als reines Stickoxyd. In der im Kolben befindlichen Lösung wurde das Mangan als Mangan-ammonium-phosphat und das Chlor als AgCl bestimmt (Methode 1).

0.2287 g Mn_3O_4 , 1.3024 g AgCl , 63.75 ccm NO (red.).

MnCl_3, NO . Ber. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.03:0.95$.

Um die erhaltenen Werte durch eine zweite Methode zu kontrollieren, wurde die Verbindung in einer größeren Flasche mit 50 ccm 5-proz. halogen-freier Natronlauge und 50 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd zersetzt. Die Stickoxyde werden unter diesen Bedingungen in Nitrat übergeführt, während das Mangan als Braunstein ausfällt. Nach Ansäuern der gekühlten Lösung mit 30-proz. H_2SO_4 wird Mangan und Chlor wie vorher gefällt und das gebildete Nitrat nach Reduktion mit Devardascher Legierung als Ammoniak abdestilliert (Methode 2).

0.3458 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (25 ccm)⁴⁾. — 0.4128 g AgCl (10 ccm). — 9.8 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (10 ccm). — 0.1137 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (10 ccm). — 0.3242 g AgCl (10 ccm). — 14.4 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (20 ccm).

MnCl_3, NO . Ber. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2.94:1.0$ bzw. $1:2.82:0.89$.

Die Bestimmung des NO_2 mit Nitron lieferte zu hohe Werte, da das auftretende Hypochlorit zu Chlorat oxydiert wird, das dann als Nitronchlorat ausfällt.

Die Substanz spaltet beim Erwärmen unter Luft-Abschluß kein NOCl ab, sondern ein fast farbloses Gas, das mit Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure, bereitet nach W. Manchot⁵⁾, eine intensive Rotfärbung gibt; unter gleichen Bedingungen wird aus Kaliumjodid-Lösung Jod abgeschieden. Der Rückstand löst sich in Wasser mit der Farbe des MnCl_2 . Demzufolge besteht das abgehende Gas aus einem Gemenge von NO und Cl . Die Reaktion ist so zu deuten, daß das primäre Additionsprodukt von NOCl an MnCl_2 sich stabilisiert unter Bildung von MnCl_3, NO , der Stickoxyd-Verbindung des Mangan(III)-chlorids. Beim Erwärmen spaltet der Körper NO ab nach folgender Gleichung: $\text{MnCl}_3, \text{NO} = \text{MnCl}_3 + \text{NO}$. Das auftretende MnCl_3 zerfällt dann als instabiles Chlorid des Mangans in Manganchlorür und Chlor.

Darstellung der Stickoxyd-Verbindung des Kupfer(II)-chlorids.

Die Verbindung CuCl_2, NO ist vor allem in Form ihrer intensiv blauen Lösung bekannt. W. Manchot⁶⁾ erhielt durch Fällen einer alkohol. Lösung von CuCl_2, NO mit Toluol ein blaues Öl, das sehr zersetzlich war. Sudborough⁷⁾ und Cuttica⁸⁾ haben bei der Reaktion zwischen NOCl und metallischem Kupfer einerseits und Kupfer(I)-chlorid andererseits eine schwarze Verbindung erhalten von der Formel $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2\text{NOCl}$, welche somit nach ihnen eine Verbindung des einwertigen Kupfers wäre. Wir ließen fein pulverisiertes CuCl bei -10° mit NOCl reagieren. Nach einiger Zeit hatte sich das farblose CuCl intensiv schwarz gefärbt.

Die Analyse wurde ebenfalls durch Zersetzung mit Wasser und Auffangen des entwickelten NO durchgeführt (Methode 1).

0.0970 g CuO , 0.3496 g AgCl , 26.1 ccm NO (red.).

CuCl_2, NO . Ber. $\text{Cu}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2:1$. Gef. $\text{Cu}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2:0.95$.

⁴⁾ Bei der Ausführung der Analysen mußten verschiedene Volumina benutzt werden. Hierauf beziehen sich die in Klammern beigesetzten Volumina.

⁵⁾ W. Manchot, B. **47**, 1614 [1914].

⁶⁾ W. Manchot, A. **375**, 313 [1910].

⁷⁾ Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 655 [1891].

⁸⁾ Cuttica, Gazz. chim. Ital. **53**, 189 [1923].

Mit Wasser oder verd. Säuren tritt lebhafte Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickoxyden, wobei die Lösung die Farbe des CuCl_2 annimmt. Ein Rückstand von CuCl wurde nur dann beobachtet, wenn die Reaktionsdauer zu kurz gewählt war. Die Verbindung CuCl_2 , NO spaltet selbst bei 0° noch kein Stickoxyd ab. Erwärmt man aber die Substanz im Stickstoff-Strom und leitet die abgehenden Gase durch eine Lösung von $\text{KJ} + \text{KJO}_3$, so tritt keine Jodabscheidung ein, ein Beweis, daß es sich hier um kein Additionsprodukt von NOCl an Kupfer(I)-chlorid handelt, sondern um eine Verbindung, bei der das Chloratom des NOCl an das Kupfer ionogen gebunden ist nach folgendem Reaktionsschema $\text{CuCl} + \text{NOCl} = \overset{\text{I}}{\text{CuCl}_2}, \overset{\text{II}}{\text{NO}}$.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen absol. Alkohol oder Aceton, in dem sich die Verbindung mit tief blauer Farbe löst. Man hat dabei nur zu beachten, daß möglichst wenig Lösungsmittel zugegeben wird, da sonst diese Farbenerscheinung schlecht zu erkennen ist. Leitet man durch die blaue alkohol. Lösung einen lebhaften CO_2 -Strom, so wird sie rasch entfärbt. Diese Eigenschaften stimmen ebenfalls mit den von W. Manchot⁹⁾ beschriebenen überein. Das Reaktionsprodukt zwischen Nitrosylchlorid und Kupfer(I)-chlorid ist demnach die Stickoxyd-Verbindung des Kupfer(II)-chlorids CuCl_2 , NO.

Darstellung von FeCl_3 , NOCl.

Die eben beschriebene Eigenschaft des NOCl, sich an niedere Metallhalogenide unter Bildung einer NO-Verbindung eines höherwertigen Metallhalogenids anzulagern, legte den Gedanken nahe durch Einwirkung von NOCl auf wasser-freies Eisen(II)-chlorid die NO-Verbindung des Eisen(III)-chlorids darzustellen. Sudborough hat bereits die Reaktion zwischen metallischem Eisen und NOCl untersucht und erhielt goldbraune Krystalle von der Formel FeCl_3 , NOCl. Zu sublimiertem wasser-freiem FeCl_2 gaben wir bei -20° überschüssiges NOCl. Es trat zunächst stürmische Stickoxyd-Entwicklung auf, die zum Stillstand kam, sobald das ganze FeCl_2 in Lösung gegangen war. Nach Abdunsten des unverbrauchten NOCl bei Zimmer-Temperatur wurde eine zähflüssige, dunkelbraune Substanz erhalten, die bei erneutem Abkühlen auf -20° zu einer braunen, krystallinen Masse erstarrte.

Die Analyse wurde wie oben beschrieben ausgeführt (Methode 2).

0.0501 g Fe_2O_3 (10 ccm), 0.3554 g AgCl (10 ccm), 12.2 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (20 ccm).
— 0.0632 g Fe_2O_3 (10 ccm), 0.4506 g AgCl (10 ccm), 15.7 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (20 ccm).
 FeCl_3 , NOCl. Ber. Fe:Cl:NO = 1:4:1. Gef. Fe:Cl:NO = 1:3.95:0.97 bzw. 1:3.97:0.99.

Die Verbindung FeCl_3 , NOCl ist bei dieser Reaktion bereits ein sekundäres Produkt. Leitet man über FeCl_2 unter Luft-Abschluß NOCl, so sind deutlich zwei Phasen zu erkennen. Zunächst wird so gierig NOCl absorbiert, daß der dahinter befindliche Gasraum vollkommen farblos ist. Nach kurzer Zeit quillt die ganze Masse auf, bis das ganze Rohr erfüllt ist (NO-Abspaltung). Diese Phase ist von einer intensiven Wärmetönung begleitet. Als Endprodukt erhält man wieder dieselbe dunkelbraune Substanz wie oben. Trägt man jedoch in Nitrosylchlorid, das durch Aceton-Kohlensäure gekühlt ist, in kleinen Mengen FeCl_2 ein, so tritt keine Gasentwicklung ein, die jedoch außerhalb des Kältebades sofort in Gang kommt. Nach kurzer Zeit war das

⁹⁾ W. Manchot, B. **47**, 1616 [1914].

FeCl_2 mit schwarzbrauner Farbe in Lösung gegangen. Trotz der starken Kühlung gelang es nicht, bei der zum Abdampfen des überschüssigen NOCl notwendigen Temperatur-Steigerung jede Gasentwicklung zu verhindern.

0.0616 g Fe_2O_3 (25 ccm), 0.1455 g AgCl (10 ccm), 0.1742 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3 (25 ccm).
— FeCl_3 , NO . Ber. $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.29:0.60$

Es ist noch deutlich ein Überschuß von 0.31 Mol. NO gegenüber der entsprechenden Chlormenge zu erkennen, so daß wahrscheinlich teilweise die Verbindung FeCl_3 , NO vorlag. Die ionogene Bindung des Chloratoms durch das Eisenatom ist von einer so starken positiven Wärmetönung begleitet, daß es sehr schwierig ist, die Abspaltung von Stickoxyd vollkommen zu verhindern. Bei der Reaktion zwischen NOCl und FeCl_2 treten somit folgende Vorgänge auf: $\text{FeCl}_2 + \text{NOCl} = \text{FeCl}_3$, NO . Das angelagerte Stickoxyd wird leicht abgespalten, und das entstehende Eisen(III)-chlorid lagert neuerdings NOCl an unter Bildung von FeCl_3 , NOCl : $\text{FeCl}_3 + \text{NOCl} = \text{FeCl}_3$, NOCl . Dementsprechend kann man auch durch direkte Einwirkung von NOCl auf FeCl_3 die Verbindung FeCl_3 , NOCl erhalten.

Darstellung von SbCl_5 , NOCl .

Aus Antimon(III)-chlorid und NOCl hatte Sudborough eine Verbindung, der er die Formel $(\text{SbCl}_3)_2$, 5 NOCl zuschrieb, isoliert. Wir können seine Angaben nicht bestätigen. Analog den Erscheinungen bei der Darstellung von FeCl_3 , NOCl trat auch hier bei der Reaktion zwischen SbCl_3 und NOCl Stickoxyd-Entwicklung ein. Nach dem Abdampfen des unverbrauchten NOCl wurde das Rohprodukt nach den Angaben von Sudborough bei 155° einer Sublimation unterworfen. Die kanariengelben, teilweise sehr schön ausgebildeten Nadeln wurden nach Zersetzung mit NaOH und H_2O_2 analysiert (Methode 2).

0.0921 g Sb_2S_3 (20 ccm), 0.2315 g AgCl (10 ccm), 12.45 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (50 ccm).
 SbCl_5 , NOCl . Ber. $\text{Sb}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:6:1$. Gef. $\text{Sb}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:5.96:0.91$.

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung SbCl_5 , NOCl . Die bisher aufgetretenen Differenzen gegenüber den Formulierungen Sudboroughs werden verständlich, wenn man bedenkt, daß sich dessen sämtliche Formulierungen nur auf die Bestimmung des Metalls stützen.

Darstellung von AlCl_3 , NOCl .

Bereits 1863 hatte R. Weber¹⁰⁾ beim Überleiten von Königswasserdämpfen über AlCl_3 eine NOCl -Verbindung erhalten, während Sudborough aus Aluminium und NOCl nur AlCl_3 isolieren konnte. Gibt man zu reinem wasser-freiem AlCl_3 bei —19° NOCl , so tritt unter Aufschäumen lebhaftere Reaktion ein. Nach längerem Stehen bei Zimmer-Temperatur und kurzem, vorsichtigem Erwärmen auf 30° hinterblieb eine zähe, rötliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarrte. Wird zu viel NOCl abdestilliert, so ist die rötliche Flüssigkeit von festen Partikelchen durchsetzt.

Die Analyse wurde wie oben beschrieben ausgeführt (Methode 2).

0.0699 g Al_2O_3 (10 ccm), 0.3919 g AgCl (5 ccm), 13.7 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (10 ccm).
— 0.0521 g Al_2O_3 (10 ccm), 0.2937 g AgCl (5 ccm), 10.1 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (10 ccm).
 AlCl_3 , NOCl . Ber. $\text{Al}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:4:1$. Gef. $\text{Al}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.98:0.99$ bzw. 1:4.0:0.98.

¹⁰⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 118, 471.

Darstellung von $\text{HgCl}_2, \text{NOCl}$.

Behandelt man Quecksilber(I)-chlorid bei -19° mit NOCl , so tritt zunächst keine Reaktion ein, erst nach längerer Zeit geht ein Teil des Bodenkörpers in Lösung, wobei die rotbraune Farbe allmählich in schwarz übergeht. Bei erneutem Abkühlen erhält man schwarze, prachtvoll glänzende Nadeln. Bei sehr vorsichtigem Abdunsten des überschüssigen NOCl hinterblieb eine gelbe krystalline Substanz, die aber bereits bei Zimmer-Temperatur leicht NOCl abspaltet.

0.0725 g HgS (10 ccm), 0.1239 g AgCl (10 ccm), 11.5 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (50 ccm). — 0.0920 g HgS (10 ccm), 0.1530 g AgCl (10 ccm), 9.72 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (30 ccm).

$\text{HgCl}_2, \text{NOCl}$. Ber. $\text{Hg}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Hg}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2.77:0.73$ bzw. $1:2.70:0.81$.

Die gleiche Verbindung erhält man aus Quecksilber(II)-chlorid und NOCl nur mit dem Unterschied, daß hier die oben erwähnte, schwarze Verbindung nicht auftritt. Offensichtlich ist die Überführung des HgCl in HgCl_2 durch NOCl mit dem Auftreten der schwarzen Verbindung verknüpft. In einer späteren Mitteilung soll darüber berichtet werden, ob es sich hier vielleicht um die Verbindung HgCl, NOCl bzw. HgCl_2, NO handelt. Erst in sekundärer Reaktion wird an das entstehende Quecksilber(II)-chlorid Nitrosylchlorid angelagert unter Bildung von $\text{HgCl}_2, \text{NOCl}$.

Tensionsmessungen.

Um zu beweisen, daß es sich bei den erhaltenen Verbindungen nicht nur um adhärerendes NOCl , sondern um wohldefinierte Verbindungen handelt, benutzten wir als Kriterium die Bestimmung des Dampfdrucks bei konstanter Temperatur.

Zu den Tensionsmessungen verwandten wir ein Quecksilber-Manometer, bei dem das Quecksilber zum Schutz gegen das korrodierende Nitrosylchlorid durch eine dünne Schicht hochsiedenden Paraffins geschützt war. Das Hochvakuum wurde durch eine Quecksilberdampfstrahl-Pumpe mit einer Wasserstrahl-Pumpe als Vorvakuum hergestellt. Das Substanzgefäß befand sich in einem Thermostaten, in dem die jeweilige Temperatur konstant gehalten wurde. Es erwies sich als notwendig, Wasserstrahl-Pumpe und Quecksilberdampfstrahl-Pumpe so zu schalten, daß es während eines Versuches möglich war, die Hauptmenge des NOCl durch die Wasserstrahl-Pumpe und den Rest durch die Quecksilber-Pumpe abzusaugen. Die erhaltenen Tensionen lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 0.6 mm reproduzieren.

Tensionen bei -9.2° .

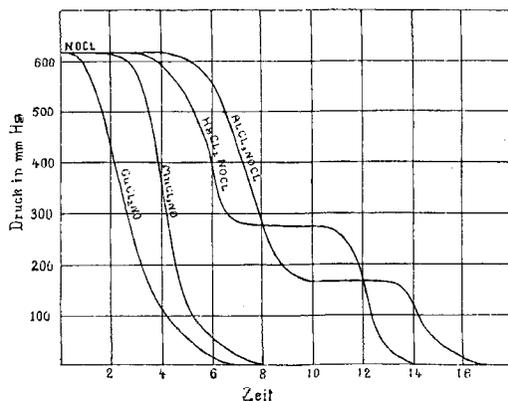
Anzahl der Ablesungen	Substanz	Drucke im Haltepunkt in mm Hg	Bemerkungen
	NOCl	620.7	Mittel aus allen Messungen
15	$\text{AlCl}_3, \text{NOCl}$	169.9	
14	$\text{HgCl}_2, \text{NOCl}$	268.8	Dargestellt aus $\text{HgCl} + \text{NOCl}$
14	$\text{HgCl}_2, \text{NOCl}$	269.9	Dargestellt aus $\text{HgCl}_2 + \text{NOCl}$
9	MnCl_3, NO	—	Ohne Haltepunkt
11	CuCl_2, NO	—	Ohne Haltepunkt

Die Dampfdrucke des reinen NOCl liegen etwas niedriger als die von M. E. Briner und C. Pylkoff¹¹⁾ gefundenen Werte. $MnCl_3$, NO und $CuCl_2$, NO liefern selbst bei 0° nur einen geringen Druck, der sich sehr langsam einstellt.

Isothermen bei -9.2° .

Aus den Kurven ersieht man deutlich, daß zwei Verbindungs-Typen auftreten. Der eine Typus stellt die reinen NOCl-Verbindungen dar; er ist charakterisiert durch einen deutlich ausgeprägten Haltepunkt. Der andere Typus, die NO-Verbindung, zeigt keinen Haltepunkt.

Isothermen bei -9.2° .



Über den Reaktions-Mechanismus zwischen Nitrosylchlorid und Metallsalzen.

Bei der Reaktion zwischen NOCl und Metallhalogenid findet primär stets eine Anlagerung von NOCl an das Metallsalz statt. Das so erhaltene Produkt kann als solches auftreten, wie es beim Aluminium(III)-chlorid der Fall ist. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß das Chloratom des NOCl ionogen durch das Metallatom gebunden wird und die NO-Verbindung des höheren Chlorids entsteht, wie wir es im Fall des Kupfer(I)-chlorids und des Mangan(II)-chlorids gezeigt haben. Ist diese Phase unter den vorhandenen Bedingungen nicht existenzfähig, so wird Stickoxyd abgespalten und ein höheres Metallhalogenid gebildet, an das sich neuerdings NOCl anlagern kann. Das letzte Reaktionsschema gilt für den Fall des Eisen(II)-chlorids und des Antimon(III)-chlorids.

Es sei uns gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. W. Manchot unsern ergebensten Dank auszusprechen für das große Interesse und die zahlreichen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit.

¹¹⁾ Briner und Pylkoff, Journ. Chim. Phys. **10**, 660 [1912].