

**104. W. Manchot und H. Gall:**  
**Über eine Bildungsweise des Nickelcarbonyls.**  
**(Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel, V. Mitteilung.)**

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

(Eingegangen am 9. Februar 1929.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde eine Verbindung  $\text{Ni}(\text{NO})\text{S}_2\text{O}_3\text{K}, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  beschrieben, welche die erste bekanntgewordene Stickoxyd-Verbindung des Nickels ist und sich von der einwertigen Stufe dieses Metalls ableitet. Eine zweite Verbindung dieses Typus, nämlich das Nitroso-nickel(I)-mercaptid,  $\text{Ni}(\text{NO})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , wurde mit Fr. Kaess<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Stickoxyd auf Nickelmercaptid oder auf ein Gemenge von Nickelsalz, Mercaptan und Kalilauge erhalten. Der eine von uns hat schon früher oft auf den Parallelismus hingewiesen, welcher zwischen der Bindung von Stickoxyd einerseits und der von Kohlenoxyd andererseits besteht, und der sich darin zu erkennen gibt, daß dieselben Systeme, welche Stickoxyd aufnehmen, auch Kohlenoxyd zu binden vermögen, so u. a. bei der Einwirkung dieser beiden Gase auf Eisen(II)-pentacyan-ammin<sup>3)</sup>,  $[\text{FeCy}_5\text{NH}_3]\text{Na}_3$ , und auf Kalium-nickel(I)-cyanür<sup>4)</sup>,  $\text{K}_2\text{NiCy}_3$ . Ferner wurde die Ersetzbarkeit des Stickoxydes durch Kohlenoxyd wiederholt behandelt<sup>5)</sup>.

Läßt man nun auf die vorerwähnte Verbindung  $\text{Ni}(\text{NO})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  Kohlenoxyd einwirken, welches mit Methylalkohol<sup>6)</sup> gesättigt ist, so wird bei 100–140° Stickoxyd ausgetrieben, und es tritt Kohlenoxyd an seine Stelle, was daran zu erkennen ist, daß das austretende Gas Nickelcarbonyl enthält, welches beim Durchleiten durch ein erhitztes Gasrohr metallisches Nickel absetzt. Noch reichlicher wird die Bildung von Nickelcarbonyl, wenn man den gleichen Ansatz von Nickelsalz, Kalilauge und Mercaptan, wie er zur Darstellung der Verbindung  $\text{Ni}(\text{NO})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  dient, bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlenoxyd schüttelt. Das Kohlenoxyd wird dann zuerst sehr rasch und reichlich aufgenommen. Nach einigen Stunden macht sich ein starker Gegendruck im Apparat bemerkbar, welcher den weiteren Zutritt von Kohlenoxyd aus dem Gasometer zum Stillstand bringt und durch die Dampfspannung des entstehenden Nickelcarbonyls verursacht ist. Leitet man Kohlenoxyd durch das Reaktionsgemisch hindurch, so kann man in dem Gasstrom sehr deutlich Nickelcarbonyl nachweisen dadurch, daß das austretende Gas mit leuchtender und rußender Flamme brennt, und daß es, durch ein erhitztes Rohr geleitet, einen starken Nickelspiegel absetzt. Leitet man den Gasstrom durch ein mit Kohlen-säure-Aceton-Mischung gekühltes Kondensationsgefäß, so wird das Nickelcarbonyl zuerst flüssig und darnü fest niedergeschlagen, was in Anbetracht der bekanntlich schwierigen Kondensation von Nickelcarbonyl bereits auf einen ziemlich hohen Gehalt des Gasstroms an Nickelcarbonyl hinweist. Das auf diese Weise erhaltene Kondensat ist noch ein wenig gefärbt und besitzt auch neben dem charakteristischen Geruch des Nickelcarbonyls noch etwas von dem Geruch, welcher Mercaptanen oder Disulfiden eigen-

<sup>1)</sup> B. 59, 2445 [1926].

<sup>2)</sup> B. 60, 2175 [1927].

<sup>3)</sup> Manchot, B. 46, 2869 [1912].

<sup>4)</sup> Manchot, B. 59, 2445 [1926].

<sup>5)</sup> B. 60, 2180 [1927].

<sup>6)</sup> B. 59, 883 [1926].

tümlich ist. Man kann das Produkt von diesen Verunreinigungen befreien, indem man das mit Nickelcarbonyl beladene Kohlenoxyd durch einen Brei von Quecksilberacetat mit Wasser hindurchleitet und es nach weiterem Passieren eines Trockenrohres mit Chlorcalcium in einem mit Kohlensäure-Aceton-Mischung gekühlten Gefäß kondensiert. Man erhält auf diese Weise das Nickelcarbonyl nach dem Auftauen als eine vollkommen farblose, klare Flüssigkeit, welche das schöne Lichtbrechungsvermögen des Nickelcarbonyls und den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von  $-25^{\circ}$  zeigt. Nach dem Oxydieren mit rauchender Salpetersäure ließ sich nicht eine Spur von Schwefelsäure nachweisen. Auch zeigt es den charakteristischen Geruch des Nickelcarbonyls ohne wahrnehmbare Beimengungen von Mercaptan oder Disulfid. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abscheidung eines Nickelspiegels. Es zeigt also alle Eigenschaften des reinen Nickelcarbonyls.

Diese Bildungsweise läßt sich zur Gewinnung kleinerer Mengen des Nickelcarbonyls für Laboratoriumsversuche benutzen. Sie erspart wenigstens die etwas umständliche und besondere Aufmerksamkeit erfordernde Bereitung von reaktionsfähigem, fein verteiltem Nickel, von deren Gelingen die Gewinnung des Carbonyls sonst in erster Linie abhängt. Sie erfordert nur jeweils nach einigen Stunden eine Umschaltung durch einfache Handgriffe. Übrigens ist es möglich, daß die Verwendung von Mercaptan für die Carbonyl-Bildung förderlich ist, denn Mittasch<sup>7)</sup> fand, daß Schwefelwasserstoff die schädliche Wirkung des Luft-Sauerstoffes aufhebt. Man kann in folgender Weise verfahren:

28 g krystallisiertes Nickelsulfat, gelöst in 100 ccm Wasser, werden mit 18 g KOH in 20 ccm Wasser innerhalb der CO-Atmosphäre mit 18 ccm Äthylmercaptan vermischt, wobei es sich empfiehlt, wegen der hierbei auftretenden Wärme-Entwicklung mit Eis zu kühlen, um eine Verflüchtigung von Mercaptan möglichst zu vermeiden. Das Kohlenoxyd haben wir vollkommen luft-frei angewendet, was man so erreichen kann, daß man als Sperrflüssigkeit 2-proz. Natronlauge mit einem beträchtlichen Zusatz von Natriumhydrosulfit verwendet, wobei außerdem noch Anthrachinon-sulfonsäure zugegeben wird, und mit dieser Flüssigkeit das Kohlenoxyd im Gasometer gehörig durchschüttelt. Der der Luft zugekehrte Teil der Sperrflüssigkeit wird zudem mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von flüssigem Paraffin bedeckt.

Nachdem die Luft in dem Reaktionsgefäß, welches man nicht allzu klein wählt, mindestens etwa 300 ccm umfassend, durch Evakuieren und Nachfüllen von Kohlenoxyd völlig verdrängt ist, erfolgt das Vermischen der Agenzien wie oben schon angegeben. Hierauf schüttelt man mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur auf einer Schüttelmaschine. Die anfangs sehr rasche Kohlenoxyd-Absorption kommt nach etwa 6 Stdn. durch den Gegendruck des Nickelcarbonyls (vergl. oben) zum Stillstand. Man treibt dann das Nickelcarbonyl durch einen an dem Reaktionsgefäß angebrachten Hahn zunächst durch einen wäßrigen Brei von Quecksilberacetat und dann durch ein anschließendes Chlorcalcium-Rohr in das mit Kohlensäure-Aceton-Mischung gekühlte Kondensationsgefäß. Die Schnelligkeit des durchgeleiteten Kohlenoxyd-Stromes kontrolliert man durch ein hinter dem Kondensationsgefäß angebrachtes Rohr, welches mit der Bunsen-Flamme erhitzt werden kann, auf durchgehendes Carbonyl. Wenn die Hauptmenge des Nickelcarbonyls abdestilliert ist — kenntlich u. a. daran, daß der Gegendruck im Apparat verschwunden ist —, dreht man den am Reaktionsgefäß befindlichen Hahn wieder zu, schüttelt aufs neue mit Kohlenoxyd, treibt, wenn der Gegendruck wieder aufgetreten ist, wiederum das Nickelcarbonyl ab und wiederholt diese Operationen mehrmals, bis sich eine genügende Menge von Nickelcarbonyl im Kondensationsgefäß angesammelt hat.

<sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 40, 70 [1902].

Man kann auf diese Weise innerhalb von etwa 2 Tagen einige ccm Nickelcarbonyl bekommen, wobei noch zu bemerken ist, daß man während dieser Zeit nur ab und zu an der Apparatur zu tun hat, was sich leicht neben anderer Arbeit erledigen läßt. Übrigens dürften sich bei öfterer Wiederholung des Versuches voraussichtlich noch Verbesserungen oder Vereinfachungen finden lassen. Auch ein größerer Ansatz kommt hierfür in Betracht.

Bei einem entsprechenden Ansatz mit Eisenmercaptid ließ sich flüchtiges Eisencarbonyl in geringer Menge nachweisen, während mit Kobalt, Mercaptan und Kalilauge zwar ebenfalls starke Kohlenoxyd-Absorption zu bemerken war, aber — soweit die vorläufigen Versuche nach dieser Richtung reichen — ein flüchtiges Carbonyl nicht beobachtet wurde. Ein Nickel-Gehalt des angewandten Kobaltsalzes verrät sich hierbei sogleich. Man kann die Reaktion direkt benutzen, um in Kobaltsalzen Nickel nachzuweisen, weil sich selbst eine geringe Menge Nickel, in viel Kobaltsalz verteilt, dann in dem Nickelcarbonyl konzentriert, ähnlich wie man in Palladiumchlorür Spuren von Platinchlorür durch die Verflüchtigung von  $\text{PtCl}_2\text{CO}$  nachweisen kann<sup>8)</sup>. Als 2.5 g im Handel käufliches Kobaltcarbonat Marke „reinst, nickel-frei“ in der vorstehenden Weise mit Mercaptan und Kohlenoxyd behandelt wurden, ließ sich, nachdem der Versuch über Nacht gegangen war, durch Kohlenoxyd Nickelcarbonyl in solcher Menge austreiben, daß beim Hindurchleiten durch ein erhitztes Glasrohr ein starker Nickelspiegel entstand. Vom Kobalt ist ja ein flüchtiges Carbonyl nicht bekannt, doch mögen wohl hier und ebenso beim Eisen — bei diesem neben dem beobachteten flüchtigen Carbonyl — noch schwerflüchtige Carbonyle im Reaktionsgemisch verbleiben. Reihlen<sup>9)</sup> hat bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenmercaptid die Entstehung von geringen Mengen eines Körpers  $\text{Fe}_2(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$  beobachtet.

Läßt man das beim Abdestillieren des Nickelcarbonyls entstehende Rohprodukt, ohne es vorher durch Quecksilberacetat zu reinigen, einige Zeit stehen, so färbt es sich dunkler, weil das Nickelcarbonyl mit den beigemischten flüchtigen Schwefelverbindungen reagiert. Beim Zusammenbringen von Nickelcarbonyl mit Mercaptan beobachteten wir nämlich intensive Braunfärbung, wobei sich nach einigem Stehen bei Zimmer-Temperatur eine dunkelbraune, schwefel- und nickel-haltige Substanz abschied. Es ist also möglich, daß die Bildung des Nickelcarbonyls durch Disproportionierung eines schwefel-haltigen Zwischenproduktes entsteht, in welchem das Nickel einwertig vorliegt, das aber sehr zersetzlich ist. Eine solche Bildungsweise ist nach den von uns<sup>10)</sup> schon vor einigen Jahren ausgeführten Versuchen mit Nickel(I)-cyanid und Kohlenoxyd ohne weiteres wahrscheinlich; denn wir beobachteten, daß NiCy mit Kohlenoxyd unter Bildung eines gelben, gemischten Carbonyls reagiert, welches alsbald in  $\text{NiCy}_2$  und Nickelcarbonyl zerfällt. Die Bildung des Nickelcarbonyls erfolgt also dann leicht, wenn das Kohlenoxyd bereits in einer niedrigen Wertigkeitsstufe des Nickels gebunden ist, also wenn das Metall dem nullwertigen Zustand bereits nahesteht.

<sup>8)</sup> Manchot, B. 58, 2518 [1925].

<sup>9)</sup> A. 465, 95 [1928]; vergl. A. 465, 304 [1928].

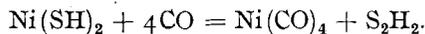
<sup>10)</sup> B. 59, 1061 [1926].

Nachtrag. Bei der weiteren Verfolgung dieser Versuche hat sich die in bezug auf Mittaschs Beobachtungen oben gemachte Andeutung vollkommen bestätigt. Aus Nickelsalz und Schwefelwasserstoff bildet sich Nickelcarbonyl noch glatter und reichlicher als bei den obigen Versuchen.

Nickelsulfat wird mit je 2 Mol. KSH und KOH vermischt und mit Kohlenoxyd geschüttelt. Die weitere Verarbeitung entspricht der obigen Beschreibung. Man erhält das rohe Nickelcarbonyl bereits rein und praktisch frei von Schwefelverbindungen. Natürlich kann man ein Absorptionsmittel für  $H_2S$  (Bleisalz) einschalten. Diese Darstellung des Nickelcarbonyls ließe sich durch Variationen von Temperatur und CO-Druck wohl noch verbessern.

Eine eindrucksvolle Vorstellung von dieser Bildung des Nickelcarbonyls bekommt man, wenn man, anstatt das Nickelcarbonyl abzudestillieren, das Reaktionsgefäß öffnet und das Gas entzündet, wobei eine hell leuchtende, stark rußende Flamme emporschlägt, aus der eine Wolke von Nickeloxyd aufsteigt.

Die Bildung des Nickelcarbonyls kann man sich durch das folgende Reaktionsschema veranschaulichen:



Wahrscheinlich geht sie über ein schwefel-haltiges Zwischenprodukt, welches durch Disproportionierung zerfällt:



ähnlich wie die CO-Verbindung des Nickel(I)-cyanürs,  $NiCy$ , nach Manchot und Gall  $NiCy_2$  und  $Ni(CO)_4$  gibt, jedoch mit dem Unterschied, daß in diesem Fall die Regenerierung von  $Ni(SH)_2$  den Vorgang katalytisch erscheinen läßt.

### 105. W. Manchot und S. Davidson: Zur Kenntnis der Eisen-Schwefel-Stickoxyd-Verbindungen. (Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel, VI. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 14. Februar 1929.)

Darstellung von Dinitroso-Eisen(II)-xanthogenat.

Im Fortgang meiner Arbeiten über Schwefel-Eisen-Stickoxyd-Verbindungen erschien es wünschenswert, weitere Kombinationen von Eisen und Stickoxyd mit Verbindungen des Typus R.SH heranzuziehen, um neues Material für die Beurteilung der Bindungs-Verhältnisse beizubringen. Wir haben hierfür die Xanthogensäure gewählt, weil sie als guter Salzbildner bekannt ist. Hierbei wurde eine Schwefel-Eisen-Stickoxyd-Verbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die schon bekannten Kombinationen mit Mercaptan, Thiosulfat und Kaliumhydrosulfid erhalten. Ihre nähere Untersuchung hat indessen eine auffallende Abweichung von den Verbindungen des Roussinschen Typus  $Fe(NO)_2S.R$  ergeben, insofern sie zwei S.R-Gruppen im Molekül enthält.

Bringt man Eisen(II)-salz mit Kaliumxanthogenat in wäßriger Lösung innerhalb einer Stickoxyd-Atmosphäre zusammen, so wird Stickoxyd bei