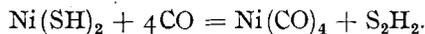


Nachtrag. Bei der weiteren Verfolgung dieser Versuche hat sich die in bezug auf Mittaschs Beobachtungen oben gemachte Andeutung vollkommen bestätigt. Aus Nickelsalz und Schwefelwasserstoff bildet sich Nickelcarbonyl noch glatter und reichlicher als bei den obigen Versuchen.

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

Zimmer-Temperatur sehr rasch aufgenommen. Für den präparativen Zweck erwies es sich vorteilhaft, statt reinen Wassers eine Mischung von Wasser und Alkohol (1:1) anzuwenden und bei der NO-Einwirkung mit Eis zu kühlen.

5.6 g Eisenvitriol werden mit 60 ccm 50-proz. Alkohol in der NO-Atmosphäre bei 0° zusammengebracht und mit NO völlig gesättigt. Darauf läßt man innerhalb der NO-Atmosphäre 6.4 g (2 Mol.) Kaliumxanthogenat, gelöst in 10 ccm 50-proz. Alkohol, auf einmal zufließen und schüttelt, bis die jetzt weitergehende Absorption beendet ist. Dabei fällt ein braunroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert und zunächst mit 50-proz. Alkohol, dann mit viel Wasser ausgewaschen wird. Man preßt rasch und möglichst scharf auf Ton ab und behandelt sogleich mit Schwefelkohlenstoff bei Zimmer-Temperatur, wobei das Produkt mit tief dunkelweinroter Farbe fast ganz in Lösung geht. Diese konz. Lösung (etwa 100 ccm) ist fast undurchsichtig. Man gießt sie durch ein trocknes Filter in ein evakuierbares Gefäß und läßt sie im Vakuum etwa zur Hälfte verdunsten. Nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, fast schwarz aussehende Krystalle aus, die eine Länge von mehreren Millimetern erreichen.

Die Substanz löst sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, bei gewöhnlicher Temperatur, weniger in Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, beim Erwärmen aber ebenfalls leicht.

Zur Analyse wurde für die Eisen-Bestimmung die Substanz mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Schwefel wurde nach Carius, Stickstoff und Kohlenstoff durch Elementaranalyse bestimmt.

0.1988 g Sbst.: 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, 0.5280 g BaSO₄. — 0.3060 g Sbst.: 8.27 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3130 g Sbst.: 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄, 0.8120 g BaSO₄. — 0.1483 g Sbst.: 0.3892 g BaSO₄. — 0.1803 g Sbst.: 0.1308 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.2007 g Sbst.: 0.1484 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.2164 g Sbst.: 15.0 ccm N (15°, 719 mm). — 0.1414 g Sbst.: 10.0 ccm N (16°, 719 mm). — 0.1690 g Sbst.: 11.6 ccm N (19.5°, 716 mm). — 0.1514 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 713 mm).

FeC₆H₁₀N₂O₄S₄. Ber. Fe 15.59, S 35.82, C 20.10, H 2.81, N 7.82.

Gef. Fe 15.73, 15.09, 16.41, S 36.47, 35.63, 36.04, C 19.79, 20.17, H 4.54, 3.62, N 7.77, 7.90, 7.55, 7.94.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2430 g Sbst. in 29.57 g Benzol: $\Delta = 0.113^\circ$. — 0.1572 g Sbst. in 29.6 g Benzol: $\Delta = 0.074^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 358.2. Gef. Mol.-Gew. 372, 368.8.

Die Analysen führen zu der Formel FeC₆H₁₀N₂O₄S₄ entsprechend Fe(NO)₂(S.CS.OC₂H₅)₂ mit dem einfachen Molekulargewicht. Die Verbindung enthält also zwei Xanthogenat-Reste. Die Frage liegt nahe, ob nicht der eine Xanthogenat-Rest als angelagertes Kaliumxanthogenat auftritt; indessen enthält die Substanz kein Kalium. Auch würden die analytischen Zahlenwerte einer Verbindung Fe(NO)₂(S.CS.OC₂H₅), K.S.CS.OC₂H₅ für alle Bestandteile erheblich von den gefundenen, auf die erste Formel gut stimmenden Werten abweichen. Auch das schon erwähnte Verhalten gegen Wasser einerseits und organische Lösungsmittel, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, andererseits stimmt damit überein.

In benzolischer Lösung ist die Verbindung sehr autoxydabel. Bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure liefert sie reichliche Mengen NO. Die Verbindung enthält also die beiden NO als Neutralteile. Dies führt zu dem Schluß, daß sie ein NO-Derivat des zweiwertigen Eisens sein muß. Hieraus

ergeben sich wichtige Rückschlüsse auf die Struktur der Roussinschen Salze $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.R}$ und die von mir dargestellten Schwefel-Stickoxyd-Salze von Kobalt und Nickel; die Diskussion über diese Verbindungen hat nämlich zwangsläufig zu der Alternative geführt: entweder sind diese Verbindungen Hyponitrite, oder sie sind Derivate des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels. Will man nun die Roussinschen Salze $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.R}$ als Hyponitrite auffassen, wie es Cambi und Reihlen tun¹⁾, so kommt man konsequenterweise für dieses Xanthogenat zu vierwertigem Eisen. Will man also das einwertige Eisen für die Salze des Roussinschen Typus als zu unwahrscheinlich ablehnen, so muß man hier das zweiwertige Eisen ablehnen und kommt dann mit der Hyponitrit-Formel notwendigerweise zu der noch unwahrscheinlicheren Annahme von vierwertigem Eisen.

Man kommt also nicht darum herum, entweder bei den Roussinschen Salzen oder bei dem vorstehenden Xanthogenat eine ungewöhnliche Wertigkeit des Eisens anzunehmen. Nun sprechen aber alle Tatsachen bei dem Xanthogenat durchaus für zweiwertiges und gegen vierwertiges Eisen. Wenn in diesem Xanthogenat 4-wertiges Eisen vorläge, müßte die Verbindung große Neigung zum Zerfall in die 3-wertige Form zeigen, sie müßte Oxydationswirkungen besitzen, von denen eigentlich anzunehmen ist, daß sie noch weniger durch Komplexbildung maskiert wären, als dies Wirkungen des 1-wertigen Eisens sein würden. Man könnte ferner zwar verstehen, wie die Reduktion des NO-Moleküls zum Ion NO' hier erfolgen könnte, nicht aber, wie in diesem reduzierenden Medium die Oxydation des 2-wertigen Eisens zur vierwertigen Stufe vor sich gehen sollte.

Ferner zeigt dieses Xanthogenat nach Farbe und Extinktionskurve — zufolge den von Dr. H. Schmid ausgeführten Versuchen²⁾ — durchaus den Typus der anderen Schwefel-Eisen-Stickoxyd-Verbindungen. Schließlich liegt es gerade für diesen Fall nahe, den Zusammenhang mit der bekannten Eigenschaft des 2-wertigen Eisens, NO zu binden, für die Auffassung der Verbindung in den Vordergrund zu stellen.

Zur Begründung der Annahme einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels.

Von Gründen für die Einwertigkeit von Eisen, Kobalt und Nickel in den Verbindungen der Typen $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.R}$, sowie $\text{Co}(\text{NO})_2\text{S.R}$ und $\text{Ni}(\text{NO})\text{S.R}$ soll im Folgenden einiges zusammengestellt werden, wobei ich früher Vorgebrachtes der Raumersparnis wegen teils nicht, teils nur mit kurzem Hinweis wiederhole.

1. Genau die gleichen Überlegungen, welche für das im Vorstehenden beschriebene Dinitroso-Eisen-xanthogenat zu der Annahme von 2-wertigem Eisen zwingen und sich damit als richtig erweisen, führen bei den Dinitroso-

¹⁾ Cambi, Rend. Accad. Linc. [6] **4**, 491 [1926], **6**, 448 [1927]; Gazz. chim. Ital. **57**, 536 [1927]. — Reihlen, A. **457**, 71 [1927], **465**, 72 [1928]; vergl. Manchot, Gazz. chim. Ital. **58**, 560 [1928]; A. **459**, 47 [1927], **465**, 304 [1928]; B. **61**, 2393 [1928].

²⁾ Die Aufnahme des Spektrums, wie auch zahlreicher anderer Spektren auf diesem Gebiet wurde von Dr. H. Schmid mit einem Zeißschen Spektrographen für Chemiker (nach Scheibe) ausgeführt, für dessen Beschaffung ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu besonderem Danke verpflichtet bin. Manchot.

verbindungen des Typus $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.R.}$, den Kobaltverbindungen $\text{Co}(\text{NO})_2\text{S.R.}$ und den Nickelverbindungen $\text{Ni}(\text{NO})\text{S.R.}$ zu der Annahme einwertigen Metalles. Die Bildung des Dinitroso-Eisen(II)-xanthogenats gibt zugleich näheren Einblick in die Art, wie die NO-Verbindungen mit einwertigem Eisen unter der Einwirkung des Stickoxyds entstehen: Sie zeigt, daß die

II

Eisen-Schwefel-Verbindungen des Typus $\text{Fe}(\text{S.R.})_2$ zunächst zwei Moleküle NO anlagern: $\text{Fe}(\text{S.R.})_2 + 2\text{NO} = \text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S.R.})_2$. Auf diese erste Reaktionsphase folgt dann eine zweite, bei welcher aus der Dinitroso-Eisen(II)-verbindung NO.SR. abgespalten und zugleich ein neues Molekül NO aufgenommen wird. Bei dem Xanthogenat läßt sich diese erste Reaktionsphase festhalten, während dies in anderen Fällen nicht gelingt. Das Dinitroso-Eisen(II)-xanthogenat ist eben verhältnismäßig beständiger als die anderen Zwischenverbindungen des gleichen Typus. Es erleidet erst bei ziemlich hoher Temperatur (über 100°) die Umwandlung, welche bei den anderen Substanzen schon bei niedriger Temperatur eintritt und die hierfür erforderliche Temperatur ist so hoch, daß das Umwandlungsprodukt sich gleichzeitig stark zersetzt und schwer zu fassen ist.

2. Wie bei dem vorstehenden Xanthogenat spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in diesen Salzen die Fähigkeit des Eisenatoms, das Molekül Stickoxyd zu binden, zum Ausdruck kommt.

3. Es ist noch niemals gelungen, aus einem Hyponitrit und einer Verbindung des Typus HS.R diese Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen aufzubauen. Man müßte dann z. B. durch Zusammenbringen von Eisen(III)-salz mit Hyponitrit und Thiosulfat ein Roussinsches Salz aufbauen können. Tatsächlich bekommt man aber nicht einmal Spuren der charakteristischen Dunkelfärbung der Roussinschen Salze, wenn man, wie wir es probiert haben, Hyponitrit mit Ferrisalz und Thiosulfat zusammenbringt. Man beobachtet dann nur die vorübergehende Färbung, welche Ferrisalz und Thiosulfat allein bekanntlich geben und die infolge Reduktion des Ferrisalzes alsbald verschwindet. Wenn diese Salze $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.R.}$ Derivate des dreiwertigen Eisens wären, so hätten sie eigentlich keine Veranlassung komplexe Eigenschaft zu besitzen, wie sie doch tatsächlich vorhanden ist, da Natronlauge erst in der Wärme und dann unter völliger Zersetzung einwirkt, nicht aber in der Kälte gleich Eisenoxyd liefert. Zumal die Kombination Hyponitrit mit Mercaptid $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.C}_2\text{H}_5$ mit 3-wertigem Eisen sollte einem normalen Ferrisalz sehr nahe stehen und mit Ammoniak oder Natronlauge Eisenoxyd geben; sie sollte auch Neigung zeigen, beim Umkrystallisieren in Eisen(III)-hyponitrit und $\text{Fe}(\text{S.R.})_3$ zu zerfallen. Dies ist aber nicht der Fall.

4. Anlagerung von Thiosulfat an die Verbindung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.SO}_3\text{K}$. Ein Hyponitrit mit 3-wertigem Eisen sollte die Unbeständigkeit gegenüber Thiosulfat zeigen, welche den Ferrisalzen eigen ist. Statt dessen erweist sich die Substanz $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.SO}_3\text{K}$ gegen Thiosulfat außerordentlich beständig, ja sie vermag sogar noch Thiosulfat zu addieren. Bringt man die Verbindung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S.SO}_3\text{K}$ mit steigenden Mengen Thiosulfat zusammen, so nimmt die braune Farbe der wäßrigen Lösung mehr und mehr einen Strich ins Grüne an. Wenn man viel Thiosulfat in der konz. Lösung der Eisenverbindung auflöst, so kann man schließlich einen in schönen, dunkelgrünen Prismen krystallisierten Körper bekommen. Diese Substanz

läßt sich auch erhalten, wenn man Ferrosulfat, Stickoxyd und sehr viel überschüssiges Thiosulfat in konz. Lösung aufeinander einwirken läßt. Man kann dann aus der schwarzgrünen Lösung durch Alkohol die dunkelmoosgrüne Substanz ausfällen. Diese Substanz fällt durch ihre Farbe und ihre schöne Krystallisation (prismatische Nadeln) auf. Bringt man sie in reines Wasser, so wird sofort $K_2S_2O_3$ abgespalten. Die Lösung zeigt dann die braune Farbe der Verbindung $Fe(NO)_2S \cdot SO_3K$, welche letztere man aus der Lösung auch wieder isolieren kann. Nur wenn man die grüne Substanz in ganz konzentriertes Thiosulfat hineinbringt, bleibt die grüne Farbe bestehen. Es liegt somit hier eine Verbindung von $Fe(NO)_2S \cdot SO_3K$ mit $K_2S_2O_3$, also die Verbindung $Fe(NO)_2S \cdot SO_3K, K_2S_2O_3$, vor.

Bei der Analyse dieser grünen Verbindung zeigte sich die Schwierigkeit, daß die sehr schön krystallisierte Substanz beim Auskrystallisieren aus konz. Thiosulfat-Lösungen etwas Kaliumthiosulfat mit einschließt, denn es wurde ein etwas schwankendes Verhältnis zwischen Eisen, Schwefel und Kalium gefunden. Wenn hierbei auch die Werte für das Verhältnis Eisen zu Schwefel über 1:4 meist hinausgingen und den Wert 1:5 und etwas darüber erreichten, so kann man hieraus doch auf die Anlagerung von 1 Mol. $K_2S_2O_3$ schließen, weil ein ungerades Verhältnis Eisen zu Schwefel nicht in Betracht kommen kann und die Entstehungsweise der Substanz eine Beimengung von ungebundenem, ohne Zersetzung nicht entfernbarem Kaliumthiosulfat von vornherein vermuten läßt.

Vom Kobalt und vom Nickel lassen sich solche Verbindungen mit angelagertem Thiosulfat, nämlich $Co(NO)_2S \cdot SO_3K, K_2S_2O_3$ und $Ni(NO)S \cdot SO_3K, K_2S_2O_3$, wohl definiert und rein erhalten³⁾.

Auf jeden Fall zeigen diese Versuche, daß die Verbindung $Fe(NO)_2S \cdot SO_3K$ noch Thiosulfat anlagert, und das wäre für ein Salz des 3-wertigen Eisens im Hinblick auf das Verhalten des letzteren gegen Thiosulfat wenig wahrscheinlich. Dieser Farbenumschlag von braun in grün erinnert an die gleiche Erscheinung bei den normalen Ferro-Stickoxyd-Salzen. Gibt man zu der wäßrigen braunen Lösung von $FeCl_2, NO$ Alkohol oder Chlorwasserstoff in sukzessiv steigender Menge, so geht die braune Farbe der Lösung allmählich in grün über⁴⁾. In beiden Fällen wird zugleich die lockere Bindung des NO an $FeCl_2$ bedeutend fester, so daß man namentlich mit Alkohol schon unter 1 Atm. NO-Druck leicht die Bindung von einem ganzen Mol NO erreichen kann, während sich in wäßriger Lösung die Umkehrbarkeit des Vorgangs $FeCl_2, NO \rightleftharpoons FeCl_2 + NO$ stark bemerkbar macht. Wie es sich also in dem einen Fall um Anlagerung von Alkohol- bzw. Chlorwasserstoff-Molekülen an die Verbindung $FeCl_2, NO$ handelt, so handelt es sich in dem anderen Fall um die Anlagerung von $K_2S_2O_3$ an die Verbindung $Fe(NO)_2S \cdot SO_3K$. Andererseits beweist im zweiten Fall der Farbenübergang von braun zu grün, daß in der letztgenannten Verbindung das NO als Neutralteil enthalten sein muß, wie in $FeCl_2, NO$, und nicht in Form vom Hyponitrit-Ion NO' .

5. Die Charakterisierung der NO-Gruppen als Neutralteile wird durch den direkten Vergleich des Verhaltens von Hyponitriten einerseits und dieser Schwefel-Stickoxyd-Verbindungen des Eisens, Ko-

³⁾ B. 59, 2445 [1926].

⁴⁾ Manchot, A. 350, 368 [1906], 372, 153 [1910]; Kohlschütter, B. 37, 3044 [1904], 40, 873 [1907].

balts und Nickels andererseits bestätigt. Alle diese Verbindungen liefern bei der Zersetzung mit Säuren große Mengen von Stickoxyd, während Hyponitrite hierbei in Stickoxydul und Wasser zerfallen.

6. Es sei ferner noch daran erinnert, daß man von sicher einwertigem Nickel in der Form des Cyanürs durch Einwirkung von NO zu der gleichen Substanz kommt, wie wenn man die Verbindungen Ni(NO)S.R mit Cyankalium umsetzt⁵⁾. Für das, worauf es hier ankommt, nämlich für den Schluß, daß auch in den Verbindungen Ni(NO)S.R das Nickel einwertig ist, ist es übrigens gleichgültig, ob die entstehende rote Substanz selbst noch eine Verbindung des 1-wertigen Nickels, etwa $K_2NiCy_3(NO)$, ist, wie mit wohl erkennbarem Vorbehalt früher einstweilen angenommen wurde, oder ob bei dieser Umsetzung das NO reduziert wird.

7. Beziehungen der Stickoxyd-Verbindungen zu den Carbonylen. Von Bedeutung ist noch das Verhalten der Eisen(II)-, Kobalt(II)- und Nickel(II)-xanthogenate gegen Kohlenoxyd. Von dem gleichen Ansatz, wie er oben für die NO-Bindung angegeben ist, wird im Falle des Eisens nach den ausführlichen Versuchen von Dr. H. Schmid Kohlenoxyd reichlich aufgenommen. Die Absorption des Kohlenoxydes wurde, als nach mehreren Stunden gegen $1\frac{1}{2}$ Mol. CO aufgenommen waren, allmählich so langsam, daß ihre weitere Verfolgung sich nicht mehr lohnte. Vermehrte man jedoch die Menge des Xanthogenats auf 6 Mol., so ging die Absorption des Kohlenoxydes viel schneller von statten und erreichte den Betrag von 2 Mol. CO, ohne ihn bei sehr langer Fortsetzung des Versuches zu überschreiten. Es werden also von Eisen(II)-xanthogenat äquivalente Mengen Kohlenoxyd und Stickoxyd gebunden. Weitere Vermehrung des Xanthogenats auf 8 Mol. schien die Schnelligkeit der Absorption noch etwas zu steigern, während dagegen eine noch größere Menge von Xanthogenat wieder ungünstiger wirkte. Man könnte eine Mischung von Eisen(II)-salz und Kaliumxanthogenat als das bequemste Mittel für Kohlenoxyd-Absorption in der Gasanalyse benutzen, wenn nicht hierbei stets ein gewisser Gasrest (3–4 ccm) aufträte, dessen Natur noch nicht festgestellt worden ist.

Ansätze mit Kobalt- und Nickelsalzen und Kaliumxanthogenat zeigten nach Versuchen mit Dr. Gall ebenfalls die Bindung von Stickoxyd und Kohlenoxyd an. Aus dem Ansatz mit Nickelsalz und Xanthogenat ließ sich hierbei etwas Nickelcarbonyl austreiben, was wieder die Beziehungen der Nitrosyle zu den Carbonylen deutlich macht. Die Nickelcarbonyl-Abspaltung ist aber viel weniger reichlich als bei der Verwendung von Mercaptan (vergl. die voranstehende V. Mittel.). Wahrscheinlich geht die Bildung von Nickelcarbonyl im ersten Falle über 2-wertiges, im zweiten über 1-wertiges Nickel.

Dieser Parallelismus zwischen Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Bindung bedeutet natürlich nicht, daß in jedem Fall, wie hier beim Eisen(II)-xanthogenat, eine gleiche Anzahl NO- und CO-Moleküle von dem Metall gebunden werden muß, weil die Stabilität von NO- und CO-Bindung für gleiche Temperatur- und Druck-Bedingungen nicht gleich zu sein braucht. Für

⁵⁾ B. 59, 2452 [1926], 60, 2177 [1927].

den Eisenpentacyan-Komplex⁶⁾ und besonders für das Rhodium⁷⁾ sind aber sogar die Stabilitäts-Bedingungen für die Bindung einer gleichen Anzahl von Molekülen CO und NO nahezu dieselben. Die Stabilität wird von der räumlichen Lagerung um das Zentralatom und im Sinne der Sidgwick'schen Theorie auch davon abhängen, ob der Komplex eine Elektronen-Anordnung hat, welche derjenigen einer Edelgas-Konfiguration nahesteht. Dieser Parallelismus weist wieder darauf hin, daß die NO-Gruppen in diesen Verbindungen als Neutralteile fungieren. Sonst müßte man den Parallelismus zwischen CO und NO so deuten, daß CO ein Analogon des NO'-Ions wäre. Letzteres kann nur in sehr gezwungener Weise geschehen und steht in völligem Widerspruch mit den Anschauungen über die Natur der Carbonyle, die gegenwärtig mehr und mehr zur Geltung kommen, nach welcher in den Carbonylen die Bindung zwischen Metall und Kohlenoxyd eine rein koordinative ist, was man auch als Nullwertigkeit im elektrochemischen Sinne bezeichnen kann⁸⁾. Gegen eine Struktur-Formulierung der Carbonyle spricht auch, daß in gemischten Carbonylen, so z. B. bei Kupfer⁹⁾ und Silber¹⁰⁾, CO durch C₂H₄ vertreten werden kann.

106. Fritz Micheel: Über das Galaktosan (α 1.5) (β 1.6). (Zucker-anhydride, I. Mitteil.).

[Aus d. Allgem.-Chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Februar 1929.)

Von den bisher bekannten Zucker-anhydriden¹⁾ sind das Laevoglucosan, sowie das α -Glucosan in krystallisierter Form erhalten und in ihrer Konstitution als Glucosan (α 1.5) (β 1.6)²⁾ bzw. Glucosan (α 1.2) (α 1.5)³⁾ erkannt

⁶⁾ Manchot, B. **45**, 2869 [1912].

⁷⁾ Manchot und Pflaum, B. **60**, 2180 [1927].

⁸⁾ Manchot und Gall, B. **59**, 1060 [1926].

⁹⁾ Manchot und Brandt, A. **370**, 286 [1909].

¹⁰⁾ Manchot, König und Gall, B. **57**, 1157 [1924], **60**, 2183 [1927]; Lommel und Engelhardt, B. **57**, 254 [1924].

¹⁾ Der Name „Zucker-anhydrid“ oder -osan wird zweckmäßig — vergl. Bergmann, B. **58**, 2650 [1925], Josephson, B. **62**, 313 Anm. 2 [1929] (Anm. bei d. Korrektur) — solchen Wasser-Abspaltungsprodukten der Zucker vorbehalten, bei denen der Wasser-Austritt zwischen dem Hydroxyl am C¹-Atom und irgendeinem der Hydroxyle unter Bildung eines zweiten inneren Acetalringes erfolgt. Zucker-anhydride geben im intakten Zustande nicht mehr die charakteristischen Zucker-Reaktionen. Davon sind zu unterscheiden a) die „Anhydro-zucker“, bei denen der Wasser-Austritt unter Bildung eines O-Ringes zwischen 2 Hydroxylen erfolgt, von denen keines am C¹-Atom sitzt. Sie zeigen daher die Zucker-Reaktionen. Zu ihnen gehören z. B. die Anhydro-glucose (α 1.5) (β 1.6) von E. Fischer und Zach, die Chitose u. a., b) die unter Wasser-Abspaltung zwischen 2 benachbarten Hydroxylen entstehenden ungesättigten Zucker. Man bezeichnet sie nach Helferich, B. **61**, 1826 [1928], durch Anhängen der Silbe -en an den Namen des Zuckers. Dem Glucal käme dann als einem Derivat der 2-Desoxy-glucose die Bezeichnung 2-Desoxy-glucoseen (α 1.2) (α 1.5) zu.

²⁾ Irvine und Oldham, Journ. chem. Soc. London **119**, 1756 [1921], **127**, 2729 [1925]; Karrer und Smirnoff, Helv. chim. Acta **5**, 124 [1922].

³⁾ Cramer und Cox, Helv. chim. Acta **5**, 884 [1922]; das α -Glucosan wurde von Pictet und Castan, Helv. chim. Acta **3**, 645 [1920], krystallisiert erhalten, von späteren Bearbeitern nicht wieder; vergl. P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **122**, 256 [1922].