

435. W. Manchot und H. Schmid: Über das Auftreten einwertiger Stufen in der achten Gruppe des periodischen Systems.

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

(Eingegangen am 25. September 1931.)

Im Anschluß an die Versuche über die Reduktion der komplexen Cyanide von Palladium¹⁾ und Platin²⁾ zur 1-wertigen Stufe haben wir weitere Reduktionsversuche angestellt. Hierbei haben wir namentlich die Einwirkung der unterphosphorigen Säure studiert und zuerst ihre Wirkung auf Nickel-, Palladium- und Platinsalze untersucht. Wir haben bei diesen Versuchen meist von vornherein mit sehr konzentrierter, namentlich mit gesättigter (ca. 97-proz.) Lösung von Natriumhypophosphit operiert.

Die Versuche mit Kalium-palladium(II)-cyanür ergeben, daß die 1-wertige Stufe, die wir früher bei der Einwirkung von Natrium-amalgam beobachtet haben, sich auch durch Natriumhypophosphit erzielen läßt. Der Effekt mit Natrium-amalgam ist jedoch besser. Erwärmt man Kalium-palladium-cyanür, K_2PdCy_4 , mit 90-proz. Lösung von Natriumhypophosphit und Natronlauge, so wird Wasserstoff entwickelt, und die Lösung zeigt die charakteristischen Reduktionswirkungen des 1-wertigen Palladiums, wobei kein Palladiummetall abgeschieden wird. Diese Wirkung von Natrium-amalgam und Hypophosphit auf das komplexe Cyanür ist wesentlich verschieden von derjenigen, die bei den normalen Verbindungen des Palladiums, wie $PdCl_2$, auftritt, da letztere durch beide Reduktionsmittel sehr rasch zu Metall reduziert werden und mit Hypophosphit stürmische Wasserstoff-Entwicklung eintritt. Die Lösung des Cyanürs zeigt das charakteristische Reduktionsvermögen des 1-wertigen Palladiums, insbesondere solche Wirkungen, welche Hypophosphit allein nicht gibt. Charakteristisch ist namentlich die Reaktion mit alkalischer Bleilösung, welche von der Mischung des Kalium-palladium-cyanürs mit Hypophosphit reduziert wird, während Hypophosphit allein dies nicht tut. Ferner wird Anthrachinon sehr stark reduziert, welches letztere von Hypophosphit und Alkali nur ganz langsam schwach rosa gefärbt wurde. Man kann ferner in der Mischung freies Alkali-cyanid nachweisen, während das angewandte K_2PdCy_4 diese Reaktion nicht gibt. Die meisten anderen Reduktionswirkungen der Mischung sind von denjenigen der unterphosphorigen Säure selbst zu wenig verschieden, um hier verwendet werden zu können.

Mit dem komplexen Cyanür des Platins, K_2PtCy_4 , konnte dagegen keine Reduktion beobachtet werden, d. h. es wurde keine Reduktionswirkung gefunden, welche nicht auch das Hypophosphit selbst gegeben hätte, wobei zu bemerken ist, daß die Wirkungen des 1-wertigen Platins überhaupt etwas schwächer sind, als die des 1-wertigen Palladiums, insofern ersteres alkalische Bleilösung nicht reduziert, wohl aber Anthrachinon, das aber von der Mischung des Platincyanürs mit alkalischem Natriumhypophosphit nicht gefärbt wird. (Anthrachinon-sulfonsäure ermöglicht keine Unterscheidung, weil sie von Hypophosphit allein schon zu rasch reduziert wird.) Ebenso wird in der Flüssigkeit auch mit der Berliner-Blau-

¹⁾ Manchot u. Schmid, B. 63, 2782 [1930].

²⁾ Manchot u. Lehmann, B. 63, 2775 [1930].

Reaktion kein freies Alkalicyanid gefunden. Auftreten von freiem Platin wird ebenfalls nicht beobachtet.

Leichter als die komplexen Cyanüre von Platin und Palladium wird das komplexe Cyanür des Nickels, K_2NiCy_4 , reduziert, wie die Rotfärbung der Lösung anzeigt, aus der wir Nickel(I)-cyanür durch Schwefelsäure ausfällen konnten. Während Sieverts³⁾ der Ansicht war, daß Nickelsulfat durch Alkalihypophosphit nicht reduziert wird, beobachteten wir, daß das Sulfat des Nickels und noch leichter das Acetat von sehr konzentriertem Natriumhypophosphit leicht reduziert wird unter starker Wasserstoff-Entwicklung auch ohne Alkali-Zusatz. Hierbei entstehen dunkle, metallisch glänzende Fällungen. Ganz kürzlich haben Scholder und Häckel⁴⁾ Beobachtungen dieser Art veröffentlicht und auch die Entstehung des Kalium-nickel(I)-cyanürs mit alkalischem Hypophosphit beobachtet, eine Angabe, mit der unsere Beobachtung übereinstimmt. Diese Beobachtung hat im Zusammenhang unserer Versuche einiges Interesse, weil sie die Fähigkeit der unterphosphorigen Säure, die 1-wertige Stufe zu erzeugen, besonders deutlich vor Augen führt. Wir finden also in der Gruppe Nickel, Palladium, Platin, daß durch Natriumhypophosphit in Form der komplexen Cyanüre Nickel leicht und Palladium auch, aber etwas schwieriger zur 1-wertigen Stufe reduziert wird, während Platin widerstandsfähiger ist. Es zeigt auch sonst größeren Widerstand gegen Hypophosphit⁵⁾.

Eigentümlich und interessant ist das Verhalten von Rutheniumsalzen gegen Natriumhypophosphit. Gibt man zu einer konzentrierten (90-proz.) Lösung von Natriumhypophosphit (ohne Alkali, vergl. unten) eine kleine Menge $RuCl_3$ und erwärmt, so kann man bei ca. 48° den Beginn der Wasserstoff-Entwicklung beobachten, die bei 60° stärker, bei 80° sehr stürmisch und bei 90° so stürmisch wird, daß das Reagenzrohr überläuft. Auch bei etwas niedrigerer Temperatur ist die Gasentwicklung stürmisch, und der entweichende Wasserstoff läßt sich bei mäßig weiten Reagenzrohren gleich entzünden. Schon bei mäßigem Erwärmen verblaßt die Farbe sehr stark und wird je nach dem Ruthenium-Gehalt farblos bis schwach gelblich, wobei sich keine Spur von Ruthenium-Metall abscheidet. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt Wasserstoff-Entwicklung ebenfalls allmählich ein, wobei die Farbe von braun über grün in blau und dann in farblos übergeht. Die blaue Farbe beruht auf Zwischen-entstehung von zweiwertigem Ruthenium und das vorangehende Grün auf Mischung von $Ru(III)$ und $Ru(II)$. Die verblaßte Lösung enthält keine Spur von Metall. Bei der Ultrafiltration bleibt kein Rückstand, und im Ultramikroskop können keine Metallteilchen gefunden werden. Also kann die starke Zersetzung der unterphosphorigen Säure nicht auf katalytischer Wirkung von Ruthenium-Metall beruhen, sondern muß auf die Entstehung von 1-wertigem Ruthenium zurückgeführt werden. Die Lösung zeigt viel stärkeres Reduktionsvermögen als das Hypophosphit für sich allein besitzt. Sie gibt nicht nur die Reduktionswirkungen des letzteren, sondern darüber hinaus noch die Reduktion von alkalischer Bleilösung, ferner von Anthrachinon, sowie in saurem Medium

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **64**, 60, 64 [1909].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **198**, 329 [1931].

⁵⁾ Doch kann es zufolge einer vorläufigen Notiz von Scholder (a. a. O.) durch Hypophosphit unter geeigneten Bedingungen zu Metall reduziert werden.

von Indigo-sulfonsäure und Lackmus. Läßt man die entfärbte Mischung von Hypophosphit und RuCl_3 längere Zeit stehen, so geht die Wasserstoff-Entwicklung fort, schließlich aber kommt durch die Berührung mit der Luft Reoxydation des Rutheniums zustande, welche an dem Auftreten blauer bis grüner Farbe, die schließlich in braun übergeht, leicht zu erkennen ist. Man kann auch die blaue Ruthenium(II)-Lösung, nach Gall und Lehmann⁶⁾ bereitet, zur Anwendung bringen oder eine mit ein paar Zinkstückchen versetzte Lösung, wenn man sie abfiltriert, ehe es zur Metall-Abscheidung gekommen ist. Auch diese blaue Lösung verblaßt sehr rasch und gibt die gleichen Erscheinungen wie Ru(III)-Salz. Die unterphosphorige Säure wird durch diese Vorgänge verbraucht, indem sie das Rutheniumsalz fortgesetzt zur 1-wertigen Stufe reduziert, welche sich auf Kosten des Wassers reoxydiert. RuBr_3 hat die gleiche Wirkung wie RuCl_3 , nur bleibt die Farbe etwas dunkler; letzteres noch mehr mit RuJ_3 , welches, in Wasser unlöslich, langsam reduziert und gelöst wird.

Die Wirkung von RuCl_3 auf mit Salzsäure versetztes Hypophosphit ist schwächer als auf letzteres allein; sehr stark ist sie dagegen auf alkalisch gemachte Hypophosphit-Lösung. Letztere zersetzt sich mit RuCl_3 viel heftiger als mit Natronlauge allein und gibt starke Reduktionswirkungen.

Es sei noch hervorgehoben, daß 2-wertiges Ruthenium keinen Wasserstoff entwickelt, und es bleibt daher nur der Schluß auf 1-wertiges Ruthenium übrig. Letzterer steht auch im Einklang mit den Beobachtungen von Manchot und Enk⁷⁾, welche ein Carbonyl des Ruthenium(I)-bromürs beschrieben haben.

2- und 3-wertiges Ruthenium ist also in seinen normalen Salzen gegen Hypophosphit viel widerstandsfähiger als die normalen Salze von Palladium. Auch in der Form seines komplexen Cyanides K_4RuCy_6 wird das 2-wertige Ruthenium im Gegensatz zu Palladium und Nickel weder von Natrium-amalgam, noch von Hypophosphit reduziert. Nur einmal wurden, und zwar mit käuflichem Kalium-ruthenium(II)-cyanür, bei der Einwirkung von Natrium-amalgam sehr geringe Reduktionswirkungen der Flüssigkeit beobachtet gegen ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, gegen Quecksilberchlorid und gegen Anthrachinon. Aber diese Wirkungen sind auf eine Verunreinigung durch Spuren von Palladium zurückzuführen, von dem sich geringe Mengen, wenn sie in der Form des komplexen Palladium(II)-cyanürs auftreten, durch ihre Reduktion zur 1-wertigen Stufe des Palladiums zu erkennen geben.

Als statt mit Natrium-amalgam die Reduktion des Kalium-ruthenium(II)-cyanürs mit Aluminiumgriß versucht wurde, traten diese geringen Reduktionswirkungen in noch schwächerem Maße auf und verschwanden rasch völlig, in Übereinstimmung mit der von uns festgestellten Tatsache, daß aus Kalium-palladium(II)-cyanür durch Aluminiumgriß Palladium-Metall ausgefällt wird. Abscheidung von Ruthenium-Metall wurde hierbei nicht beobachtet, woraus wiederum die große Widerstandsfähigkeit hervorgeht, welche das 2-wertige Ruthenium in der Form des komplexen Cyanürs besitzt, und es stimmt damit gut zusammen, daß das schwächere Reduktionsmittel Natriumhypophosphit normale Ruthenium(II)- und Ruthenium(III)-Salze

⁶⁾ B. 59, 2856 [1926].

⁷⁾ B. 63, 1635 [1930].

zwar zu reduzieren vermag, aber nur zu einwertigen, nicht zur metallischen Stufe im Gegensatz zu Palladium.

Von den anderen drei Metallen der Platingruppe zeigt Rhodium im Verhalten gegen Reduktionsmittel gewisse Ähnlichkeit mit Ruthenium. Gibt man zu Rhodiumtrichlorid, RhCl_3 , konzentriertes Natriumhypophosphit (nicht alkalisch), so verblaßt die Farbe ebenfalls, aber nicht so stark wie beim Ruthenium, und es wird schon in der Kälte, noch stärker beim Erwärmen reichlich Wasserstoff entwickelt, zwar lange nicht so stark wie beim Ruthenium, aber doch sehr deutlich, so daß man in einigen Minuten mit wenig Rhodiumchlorid je nach der Menge des angewendeten Rhodiums leicht 20–30 ccm Wasserstoffgas auffangen kann. Die Lösung reduziert wieder Anthrachinon und alkalische Bleilösung im Unterschied gegen Hypophosphit selbst; also wird auch hier das 3-wertige Metall zu einer niederen Stufe reduziert, und zwar wahrscheinlich ebenfalls zur 1-wertigen Stufe, wengleich eventuell auch die Entstehung der 2-wertigen Stufe die beobachteten Erscheinungen erklären könnte. Das Verhalten des 2-wertigen Rhodiums kann nämlich nicht verglichen werden, weil 2-wertiges Rhodium bisher nur durch die von Manchot mit König und Pflaum⁸⁾ dargestellten Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Verbindungen bekannt geworden ist. In dem Reaktionsgemisch mit Hypophosphit tritt allmählich ein rosafarbiger Niederschlag auf, aber kein durch dunkle Farbe sich verratendes Metall.

Dagegen ist Rhodium nach den Versuchen von J. Düsing ähnlich wie Ruthenium in Gestalt seines komplexen Cyanürs gegen Reduktionsmittel sehr widerstandsfähig. Allerdings ist von diesem Element das komplexe Cyanür der 2-wertigen Stufe nicht bekannt. Man mußte sich deshalb und wegen der Kostbarkeit des Materials damit begnügen, Kalium-rhodium(III)-cyanür, K_3RhCy_6 , nach bekannten Angaben darzustellen und seine Reduktion zu versuchen. Ausgehend von einem käuflichen RhCl_3 bekam man in einem Falle deutliche Reduktionswirkungen, die aber sehr schwach waren und in bestimmter Weise auf Palladium zurückgeführt werden konnten, welches in Spuren als komplexes Cyanür beigemischt war und durch Natrium-amalgam zur 1-wertigen Stufe reduziert wurde.

Von J. Düsing wurde deshalb das für die Darstellung des Cyanürs benutzte käufliche Rhodiumchlorid über das von Manchot und König beschriebene Carbonyl gereinigt, indem Kohlenoxyd bei etwa 140° über das Rhodiumchlorid geleitet und aus dem heraussublimierten Carbonyl Rhodium zurückgewonnen wurde, eine Operation, bei welcher dem Rhodiumtrichlorid beigemischt Palladium zurückbleiben muß, weil sein Carbonyl nicht flüchtig ist. Das aus dem so gereinigten Rhodium hergestellte Kalium-rhodium(III)-cyanür zeigte unter der Einwirkung von Natrium-amalgam keinerlei Reduktions-Erscheinungen mehr und erwies sich bei der spektralanalytischen Untersuchung frei von Palladium, während in dem angewandten Ausgangsmaterial Palladium in sehr kleiner Menge, aber deutlich spektralanalytisch nachgewiesen werden konnte. Die spektralanalytische Untersuchung haben wir nach der Methode von Prof. Gerlach in dessen Institut mit freundlicher Mitwirkung seines Assistenten Dr. Ruthardt ausgeführt, wobei in einer Spur Ausgangsmaterial 10γ Palladium nachgewiesen werden konnten.

⁸⁾ B. 58, 2173 [1925], 60, 2180 [1927].

Bei einem anderen Versuch, wo Rhodiumcyanür aus einem anderen käuflichen Präparat dargestellt war, wurde überhaupt keinerlei Reduktionswirkung beobachtet, und die spektralanalytische Untersuchung zeigte keine Gegenwart von Palladium an. Die Einwirkung von Natrium-amalgam auf Kalium-palladium-cyanür ist somit ein empfindliches Mittel, um Palladium in anderen Salzen der Platingruppe zu erkennen. Man setzt zu diesem Zweck das zu prüfende Salz mit ein wenig KCy um, reduziert mit Natrium-amalgam und prüft auf Reduktionsvermögen. Hierdurch konnten wir noch 100 γ Palladium in 10 ccm nachweisen.

Beim Iridium, wo ebenfalls das Cyanür der 2-wertigen Stufe nicht bekannt ist, ergab der Versuch mit Kalium-iridium(III)-cyanür ebenfalls keine Reduktion weder zu Metall, noch zu einer reduzierenden Stufe. Dagegen ergab die Einwirkung von Hypophosphit (nicht alkalisch) auf $IrCl_3$ deutliche, aber noch schwächere Entwicklung von Wasserstoff als beim Rhodium, begleitet von nicht sehr deutlichem Reduktionsvermögen.

Beim Osmium wurde mit K_4OsCy_6 kein Reduktionsvermögen erzielt, während mit Osmiumtrichlorid Wasserstoff-Entwicklung und Reduktionswirkungen in ähnlichen Erscheinungen wie mit Iridium beobachtet wurden — Versuche, denen natürlich die Kostbarkeit des Materials hinderlich ist.

Wir konnten also 1-wertiges Palladium aus seinem Cyanür auch mittels Natriumhypophosphits erhalten, nicht aber 1-wertiges Platin, dessen 2-wertige Stufe in der Cyanürform, wengleich mittels Natrium-amalgams erhältlich, gegen Hypophosphit zu widerstandsfähig ist. Das Ruthenium zeigt in der Form seines komplexen Cyanürs noch größeren Widerstand gegen Reduktionsmittel als Platin, da es nicht einmal — wie dieses — durch Natrium-amalgam reduziert wird, während die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf die normalen Rutheniumsalze die 1-wertige Stufe liefert, ohne daß, wie bei Palladium, Metall-Abscheidung erfolgt. Ferner wurde auch für Rhodium die Entstehung der 1-wertigen Stufe wahrscheinlich gemacht.

Durch die Feststellung des 1-wertigen Rutheniums wird die Wahrscheinlichkeit der Einwertigkeit beim Eisen vergrößert, zumal die Ähnlichkeit von Eisen und Ruthenium neuerdings durch die Auffindung von Nitroprussidverbindungen des Rutheniums nach Manchot und Düsing⁹⁾ noch verstärkt wurde.

Zur Beurteilung der Existenzfähigkeit der 1-wertigen Stufe von Metallen möchte ich noch folgendes bemerken: Man muß unterscheiden zwischen Metallverbindungen, in welchen außer dem Metall nur Ionen auftreten, und solchen, wo nur Neutralteile auftreten. Verbindungen der ersten Art sind die normalen Salze, der zweiten Art die Carbonyle und Nitrosyle. Außerdem gibt es bekanntlich noch häufiger gemischte Verbindungen, in welchen Ionen und Moleküle gleichzeitig auftreten. In diesen kann die Anzahl der an Metall gebundenen negativen Ionen von 0 auf 1, 2, 3 usw. steigen, und es können dadurch, daß Neutralteile hinzukommen, Wertigkeitsstufen verhältnismäßig stabil werden, die ohne diese Neutralteile sehr unbeständig wären. Während die Bindung der Ionen in den durch die Wertigkeit ausgedrückten Quantitäten erfolgt, wissen wir über die Gesetze, nach denen sich die Anzahl der gebundenen Neutralteile regelt, nur so viel, als Koordinationszahlen und gegenseitige Vertretung von Neutralteilen Anhaltspunkte

⁹⁾ B. 63, 1226 [1930].

bieten. Es ist also klar, daß unterschieden werden muß zwischen 1-wertigen Metallstufen, in welchen nur ein negatives Ion auftritt, wie in CuCl , AuCl oder NiCy , und solchen, bei denen die neben dem Ion verbleibende Affinität durch Neutralteile in Anspruch genommen ist. In letzterem Falle ist natürlich die Gesamtaffinität, also das gesamte Reaktionsvermögen im Vergleich mit Verbindungen ohne Neutralteile, wie NiCy , schon sehr stark abgesättigt, und es müssen demnach solche Verbindungen hinsichtlich der Absättigung des 1-wertigen Metalls als ungefähr gleichstehend mit höheren Wertigkeitsstufen angesehen werden. Das starke Aktionsvermögen, welches von Metallverbindungen mit Einwertigkeit zu erwarten ist, wird durch die Anlagerung von Neutralteilen mehr oder weniger aufgebraucht, also stark verschleiert, und tritt erst bei Zerstörung des Gesamtgebildes wieder in Wirkung.

Niedere Wertigkeitsstufen können aber außer durch Anlagerung von Neutralteilen auch durch Anlagerung von Elektrolyten oder durch gleichzeitige Anlagerung von Elektrolyten und Neutralteilen stabilisiert werden. Es scheint aber, daß durch die Anlagerung von Elektrolyten allein (z. B. KCy) das von niederen Wertigkeitsstufen zu erwartende starke Aktionsvermögen weniger beeinträchtigt wird als durch Anlagerung von Neutralteilen; denn man beobachtet, daß die niederen Wertigkeitsstufen in der Form der komplexen Cyanüre beständiger sind als die reinen Verbindungen des Typus NiCy , aber charakteristische Erscheinungen von solchen, z. B. starkes Reduktionsvermögen, Spaltung des Wassers, noch zeigen. Dies ist aus der Theorie der Komplexe auch verständlich, insofern ja die im Metallkern gebundenen Ionen in ihrer Betätigung gegenüber dem Zentralatom durch die außerhalb des Kerns befindlichen Ionen abgeschwächt sein müssen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material für diese Versuche bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

436. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, IV. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Wechselwirkung zwischen angeregten Farbstoff-Molekülen und Sauerstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Vorgetragen am 28. Mai 1931 auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien; eingegangen am 28. September 1931.)

Die große biologische Bedeutung fluoreszierender Farbstoffe liegt in ihrer Fähigkeit, Licht-Energie in chemische Energie zu verwandeln. Von diesem Gesichtspunkt aus, bauen wir einfache Systeme auf, in denen die photo-sensibilisierende Wirkung adsorbierter, emissionsfähiger Farbstoff-Moleküle beobachtet werden soll. Ein besonders Interesse verdienen Vorgänge, die unter natürlichen Bedingungen verlaufen. Wir untersuchen deshalb die Einwirkung von Luft bzw. reinem Sauerstoff auf adsorptiv festgelegte, angeregte Farbstoff-Moleküle. Eine unmittelbare Beziehung zu Naturvorgängen ist hier gegeben; insbesondere sind es die photodynamischen Erscheinungen, für die eine direkte Beobachtung der Wechselwirkung zwischen angeregten Farbstoff-Molekülen und Sauerstoff von Bedeutung sein wird.