

Silika-Gel übt auf Platinmetalle in saurer Lösung nur geringes Adsorptionsvermögen aus, während ammoniakalische Lösungen sofort hochgradig adsorbiert werden.

Bemerkenswert ist auch die Mitfällung der Platinmetalle bei der Abscheidung des Eisens und Aluminiums durch Ammoniak. Mittels 15-facher Menge Al bzw. Fe konnten kleine Konzentrationen von Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium vollständig niedergeschlagen werden; bei Osmium und Palladium waren die Abscheidungen nur unvollständig.

Chem. Laborat. d. Abteil. für Bergbau, Techn. Hochschule Berlin.

147. Robert Schwarz und Fritz Heinrich: Über das Nitrosoniumchlorid.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. März 1934.)

Die soeben erschienene Abhandlung von E. Tiede¹⁾ über den „roten Chlorwasserstoff“, d. h. die Additionsverbindung $\text{NO}-\text{HCl}$ veranlaßt uns zur Veröffentlichung einiger eigener Versuche über diese interessante, erstmalig von H. Rodebush und O. Yntema²⁾ genauer untersuchte, als „Nitrosoniumchlorid“ zu bezeichnende Verbindung.

Ebenso wie anderen Autoren kam uns dieser Körper rein zufällig und ungewollt in die Hände; er blieb zunächst rätselhaft und konnte erst auf allerhand Umwegen als die schon beschriebene Verbindung $\text{NO}-\text{HCl}$ entlarvt werden. Wir erwähnten sie erstmalig im Jahre 1932 gelegentlich einer Untersuchung³⁾ über die Reaktionen des Germanium-chloroforms, GeHCl_3 . Beim Überleiten des Dampfes dieser Verbindung über molekulares Silber trat in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ein hellroter Beschlag auf, der schon wenige Grade oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft verschwand. Er bildete sich stets nur zu Beginn der Umsetzung mit frischem Silber, größere Mengen waren nicht zu erhalten. Wir vermuteten damals, daß es sich um das monomolekulare Hydrid GeH handele. Als wir der merkwürdigen Erscheinung nachgingen, zeigte es sich, daß die Menge des entstehenden, sehr intensiv gefärbten Körpers von der Menge des angewandten molekularen Silbers abhing, sich nach dem ersten Überleiten des Dampfes von GeHCl_3 (und ebenso von SiHCl_3) nicht mehr vermehrte und also wohl notwendigerweise auf eine am Silber befindliche Verunreinigung zurückzuführen sein mußte.

Das „molekulare“ Silber war nach der Vorschrift von Gomborg und Cone⁴⁾ durch Fällung von Silbernitrat mit Salzsäure und elektrolytische Reduktion des Chlorsilbers dargestellt worden. Wir erinnerten uns nun lange zurückliegender Versuche über die photochemische Zersetzung des Chlorsilbers⁵⁾, bei denen festgestellt wurde, daß ein großer Unterschied im

¹⁾ E. Tiede, B. **67**, 492 [1934].

²⁾ W. H. Rodebush u. Th. O. Yntema, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 332 [1923].

³⁾ R. Schwarz u. F. Heinrich, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 274 [1932].

⁴⁾ Gomborg u. Cone, B. **39**, 3287 [1916].

⁵⁾ R. Schwarz u. H. Stock, B. **54**, 2111 [1921].

photochemischen Verhalten zwischen dem bei Ag-Ionen-Überschuß gefällten Chlorid und dem bei Cl-Ionen-Überschuß gebildeten besteht. Im ersten Fall enthält das Chlorsilber adsorbiertes Silbernitrat, das sich auch durch noch so gründliches Auswaschen nicht entfernen läßt. Selbst bei der nachfolgenden Reduktion zu Silber bleiben Stickoxyde haften, und diese Spuren genügen, um bei der Behandlung des Silbers mit Chlorwasserstoff (oder GeHCl_3 bzw. SiHCl_3) das NO-HCl zu erzeugen. Wie zu erwarten, blieb die Erscheinung aus, als wir das molekulare Silber über das mit Cl-Ionen behaftete Chlorsilber herstellten. Als wir jetzt das Silber ganz fortließen und lediglich dem Chlorwasserstoff Stickoxyd beimengten, erhielten wir in beliebigen Mengen den in dickeren Schichten fast schwarz aussehenden, tief dunkelroten Körper, der dann als das Nitrosoniumchlorid Rodebushs identifiziert wurde.

Wir beschäftigten uns mit den Entstehungs-Bedingungen und den Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindung und stellten fest, daß vollkommen reines, NO_2 -freies Stickoxyd die Additionsverbindung mit Chlorwasserstoff nicht bildet. Bringt man aber eine Spur Sauerstoff oder höhere Stickstoffoxyde zu dem Gemisch, so tritt beim Abkühlen mit flüssiger Luft die rote Verbindung sogleich in Erscheinung. Die Reinigung des Stickoxyds erfolgt am besten durch Überleiten über feinverteiltes Silber, welches die höheren Oxyde reduziert. Bemerkenswert ist, daß weder reines N_2O_3 , noch NO_2 eine gefärbte Additionsverbindung mit HCl geben. Ihre Anwesenheit in Spuren ist aber erforderlich, um die Bildung der Verbindung NO-HCl auszulösen.

Wenn wir den Körper als eine äquimolekulare Molekülverbindung der Zusammensetzung NO-HCl bezeichnen, so geschieht dies im Hinblick auf die Ausführungen von Rodebush und Yntema. Ihnen gelang es ebensowenig wie uns, durch Analyse die Zusammensetzung der Verbindung eindeutig sicherzustellen. Der Grund hierfür ist, daß die Verbindung nur im festen Zustand, nicht aber als Gas beständig ist. Sogar im festen Zustand tritt vor dem Schmelzen Entfärbung ein, NO entweicht gasförmig, es bleibt fester Chlorwasserstoff zurück, der dann bei weiterer Temperatur-Erhöhung schmilzt und verdampft. Der Körper hat also bereits im festen Zustand eine hohe NO-Tension. Dadurch wird eine Molekulargewichts-Bestimmung im Gaszustand unmöglich. Im flüssigen Zustand konnten Rodebush und Yntema unter hohen NO-Drucken die Verbindung beständig erhalten und eine Leitfähigkeits-Messung ausführen, auf Grund deren sie ihr die Formel $[\text{NOH}]^+\text{Cl}^-$ geben. Danach wäre sie als „Nitrosoniumchlorid“ zu bezeichnen. Die Zusammensetzung der Verbindung durch die Aufnahme eines Schmelzdiagramms des Systems NO-HCl zu ermitteln, ist nach ihrem Charakter ebenfalls nicht gegeben. Wir bestimmten mit Hilfe eines Schmelzpunkt-Apparates nach A. Stock die Schmelzpunkte verschiedener Gemische. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bildet sich kein Maximum bei der Zusammensetzung 1 NO : 1 HCl aus, es erfolgt vielmehr eine gleichmäßige Erniedrigung des Schmelzpunkts des Chlorwasserstoffs. Dies entspricht dem Wesen der sehr labilen Verbindung, die nicht unzersetzt schmilzt und daher nur als „verdecktes Maximum“ im Diagramm in Erscheinung treten könnte.

Zum Schluß sei bemerkt, daß wir auch die übrigen Halogenwasserstoffe auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen mit Stickoxyd untersucht haben. Diese Versuche sind jedoch negativ verlaufen.

Tabelle 1.

Zusammensetzung im Mol proz.		Schmelz-
NO	HCl	punkt
40	60	—118°
50	50	—121°
60	40	—124°
66.6	33.3	—130°
75	25	—132°

148. K. Winterfeld und F. W. Holschneider: Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Lupanin (Bemerkungen zu der Mitteilung von G. R. Clemo und R. Raper).

[Aus d. Pharmazent. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 24. März 1934.)

In einer in dieser Zeitschrift¹⁾ erschienenen Abhandlung „Zur Kenntnis des Lupanins“ habe ich gemeinsam mit meinem Mitarbeiter A. Kneuer die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei hoher Temperatur und Druck auf sorgfältig gereinigtes *d*-Lupanin beschrieben. Wir stellten dabei eine Spaltung des *d*-Lupanins in niedrig siedendes β -Lupinan und höher siedende Anteile fest. Das β -Lupinan charakterisierten wir durch die Analyse der Base und eine Reihe von Salzen. Clemo und seine Mitarbeiter²⁾ bestritten jedoch die Tatsache der Spaltung und behaupteten, daß sie bei der Wiederholung unserer Versuche auch keine Spur von β -Lupinan gefunden hätten, sondern neben geringen Mengen von unverändertem Lupanin nur Desoxy-lupanin (Spartein).

Ich habe daraufhin gemeinsam mit meinem Mitarbeiter F. W. Holschneider erneut die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, und zwar diesmal auf *racem.* Lupanin, studiert. Dieses Lupanin war, wie in unserer damaligen Veröffentlichung (l. c.) angegeben, optisch inaktiv und hatte den Schmp. 99°, war also vollkommen rein. Auch jetzt konnten wir wiederum die Spaltung des Lupanins in β -Lupinan und höher siedende Anteile einwandfrei feststellen. Und zwar erhielten wir aus 7.1 g Lupanin (Inhalt von 11 Druckrohren) 2.53 g eines ausschüttelbaren Basen-Gemisches. Dieses lieferte bei der fraktionierten Destillation 0.63 g eines farblosen, wasserhellen Destillates (Sdp._{12–13} 82–83°), das wir einwandfrei als β -Lupinan charakterisierten.

Clemo und Raper teilen in ihrer letzten Mitteilung im März-Heft dieser Zeitschrift³⁾ mit, daß es ihnen nunmehr auch gelungen sei, β -Lupinan zu fassen, allerdings in wesentlich geringerer Menge als wir. Diesen im Gegensatz zu ihrem früheren Versuche stehenden Befund suchen sie damit zu erklären, daß Spuren von Lupinin in ihrem Lupanin vorhanden sein müßten, ohne daß es ihnen jedoch trotz gründlicher Prüfung gelang, Lupinin oder ein Derivat desselben im Lupanin nachzuweisen. Schon früher haben wir darauf hingewiesen, daß das Vorkommen von Lupinin in der blauen Lupine bisher noch nie beobachtet wurde. Um so befremdlicher ist daher die durch keinen experimentellen Befund gestützte Annahme von Clemo, daß Lupinin das Lupanin verunreinigen solle.

¹⁾ B. 64, 150 [1931].

²⁾ B. 64, 1520 [1931].

³⁾ B. 67, 463 [1934].