

JÜRGEN SMIDT und REINHARD JIRA

# Über eine Verbindung des Stickoxyds mit Palladium der Zusammensetzung $\text{PdNOCl}$

Aus dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München  
(Eingegangen am 20. August 1959)

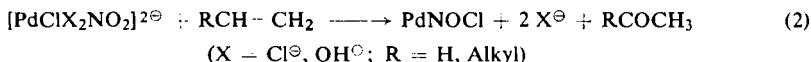
Eine bisher nicht bekannte Verbindung des Stickoxyds mit Palladium der Zusammensetzung  $\text{PdNOCl}$ , die durch Umsetzung einer wäßrigen Palladiumchloridlösung mit Stickoxyd oder einer wäßrigen, nitrithaltigen Palladiumchloridlösung mit Olefinen erhältlich ist, wird beschrieben und bezüglich ihres chemischen Verhaltens mit dem bekannten  $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  verglichen.

Im Rahmen der Untersuchungen über katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetallverbindungen<sup>1)</sup> erhielten wir beim Schütteln einer wäßrigen Palladiumchloridlösung in einer Stickoxydatmosphäre einen dunkelbraunen, kristallinen Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{PdNOCl}$  nach der Gleichung



Das in der Lösung verbleibende Trichloronitropalladat-Anion konnte mit dem Tetrammin-palladiumchlorid als braunoranger Niederschlag der Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_3\text{NO}_2]$  ausgefällt werden. Die Analyse sowie ein Vergleich der Debye-Scherrer- und Röntgen-Goniometer-Diagramme<sup>2)</sup> bewiesen die Identität mit einem nach GRÜNBERG<sup>3)</sup> hergestellten Produkt.

$\text{PdNOCl}$  entsteht ferner bei Reaktionen von Olefinen mit nitrithaltigen Palladiumchloridlösungen, insbesondere solchen, die  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{NO}_2^\ominus$  in annähernd gleichem Mol.-Verhältnis enthalten:



Die Olefine werden dabei zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxydiert. Zum Beispiel werden aus Äthylen, Propylen und Butylen Acetaldehyd, Aceton bzw. Methyläthylketon gebildet.

$\text{PdNOCl}$  ist in Wasser auch in der Wärme sowie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die magnetische Untersuchung<sup>4)</sup> ergab Diamagnetismus, der allerdings bei der festen Substanz von einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus überlagert ist, so daß eine positive Suszeptibilität von  $\chi_M = (19 \pm 12) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  resultiert.

<sup>1)</sup> J. SMIDT und Mitarbb., Angew. Chem. **71**, 176 [1959].

<sup>2)</sup> Die Untersuchungen wurden am Mineralogischen Institut der Techn. Hochschule München (Direktor: Prof. Dr. W. BORCHERT) ausgeführt.

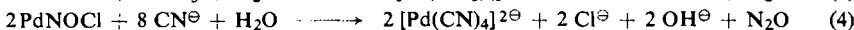
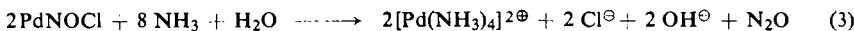
<sup>3)</sup> A. A. GRÜNBERG, Izvestija Inst. Izučenija Platiny **11**, 104 [1933]; s. Gmelin-Handbuch, Pd-Band, S. 352.

<sup>4)</sup> Die magnetischen Untersuchungen wurden am Physikalischen Institut der Techn. Hochschule München (Dir.: Prof. Dr. G. Joos †) ausgeführt.

In seinem sonstigen Verhalten unterscheidet es sich grundlegend von den uns bisher bekanntgewordenen Nitrosylkomplexen des Palladiums  $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{SO}_4$ , die 1926 von W. MANCHOT und A. WALDMÜLLER<sup>5)</sup> zuerst beschrieben worden sind. Der Diamagnetismus, den W. P. GRIFFITH, J. LEWIS und G. WILKINSON<sup>6)</sup> für  $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  fanden, konnte bestätigt werden.

$\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  zersetzt sich im Gegensatz zu  $\text{PdNOCl}$  mit Wasser, wobei Palladiumchlorid und Stickoxyd entstehen, welche nach Gleichung (1) miteinander unter Bildung von  $\text{PdNOCl}$  reagieren. Offenbar handelt es sich hierbei um den unter diesen Bedingungen von MANCHOT und WALDMÜLLER beobachteten schwarzen Niederschlag.

Die Umsetzung mit starken Komplexbildnern, wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{KCN}$ , liefert im Fall des  $\text{PdNOCl}$  neben dem Tetrammin- bzw. Tetracyanokomplex des Palladiums in glatt verlaufender Reaktion Distickstoffmonoxyd, während bei den Umsetzungen mit  $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  Stickoxyd neben Spuren von Distickstoffmonoxyd entsteht. Die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  dürfte in diesem Fall wohl auf Verunreinigungen an  $\text{PdNOCl}$  beruhen, das auf eben beschriebene Weise durch Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren gebildet wird.



Die Zersetzung mit  $\text{NH}_3$  verläuft über eine gelbe, also offenbar  $\text{Cl}$  in innerer Sphäre enthaltende Zwischenverbindung, die sich jedoch innerhalb einiger Sekunden mit überschüssigem Ammoniak entfärbt.

Mit Dimethylformamid zersetzt sich  $\text{PdNOCl}$  in ähnlicher Weise unter Bildung einer gelben Lösung.

Die Zersetzung mit wäßriger Salzsäure, die beim  $\text{PdNOCl}$  wesentlich langsamer als mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{KCN}$  verläuft, liefert ca. 30–35 Vol.-%  $\text{N}_2\text{O}$  und 60–65 Vol.-%  $\text{NO}$ , so daß etwa die Hälfte des gebundenen  $\text{NO}$  als  $\text{N}_2\text{O}$ , die andere als  $\text{NO}$  freigesetzt wird. Aus  $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  entsteht natürlich wieder reines  $\text{NO}$ .

Bei der thermischen Zersetzung wird in beiden Fällen  $\text{NO}$  als gasförmiges Reaktionsprodukt gebildet. Nimmt man den Zersetzungsrückstand des  $\text{PdNOCl}$  in Ammoniak oder wäßriger Salzsäure auf, so erhält man die Hälfte des in ihm enthaltenen Palladiums als Metall, die andere geht als Ammin- bzw. Chlorokomplex in Lösung. Das Vorliegen von  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}$ , das unter dem Einfluß dieser Agenzien disproportioniert<sup>7)</sup>, wurde nicht untersucht. Auffallend ist jedoch das Nichterscheinen des immer bei der Umsetzung von festem oder gelöstem Palladiumchlorid mit wäßrigem Ammoniak auftretende, rosarote Vauquelinsche Salz  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ .

Für die Struktur des  $\text{PdNOCl}$ , die Oxydationszahl des Palladiums und die Ladung des  $\text{NO}$  ziehen wir drei Möglichkeiten in Betracht. Sie entsprechen dem polymeren Charakter, den wir wegen der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und wegen der koordinativen Ungesättigtheit eines monomeren  $\text{PdNOCl}$  annehmen.

Die Entstehung von  $\text{N}_2\text{O}$  bei den Zersetzungreaktionen des  $\text{PdNOCl}$  weist auf das Vorliegen von  $\text{NO}^\ominus$  im Komplex hin. Die einzelnen, planaren  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Einheiten wären

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2363 [1926].

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] **1959**, 1778.

<sup>7)</sup> R. KANE, Philos. Trans. **1842**, 280; siehe auch Gmelin-Handbuch, Pd-Band, S. 272.

dann über Cl- und NO-Brücken miteinander verbunden, so daß das Palladium  $dsp^2$ -Konfiguration erhält, womit eine Analogie zum Palladiumchlorid bestünde.

Eine andere Möglichkeit für eine  $dsp^2$ -Struktur mit 4fach planar koordiniertem  $Pd^{II}$  wäre durch das Vorliegen von Hyponitritgruppen gegeben, bei denen sowohl N wie auch O an das Palladium gebunden sind. Die Zersetzungreaktionen hätten dann ihr Analogon in der Säurezersetzung von  $K_2SO_3(NO)_2$ <sup>8)</sup>. In beiden Fällen bestünde die Bildungsgleichung (1) in einer Disproportionierung des Stickoxyds.

Dagegen zeigt das IR-Spektrum eine Doppelbande bei 1764 und 1712/cm; sie liegt also in einem Bereich, den WILKINSON und Mitarbb.<sup>6,9)</sup> der N-O-Valenzschwingung des  $NO^{\oplus}$ -Kations zuordnen. Palladium hätte dann, wie dieselben Autoren für das  $Pd(NO)_2Cl_2$  annehmen, die Oxydationszahl Null. Die Doppelstruktur der Bande spricht für die Bindung von 2 Molekülen NO an ein Palladiumatom, was wiederum in Form von Brücken möglich ist, die hier aber tetraedrisch zusammen mit den Cl-Brückenatomen um das Palladiumatom einer Struktureinheit mit  $sp^3$ -Konfiguration angeordnet wären.

Eine endgültige Entscheidung hierüber ist noch nicht möglich.

Prof. Dr. G. Joost, Prof. Dr. H. EWALD, Prof. Dr. W. BOCHERT und Prof. Dr. E. O. FISCHER sind wir für ihr Entgegenkommen, mit dem sie die magnetischen, röntgenographischen bzw. IR-Untersuchungen ermöglichten, zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Darstellung von $PdNOCl$

a) Eine  $1/10$  molare, wäßrige  $PdCl_2$ -Lösung, die zur besseren Löslichkeit des  $PdCl_2$  eine geringe Menge Salzsäure enthält, wird in einer Hydrierungsapparatur, nachdem der Luftsauerstoff durch Stickstoff und Stickoxyd entfernt worden ist, mit NO unter Schütteln umgesetzt. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist die Gasaufnahme nach 1–2 Std. praktisch beendet. Das gebildete  $PdNOCl$  wird abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Die Ausb. beträgt bei Abwesenheit von Sauerstoff über 80% d. Th., bez. auf die Hälfte des eingesetzten  $PdCl_2$ .

b) 100 ccm einer  $1/10$  molaren, wäßrigen  $PdCl_2$ -Lösung, welcher 0.7 g  $NaNO_2$  und 2 ccm konz.  $H_2SO_4$  zugesetzt wurden, werden in der oben beschriebenen Apparatur mit Äthylen, Propylen oder Butylen umgesetzt, wobei innerhalb von 1 Stde. praktisch die stöchiometrische Menge Olefin aufgenommen wird. Die Reaktion verläuft nur dann glatt, wenn die Lösung  $PdCl_2$  und  $NaNO_2$  im Mol.-Verhältnis 1:1 enthält. Ein höherer Nitritgehalt inhibiert die Umsetzung stark, ein geringerer führt dagegen in üblicher Weise<sup>1)</sup> zu einer nebenher laufenden Palladiumausscheidung.

Die Ausbeute an  $PdNOCl$ , das, wie oben beschrieben, filtriert und getrocknet wird, beträgt fast 90% d. Th.; der bei Verwendung von Äthylen mit einer Ausbeute von 90–95% anfallende Acetaldehyd wird durch Destillation aus dem Filtrat entfernt.

$PdNOCl$  (172.2) Ber. Cl 20.59 N 8.14 O 9.29 Pd 61.9  
Gef. Cl 20.4 N 7.7 O 9.43 Pd 61.9

<sup>8)</sup> E. WEITZ und F. ACHTERBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1718 [1933].

<sup>9)</sup> J. LEWIS, R. J. IRVING und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. **7**, 32 [1958]; W. P. GRIFFITH, J. LEWIS und G. WILKINSON, ebenda **7**, 38 [1958].

2. *Beschreibung der Zersetzungsapparatur:* Die Zersetzungsapparatur bestand aus einem 250 ccm fassenden Rundkolben, der mit einem Tropftrichter zur Aufnahme der Zersetzungsfüssigkeit versehen ist und über einen Tubus mit einer Töpler-Pumpe in Verbindung steht. Nach dem Evakuieren läßt man die Flüssigkeit dem im Kolben vorgelegten Produkt zu tropfen und bringt das entweichende Gas mit der Töpler-Pumpe in eine Gasbürette, die als Sperrflüssigkeit 50-proz. Kalilauge enthält. Die Gasanalysen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen, Modell 154, ausgeführt.

## R. DIETER FISCHER

### Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXIII<sup>1)</sup>

## IR-spektroskopische Untersuchungen der $\nu$ -CO-Banden an Metallcarbonylkomplexen mit zentrisch- $\pi$ -gebundenen organischen Ringsystemen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. August 1959)

Die systematische Untersuchung der  $\nu$ -CO-Banden an Derivaten des  $C_6H_6Cr(CO)_3$  und  $C_5H_5Mn(CO)_3$  hinsichtlich Zahl und Lage der Absorptionen führt, vor allem in Verbindung mit den Dipolmomenten, zu Einblicken in die Bindungsverhältnisse der Komplexe. Das verschieden tief eindringende des Ring- $\pi$ -Elektronensextetts in die Metall-Orbitale, die Polarität der Verbindungen sowie der Metall...C- und C...O-Bindungsgrad stehen in Zusammenhang mit diesen Größen. Selbst funktionelle Gruppen am koordinativ gebundenen Fünf- und Sechsring beeinflussen noch die  $\nu$ -CO-Frequenz auf charakteristische Weise, so daß eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Ringsubstituenten und den CO-Gruppen über das Zentralatom hinweg anzunehmen ist. Eine Verteilung der negativen Formalladung des Metallatoms auf die Liganden und eine damit zusammenhängende Vorstellung von dem Zustandekommen des Dipolmoments werden erörtert.

Wie eine Reihe von Arbeiten<sup>2-4)</sup> zeigt, geben infrarotspektroskopische Untersuchungen an Koordinationsverbindungen unter anderem Aufschluß über die Bindungsfestigkeit der Liganden sowie das elektronische Verhalten des Zentralmetalls. Bei substituierten Carbonylverbindungen ist es nun nicht allzu häufig möglich, die durch einen bestimmten Substituentenaustausch allein bewirkten Frequenzverschiebungen der  $\nu$ -CO-Banden ohne tiefere geometrische Veränderungen am Molekül zu verfolgen.

<sup>1)</sup> XXXII. Mitteil.: E. O. FISCHER, N. KRIEBITZSCH und R. D. FISCHER, Chem. Ber. 92, 3214 [1959].

<sup>2)</sup> F. A. COTTON, A. D. LIEHR und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 1, 175 [1955].

<sup>3)</sup> J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1955, 4461; 1958, 3203; J. inorg. nucl. Chem. 8, 67 [1958].

<sup>4)</sup> O. VOHLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957.