

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].

deshalb, die Substanz fein zu pulvern und mit der Reaktions-Temperatur höher hinaufzugehen. Geeignet erwies sich eine Temperatur von 60—70°. Doch kann man auch noch höher erhitzen, nur zeigt sich dann ein spiegelnder Beschlag auf der Rohrwandung. Es macht sich hierbei die Flüchtigkeit der Kohlenoxyd-Verbindung, welche gegen 130° hin sehr stark sublimiert, störend bemerkbar. Die entstehende Stickoxyd-Verbindung erweist sich als sehr viel schwerer flüchtig als die Kohlenoxyd-Verbindung. Nach längerer Einwirkung ist die Umwandlung eine vollkommene.

Die Farbe der im Schiffchen befindlichen roten Substanz ist dann fast schwarz geworden. Um z. B. 2 g der Stickoxyd-Verbindung zu erhalten, mußte die Einwirkung des Stickoxydes etwa 36 Stdn. fortgesetzt werden, wobei es zweckmäßig war, die Substanz, welche an der Oberfläche zusammenbackt, nach Verdrängen des Stickoxydes durch Wasserstoff wiederholt herauszuholen und neu zu pulverisieren. Bei nicht genügend langer Einwirkung des Stickoxydes kann man unter dem Mikroskop unveränderte rote Partikeln sehr deutlich wahrnehmen, deren Gegenwart auch in der Analyse zum Ausdruck kommt, welche dann sehr deutlich noch Kohlenstoff-Gehalt anzeigt.

So wurden bei etwa gleichen Substanzmengen in einem Falle statt der ursprünglichen 9.5 % C nach 1½-stdg. Behandlung bei 60—70° noch 6.4 % C, nach 8 Stdn. noch 4.3 % C gefunden, nach 12 Stdn. 1.86 %, nach 24 Stdn. noch 0.8 % und 0.7 % C.

Der Kohlenstoff-Gehalt verschwindet also — bei genügend langer Einwirkung des Stickoxydes allmählich abklingend — schließlich ganz, und man kann dann unter dem Mikroskop keine Spur der roten Partikelchen des Ausgangsmaterials mehr wahrnehmen. Unvollkommen umgewandelte Präparate sind außer durch das Mikroskop, welches dies am deutlichsten anzeigt, auch daran zu erkennen, daß beim Erhitzen im Röhrchen die rote Substanz heraussublimiert.

Man erhält schließlich das Produkt als ein mikrokristallinisches Pulver von fast schwarzem Aussehen. Aus Methylalkohol läßt es sich bei vorsichtigem Operieren mit kleinen Mengen schön kristallisiert erhalten. Man erkennt dann unter dem Mikroskop sehr schöne, mit prachtvoll violetter Farbe durchscheinende, permanganat-ähnliche Prismen. In Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich. In verd. Schwefelsäure in der Kälte beständig, liefert sie beim Kochen eine braune Lösung. Mit Cyankalium entsteht eine intensiv braune Lösung. Beim Erhitzen im Reagenrohr zersetzt sich die Substanz unter starker Entwicklung von Stickoxyden. Auch durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure läßt sich das Stickoxyd austreiben und durch Einleiten in eine Lösung von Eisenvitriol in konz. Schwefelsäure leicht erkennen.

Zur Analyse wurde die Substanz mit 1-proz. halogen-freier Natronlauge und Hydrazin-Sulfat mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann zur Vertreibung des Hydrazins einige Zeit gekocht und schließlich filtriert. Das abgeschiedene Rhodium wurde wie früher angegeben³⁾ behandelt, gewogen und im Filtrat das Chlor bestimmt. Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach Dumas unter Vorlegen von sehr viel Kupfer ausgeführt.

0.1459 g Sbst.: 0.0787 g Rh. — 0.2980 g Sbst.: 0.1604 g Rh. — 0.1459 g Sbst.: 0.1118 g AgCl. — 0.1400 g Sbst.: 0.1072 g AgCl. — 0.2980 g Sbst.: 0.2236 g AgCl. — 0.1570 g Sbst.: 15.8 ccm N (23°, 717 mm). — 0.1610 g Sbst.: 16.3 ccm N (22°, 716 mm).

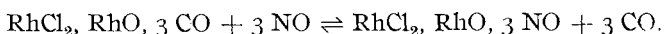
Rh₂Cl₂O, 3 NO. Ber. Rh 53.77, Cl 18.53, N 10.98.
Gef. „ 53.94, 53.82, „ 18.96, 18.94, 18.56, „ 10.95, 11.04.

³⁾ Manchot und König, a. a. O.

Nach ihrer Zusammensetzung entspricht diese Stickoxyd-Verbindung vollkommen der Kohlenoxyd-Verbindung. Sie enthält für jedes Molekül CO der letzteren 1 Mol. NO, entsprechend den Formeln RhCl_2 , RhO , 3 NO bzw. RhCl_2 , RhO , 3 CO.

Es liegt somit die Stickoxyd-Verbindung eines basischen Chlorides des zweiwertigen Rhodiums vor. Damit ist zugleich ein weiterer Beleg für die Existenz von zweiwertigem Rhodium gewonnen, welches letztere zum erstenmal in der entsprechenden Kohlenoxyd-Verbindung von Manchot und König beobachtet worden ist⁴⁾. Unsere neue Substanz ist zugleich die erste Stickoxyd-Verbindung des Rhodiums.

Läßt man auf diese Stickoxyd-Verbindung Kohlenoxyd einwirken, so wird der Bildungsvorgang rückläufig, das Stickoxyd wird verdrängt und die Kohlenoxyd-Verbindung zurückgebildet:



Diese Wirkung ist schon bei 75° deutlich, noch deutlicher bei 130–140°, bei welcher Temperatur die roten Krystalle der Kohlenoxyd-Verbindung bereits nach einigen Minuten heraussublimieren.

Das Rhodium zeigt mit dieser Fähigkeit, sowohl Kohlenoxyd- wie Stickoxyd-Derivate zu bilden, Ähnlichkeit mit dem im System über ihm stehenden Kobalt. Zugleich wird die Gruppe der NO-bindenden Elemente vergrößert. An die bereits aufgestellte horizontale Reihe⁵⁾, die vom Mangan über Eisen, Kobalt und Nickel zum Kupfer geht, schließt sich eine zweite Horizontalreihe an, welche Ruthenium, Rhodium und Palladium umfaßt — Elemente, von welchen die Eigenschaft, NO zu binden, früher nur beim Ruthenium bekannt war. Bei keinem Element, vom Eisen im Blutfarbstoff abgesehen, ist uns aber eine so leichte und vollständige gegenseitige Austauschbarkeit von Kohlenoxyd und Stickoxyd begegnet wie beim Rhodium.

Diese Beobachtungen scheinen mir auch für die Frage nach der Konstitution des Kohlenoxyd- wie des Stickoxyd-Moleküls von einigem Interesse zu sein, eine Frage, welche noch sehr ungeklärt ist⁶⁾. Während CO und NO nach der Anzahl der ungesättigten Hauptvalenzen, welche sie enthalten, unmöglich als äquivalent angesehen werden können, sind sie in ihren Metallverbindungen einander völlig äquivalent. In den Metallcarbonylen und -nitrosylen erscheinen sie mit Nebenvalenzen an das Metallatom gebunden, ohne für die Wertigkeit („Elektrovalenz“) des Metallatoms mitzuzählen, was besonders deutlich in Verbindungen der vorstehend beschriebenen Art, die man als „gemischte Carbonyle“ bzw. „gemischte Metallnitrosyle“ bezeichnen kann, hervortritt.

Durch Absättigung von Hauptvalenzen dagegen erleiden die Radikale CO und NO Bindungen ganz anderer Art, nämlich solche, bei welchen eine Ketogruppe oder eine einwertige Nitrosogruppe entsteht unter Absättigung von Hauptvalenzen, wie das z. B. im Nitroso-benzol, im Nitrosylmercaptid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{NO}^7)$, u. a. der Fall ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zu den vorstehenden Versuchen bewilligt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

⁴⁾ vergl. B. 60, 194 [1927].

⁵⁾ Manchot, B. 59, 2366 [1926].

⁶⁾ vergl. z. B. Pfeiffer in Werners „Neuere Anschauungen“, 1923, S. 57.

⁷⁾ Lecher, B. 59, 1314 [1926].