

stoff-Gehalt feststellen können. Eine Dehydrierung zu Kautschuk findet aber nicht statt, hierin können wir Staudinger²⁴⁾ beipflichten. Der alte Dehydrierungsversuch von Pummerer und Burkard ist nicht stichhaltig. Wir haben ihn damals nicht mit isoliertem Hydrokautschuk, sondern mit einer primär aus Kautschuk, Platinmohr und Wasserstoff gewonnenen Lösung gemacht, die die theoretische Wasserstoffmenge absorbiert hatte (Konstanz war erreicht). In diesem Fall dürfte Wasserstoff nur an kolloidales Platin gebunden gewesen sein, wie wir es jetzt in viel größerem Umfang beobachtet haben. Ob der Wasserstoff nur als Platinwasserstoff vorhanden oder unter gänzlich gleichen äußeren Bedingungen wirklich vom Kautschuk stabil gebunden ist, läßt sich wohl schon nach der Filtrierbarkeit durch Schottische Glasfilter abschätzen, mit Sicherheit aber erst durch Isolierung und Analyse des Hydrokautschuks entscheiden. Es ist übrigens durchaus möglich, daß die Primärlösung auch einen Platin-Kautschuk-Wasserstoff enthält, der nach zweierlei Richtung zerfallen kann: 1. in Platinwasserstoff und Cyclo-kautschuk, 2. in Hydrokautschuk und Platin. Jedenfalls ist das Schutzkolloid Kautschuk für die Wasserstoff-Bindung durch Platinmohr nötig. Die Klärung dieser Verhältnisse erfordert noch weitere Versuche, die wegen ihres losen Zusammenhangs mit dem Konstitutionsproblem des Kautschuks vorläufig zurückgestellt wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die großzügige unentbehrliche Förderung unserer Arbeiten tiefgefühlten Dank.

385. W. Manchot und Fr. Kaeß: Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel (II. Mittel.).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 14. September 1927.)

In Fortsetzung meiner früher publizierten Versuche über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel¹⁾ haben wir eine Reihe von Studien über die Frage angestellt, wie die Reduktion zur Einwertigkeit bei den genannten Metallen zustande kommt. Es ist jetzt gelungen, einen viel besseren Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, als dies früher möglich war. Unsere Versuche haben sich zuerst mit dem Nickel beschäftigt, weil hier die Verhältnisse am einfachsten zu übersehen sind.

Darstellung von Nitroso-nickel(I)-mercaptid, $\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Für die Darstellung dieser Verbindung kann man entweder von Nickelsalz, Mercaptan und Kalilauge oder von fertigem Nickel(II)-mercaptid ausgehen. Im ersteren Falle bringt man z. B. 8.2 g Nickelacetat (1 Mol.), welches in möglichst wenig lauwarmem Wasser gelöst wurde, mit 3.7 g KOH, ebenfalls in möglichst wenig Wasser gelöst, innerhalb einer Stickoxyd-Atmosphäre zusammen und setzt dann dem ausfallenden grünen Nickelhydroxyd 8.2 g Mercaptan ebenfalls innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre mittels einer geeigneten apparativen Anordnung zu. Der Nickel-Niederschlag wird durch den Mercaptan-Zusatz schokoladenbraun, ändert aber unter der Einwirkung des Stickoxydes aufs neue seine Farbe, welche allmählich in dunkelgrün über-

²⁴⁾ B. 57, 1207 [1924].

¹⁾ B. 59, 2445 [1926].

geht, während reichlich Stickoxyd absorbiert wird. Wenn die Stickoxyd-Aufnahme beendet ist, was für die angegebenen Mengen etwa 2 Stdn. bei lebhaftem Schütteln und Zimmer-Temperatur erfordert, wird das Stickoxyd ausgepumpt, mit Wasserstoff nachgespült, der Niederschlag auf einer Nutsche abgesaugt und zunächst mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis letzteres klar abläuft. Hierauf wird mit Sprit nachgewaschen, bis auch hier die Waschflüssigkeit klar und fast farblos ist. Das Produkt wurde auf Tontellern abgepreßt, im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert.

Die Analysen führen zu der Formel $\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Die Analysen ergaben in der Gesamtsumme der zu bestimmenden Bestandteile einen Fehlbetrag von einigen Prozenten, welcher sich aus einem gewissen, etwas wechselnden Wasser-Gehalt, namentlich aber einer teilweisen Oxydation, sowie auch einem bald eintretenden Verlust an NO erklärt. Eine längere Trocknung, wie auch die Anwendung höherer Temperatur zu diesem Zweck war daher nicht möglich, und man mußte sich begnügen, aus der Analyse gleichzeitiger Einwagen — im Nachstehenden unter einer römischen Ziffer zusammengefaßt — das Atomverhältnis zu berechnen, aus welchem übrigens die Zusammensetzung der Verbindung ganz unzweifelhaft hervorgeht. Die Veränderung an der Luft ist an dem Hellerwerden der Farbe unter Abscheidung weißer Partikeln zu erkennen.

I. 0.2026 g Sbst.: 0.3350 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.1628 g Sbst.: 0.2490 g BaSO_4 . — 0.3120 g Sbst.: 0.1752 g CO_2 , 0.0901 g H_2O . — II. 0.0858 g Sbst.: 0.1296 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.1114 g Sbst.: 7.6 ccm N (15.7°, 705 mm). — III. 0.1946 g Sbst.: 0.3102 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.4020 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 719 mm).

$\text{NiS}_2\text{H}_5\text{NO}$. Ber. Ni : S : C : H = 1 : 1 : 2 : 5. Gef. I : 1.14 : 2.23 : 5.59.

Ber. Ni : N = 1 : 1. Gef. I : 1.02, I : 0.91.

Bequemer ist die Darstellung dieser Verbindung und liefert reinere Produkte, wenn man von fertigem Nickel(II)-mercaptid, $\text{Ni}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, ausgeht. Dieses Nickelmercaptid ist bereits von Claesson²⁾ gelegentlich erwähnt, welcher es aus ammoniakalischer Nickelchlorür-Lösung mit Mercaptan ausfällte. Wir fanden es zweckmäßig, einen Überschuß von Mercaptan anzuwenden, und zwar derart, daß auf 1 Mol. Nickelsalz ca. 3 Mol. Mercaptan kamen. Das letztere wurde allmählich zu der ammoniakalischen Lösung des Nickelsalzes zugegeben. Der ausgefallene, schokoladenbraune Niederschlag wird abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann zur Entfernung des Mercaptans wiederholt mit Alkohol ausgewaschen, wobei letzterer braun gefärbt abläuft. Das nach scharfem Abpressen auf Ton und Trocknen erhaltene Produkt bildet ein feines Pulver von schokoladenbrauner Farbe, welches kaum nach Mercaptan riecht. Die Analyse bestätigte die Formel $\text{Ni}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (gef. 31.95 Ni, ber. 32.4).

Leitet man über dieses trockene Nickel(II)-mercaptid trockenes Stickoxyd, so wird das Gas schon bei Zimmer-Temperatur sehr rasch absorbiert, was auch an der Farbe der Substanz sich sehr bald bemerkbar macht, welche dabei dunkelgrün wird und bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung des Stickoxydes sich dann nicht mehr ändert. Gleichzeitig bildet sich eine ölige, sehr flüchtige Flüssigkeit (vgl. unten), die man aus dem Reaktionsprodukt entweder durch sehr langes Überleiten von Stickoxyd oder durch Auswaschen mit Alkohol entfernen kann. Die Analyse führte auch hier zu der Formel $\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 15, 203 [1877].

I. 0.1174 g Sbst.: 0.2088 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.1412 g Sbst.: 0.2146 g BaSO_4 . — 0.1738 g Sbst.: 0.1024 g CO_2 , 0.0704 g H_2O . — 0.1310 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 725 mm). — II. 0.1539 g Sbst.: 0.2772 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.0901 g Sbst.: 0.1201 g BaSO_4 . — 0.2975 g Sbst.: 0.1548 g CO_2 , 0.0801 g H_2O . — 0.2963 g Sbst.: 21.0 ccm N (20°, 717 mm). — III. 0.2188 g Sbst.: 0.0784 g Ni. — 0.3048 g Sbst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.2390 g Sbst.: 21.6 ccm N (19°, 712 mm).

$\text{NiSC}_2\text{H}_5\text{NO}$. Ber. Ni:S:C:H:N = 1:1:2:5:1.

Gef. 1:1.06:2.17:7.3:1.04, 1:0.92:1.90:4.79:0.89. — Ni:C:H:N = 1:2.09:5.82:1.13.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte zeigen auch das gleiche Verhalten. Die Substanz ist in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Benzol u. a., praktisch unlöslich. Von verdünnten Säuren wird sie beim Erwärmen unter Entwicklung von Mercaptan und Stickoxyd zersetzt. Konz. Salzsäure gibt in der Kälte eine intensiv blaue Lösung, welche bei Luft-Zutritt rasch, noch rascher beim Erhitzen, in die hellgrüne Farbe der Nickel(II)-Salze übergeht. Konz. Salpetersäure zersetzt sie sehr heftig unter Entwicklung brauner Dämpfe.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Cyankalium-Lösung, welche die Substanz mit intensiv weinroter Farbe löst. Diese Reaktion ist ein Beweis für die Einwertigkeit des Nickels, weil die gleiche Färbung, wie früher schon angegeben, auch entsteht, wenn man das komplexe Cyanür des einwertigen Nickels, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{I})\text{Cy}_3$, mit NO behandelt.

Der Reduktionsvorgang

bei der Entstehung des Nitroso-nickel(I)-mercaptids.

Die Entstehung der vorgenannten Verbindung $\text{Ni}(\text{NO})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ aus Nickel(II)-mercaptid, $\text{Ni}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ergab die Möglichkeit, den Vorgang der Reduktion zur einwertigen Stufe vollkommen klar zu legen, wenn sich die Frage beantworten ließ, was aus dem einen Mercaptanrest $-\text{SC}_2\text{H}_5$ wird, welcher unter der Einwirkung des Stickoxydes aus dem Nickel(II)-mercaptid abgespalten wird. Wie schon erwähnt, bildet sich, wenn Stickoxyd über Nickel(II)-mercaptid geleitet wird, bereits bei Zimmer-Temperatur ein sehr flüchtiges Öl, was von einer charakteristischen Veränderung des Mercaptids begleitet ist, welches letztere dabei seine Farbe ändert, zusammensintert und ein feuchtes Aussehen bekommt. Das ölige Reaktionsprodukt fällt schon durch seine charakteristische rote Farbe auf. Um eine größere Menge dieser Verbindung zu bekommen, wurde über ca. 30 g Nickelmercaptid Stickoxyd geleitet, wobei es sich als zweckmäßig erwies, das Mercaptid auf mehrere, parallel geschaltete Röhren zu verteilen, so daß das Reaktionsprodukt aus diesen Röhren vereinigt aufgefangen werden konnte. Letzteres geschah mittels einer Glas-Ente, die mit Aceton-Kohlensäure gekühlt wurde. Es sammelte sich dann in der Vorlage ein charakteristisch zinnoberrotes Öl, welches unter 10–20 mm Druck unter Zuleiten von trockenem Stickstoff destilliert wurde. Die zwischen 20° und 25° übergehende Hauptfraktion wurde analysiert. Die Substanz ist sehr flüchtig, und beim Destillieren kleiner Mengen geht daher viel verloren. Deshalb mußte mit Kohlensäure-Aceton-Mischung gekühlt werden.

Stickstoff und Kohlenstoff wurden durch Verbrennen, Schwefel nach Carius bestimmt. Die Verbrennungen müssen sehr vorsichtig ausgeführt werden. Mit rauchender Salpetersäure reagiert die Substanz unter Feuer-Erscheinung.

0.1675 g Sbst.: 0.4280 g BaSO_4 . — 0.3092 g Sbst.: 0.3075 g CO_2 , 0.1021 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 16.9 ccm N (24°, 717 mm).
 NOSC_2H_5 . Ber. N 15.37, S 35.20, C 26.34, H 5.53. Gef. N 16.28, S 35.10, C 27.12, H 3.69.

Aus den Analysen ergibt sich die Formel $C_2H_5 \cdot S \cdot NO$. Hiernach ist das Einwirkungsprodukt von Stickoxyd auf Nickel(II)-mercaptid identisch mit dem Äthyl-thio-nitrit oder Nitrosyl-mercaptid, welches erst unlängst von Lecher und Siefken³⁾ dargestellt worden ist. Die genannten Forscher haben die Substanz durch Einwirkung von Äthylnitrit auf Mercaptan gewonnen. Auch in allen Eigenschaften stimmt unser Reaktionsprodukt mit den von Lecher für das Nitrosylmercaptid angegebenen überein. Es ist flüssig und erstarrt nicht bis -80° . Außer der intensiv roten Farbe der Flüssigkeit ist namentlich ihr charakteristischer, eigentümlich stechender und von dem des Mercaptans verschiedener Geruch hervorzuheben und weiter ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, schon gegen Luft-Sauerstoff.

Es sei noch erwähnt, daß das Nitrosylmercaptid sich auch dann reichlich nachweisen läßt, wenn man die Darstellung des Nitroso-nickel(I)-mercaptids aus Nickel(II)-Salz, Mercaptan, Stickoxyd und Ätzkali in einer Operation ausführt. Wegen der Empfindlichkeit des Nitrosylmercaptids gegen wäßrig-alkoholisches Ätzkali ist, wie Hans Schmid gefunden hat, es hierfür jedoch vorteilhaft, daß man bei dieser Art der Darstellung das Wasser vollkommen ausschließt und als Lösungsmittel absol. Methylalkohol, sowie an Stelle des Ätzkalis Kaliummethylat zur Anwendung bringt. Die überstehende methylalkoholische Flüssigkeit färbte sich dann intensiv rot. Beim Abdestillieren des Methylalkohols im Vakuum bei Zimmer-Temperatur unter Nachdrücken von Stickoxyd destilliert der Methylalkohol von dem mit übergehenden Nitrosylmercaptid intensiv rot gefärbt ab.

Durch die Isolierung dieses Reaktionsproduktes ist der Mechanismus der Reaktion zwischen Stickoxyd und Nickel(II)-mercaptid vollkommen aufgeklärt. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung: $Ni(S \cdot C_2H_5)_2 + 2 NO = (NO)Ni \cdot S \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot S \cdot NO$.

Der Reduktionsvorgang bei der Entstehung dieses Nitrosyl-nickel(I)-mercaptids ist also ein besonders einfacher. Er dürfte zugleich den allgemeinen Typus der Reaktionen vorstellen, welche bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Salze des zweiwertigen Nickels, Kobalts und Eisens in Gegenwart solcher Schwefelverbindungen eintreten, welche eine HS-Gruppe enthalten.

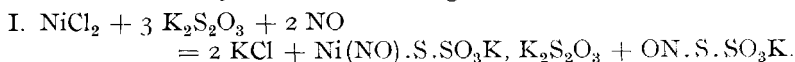
Der Reduktionsvorgang
bei der Entstehung von Nitroso-nickel(I)-thiosulfat⁴⁾.
(Nach Versuchen von Hans Schmid.)

Versuche mit Thiosulfat und Äthylnitrit haben durch die entstehende Rotfärbung die Existenz einer Verbindung wahrscheinlich gemacht, welche dem Nitrosomercaptid, $C_2H_5 \cdot S \cdot NO$, analog ist.

Da nun aus dem letzteren Körper durch thermische Dissoziation Stickoxyd und Diäthyl-disulfid entstehen, entsprechend der Reaktion:



wie Lecher angegeben hat und wir bestätigt fanden, so ist zu erwarten, daß aus einem Nitroso-Derivat der Thio-schwefelsäure Stickoxyd und Tetra-thionsäure sich bilden. Die Reaktion zwischen Nickel(II)-Salz, Kaliumthiosulfat und Stickoxyd müßte dann folgenden Verlauf nehmen:



³⁾ B. 59, 1314 [1926].

⁴⁾ vergl. Manchot, B. 59, 2447 [1926].

Das entstehende Nitrosyl-thiosulfat spaltet sich dann in NO und tetrathionsaures Kalium entsprechend:



Das in Gleichung I auftretende Verhältnis zwischen Nickel(II)-Salz und Thiosulfat ist tatsächlich dasjenige, welches bei der früher beschriebenen Darstellung⁵⁾ angewandt wurde und bedeutet den Mindestbetrag an Thiosulfat, der für gutes Gelingen der Darstellung notwendig ist. Gleichung II erklärt zugleich, warum bei der Darstellung etwas — aber nicht viel — mehr NO und mit Schwankungen verbraucht wird als in dem entstehenden Nitrosonickel(I)-Salz nachher enthalten ist, insofern nach Gleichung II das in der Verbindung ON.S.SO₃K gebundene NO schon während der Darstellung, je nach ihrer Art und Dauer, mehr oder weniger rasch regeneriert wird.

Es kam also jetzt vor allem darauf an, zu ermitteln, ob bei der früher beschriebenen Darstellung von Nitroso-nickel(I)-thiosulfat-kalium aus Nickel(II)-acetat, Stickoxyd und Thiosulfat Tetrathionsäure auftritt. Hierfür wurden Ansätze, wie sie früher zur Darstellung des letztgenannten Nickel(I)-Salzes gedient haben, verarbeitet. Bei dieser Darstellung fällt der größte Teil des Nickels in Form der genannten Nickel(I)-Verbindung aus, und es war also zu prüfen, ob in dem Filtrat von letzterem sich Tetrathionsäure nachweisen läßt. Zu diesem Zweck wurde das Filtrat mit Alkohol gefällt. Diese Fällung enthielt noch eine kleine Menge (ca. 4%) Kaliumthiosulfat, erkennbar durch Jod; Sulfat war abwesend. Indem das Thiosulfat durch Jod und der Gesamtschwefel durch Brom quantitativ bestimmt wurden, ergab sich aus der Differenz ein erheblicher Betrag an Schwefel, welcher nur von Thionsäuren herrühren konnte.

Durch derartige Bestimmungen konnten ca. 45—50% der Menge Kaliumtetrathionat festgestellt werden, welche nach der oben entwickelten Reaktionsfolge sich hätte bilden müssen, bei welcher auf 2 Mol. Nickel(II)-Salz 6 Mol. K₂S₂O₈ verbraucht werden, wovon 4 in die Nickel-Verbindung eingehen und 2 zu 1 Mol. Kalium-tetrathionat sich vereinigen. In Wirklichkeit ist aber noch mehr als die Hälfte der nach diesen Reaktionen zu erwartenden Menge Tetrathionat nachweisbar, weil die vorerwähnte Ausfällung mit Alkohol unvollständig ist und in dem Filtrat von dieser Tetrathionat qualitativ noch sehr deutlich nachgewiesen werden konnte. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, daß bei der Darstellung der Nickel(I)-Verbindung ein Teil des Nickels der Umwandlung entgeht und in der zweiwertigen Form (direkt nachweisbar mit Dimethyl-glyoxim) verbleibt. Die Ausbeute an Nickel(I)-Verbindung betrug 54—75% der vollständigen Umwandlung.

Die qualitative Feststellung von Tetrathionat und Abwesenheit von Trithionat wurde nach den Angaben von Förster und Hornig⁶⁾, welche dafür sehr nützlich waren, ausgeführt. Quecksilberchlorid ergab eine reichliche Fällung, was auf eine große Menge von Tetrathionat hinweist, während Kupfersulfat bei kurzem Aufkochen nur spurenweise braune Färbung lieferte, was nach den genannten Forschern Abwesenheit von Trithionsäure anzeigt. Da übrigens Trithionsäure aus Tetrathionsäure sehr leicht entsteht, so ist auch schon der Nachweis von Trithionsäure indirekt ein Hinweis auf zuerst entstandene Tetrathionsäure. Aus diesem Grunde läßt sich die Abwesenheit von Trithionat auch nur dann erkennen, wenn man Eindampfen in der Wärme und allzu langwierige Operationen vermeidet. Es ist uns infolgedessen auch anfangs begegnet, daß wir keine Tetrathionsäure, sondern nur reichliche Mengen von Trithionsäure feststellen konnten.

⁵⁾ B. 59, 2448 [1926].

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 125, 86 [1922].

Hiermit dürfte der Reaktions-Mechanismus bei der Entstehung der Nickel(I)-Schwefel-Stickoxyd-Verbindungen völlig aufgeklärt sein. Aus Gründen der Analogie ist es wahrscheinlich, daß auch bei der Entstehung der entsprechenden Verbindungen des einwertigen Eisens und Kobalts im Prinzip der gleiche Reduktionsvorgang statthat. Mit der experimentell ziemlich schwierigen Bearbeitung des Reaktionsverlaufs beim Eisen und Kobalt bin ich noch beschäftigt.

**386. W. Manchot und W. Pflaum:
Über die chemische Äquivalenz von Kohlenoxyd und Stickoxyd.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 12. September 1927.)

In meinen Arbeiten über Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Verbindungen von Metallen, sowie auch in den Untersuchungen über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel spielt die chemische Äquivalenz des Kohlenoxyd-Moleküls mit dem Stickoxyd-Molekül bei dem Eintritt in derartige Verbindungen eine besondere Rolle.

Im Hinblick hierauf habe ich neuerdings mit Hrn. Pflaum die Frage studiert, ob diese Äquivalenz von Kohlenoxyd und Stickoxyd auch in einer Verdrängbarkeit des einen Moleküls durch das andere zum Ausdruck kommt. Es kam zugleich darauf an, ob das Verfahren der Verdrängung von Kohlenoxyd durch Stickoxyd die Möglichkeit bietet, Stickoxyd-Derivate von solchen Metallen zu bekommen, welche sich bisher der direkten Einwirkung des Stickoxydes auf ihre Salze nicht oder schwer zugänglich erwiesen haben.

In diesem Zusammenhang haben wir Versuche über die Einwirkung von Stickoxyd auf die von Manchot und König¹⁾ dargestellte Kohlenoxyd-Verbindung des Rhodiums ausgeführt. Letztere bildet sich beim Überleiten über Rhodiumtrichlorid, $\text{RhCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, bei 140° sehr leicht und ist durch ihre schöne Farbe und Krystallisation — prachtvolle rubinrote Nadeln — charakterisiert.

Um die Umsetzung dieser Kohlenoxyd-Verbindung mit Stickoxyd in Gang zu bringen, haben wir zunächst nach den beim Palladium²⁾ gemachten Erfahrungen den dort benutzten Kunstgriff in Anwendung gebracht, das Gas mit Methylalkohol-Dampf zu beladen. Hierbei hat sich gezeigt, daß die Rhodium-Kohlenoxyd-Verbindung sich rasch verändert, daß aber diese Veränderung auch ohne Anwendung von Methylalkohol hier sogleich eintritt. Leitet man nämlich über die Kohlenoxyd-Verbindung in einem Schiffchen durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknetes Stickoxyd, so färbt sie sich schon bei Zimmer-Temperatur rasch dunkel und ist nach 1 Stde. schwarz. Das entweichende Gas enthält Kohlenoxyd. Vorgelegte ammoniakalische Silberlösung wird sogleich geschwärzt. Immerhin erfordert vollständige Umsetzung eine gewisse Zeit, und es empfiehlt sich

¹⁾ B. 58, 2173 [1925].

²⁾ Manchot und König, B. 59, 883 [1926]; Manchot und Waldmüller, B. 59, 2364 [1926].