

JÜRGEN SMIDT und REINHARD JIRA

Über eine Verbindung des Stickoxyds mit Palladium der Zusammensetzung PdNOCl

Aus dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

(Eingegangen am 20. August 1959)

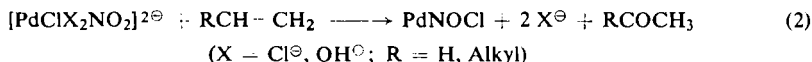
Eine bisher nicht bekannte Verbindung des Stickoxyds mit Palladium der Zusammensetzung PdNOCl, die durch Umsetzung einer wäßrigen Palladiumchloridlösung mit Stickoxyd oder einer wäßrigen, nitrithaltigen Palladiumchloridlösung mit Olefinen erhältlich ist, wird beschrieben und bezüglich ihres chemischen Verhaltens mit dem bekannten Pd(NO)₂Cl₂ verglichen.

Im Rahmen der Untersuchungen über katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetallverbindungen¹⁾ erhielten wir beim Schütteln einer wäßrigen Palladiumchloridlösung in einer Stickoxydatmosphäre einen dunkelbraunen, kristallinen Niederschlag der Zusammensetzung PdNOCl nach der Gleichung



Das in der Lösung verbleibende Trichloronitropalladat-Anion konnte mit dem Tetrammin-palladiumchlorid als braunoranger Niederschlag der Zusammensetzung [Pd(NH₃)₄][PdCl₃NO₂] ausgefällt werden. Die Analyse sowie ein Vergleich der Debye-Scherrer- und Röntgen-Goniometer-Diagramme²⁾ bewiesen die Identität mit einem nach GRÜNBERG³⁾ hergestellten Produkt.

PdNOCl entsteht ferner bei Reaktionen von Olefinen mit nitrithaltigen Palladiumchloridlösungen, insbesondere solchen, die PdCl₂ und NO₂⁻ 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.

PdNOCl ist in Wasser auch in der Wärme sowie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die magnetische Untersuchung⁴⁾ 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.

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

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

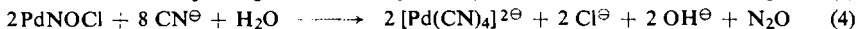
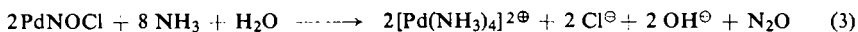
³⁾ A. A. GRÜNBERG, Izvestija Inst. Izučenijsu Platiny **11**, 104 [1933]; s. Gmelin-Handbuch, Pd-Band, S. 352.

⁴⁾ 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. WALDMÜLLER⁵⁾ zuerst beschrieben worden sind. Der Diamagnetismus, den W. P. GRIFFITH, J. LEWIS und G. WILKINSON⁶⁾ 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 PdNOCl mit Wasser, wobei Palladiumchlorid und Stickoxyd entstehen, welche nach Gleichung (1) miteinander unter Bildung von 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 NH_3 oder KCN , liefert im Fall des 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 N_2O dürfte in diesem Fall wohl auf Verunreinigungen an PdNOCl beruhen, das auf eben beschriebene Weise durch Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren gebildet wird.



Die Zersetzung mit NH_3 verläuft über eine gelbe, also offenbar Cl in innerer Sphäre enthaltende Zwischenverbindung, die sich jedoch innerhalb einiger Sekunden mit überschüssigem Ammoniak entfärbt.

Mit Dimethylformamid zersetzt sich PdNOCl in ähnlicher Weise unter Bildung einer gelben Lösung.

Die Zersetzung mit wäßriger Salzsäure, die beim PdNOCl wesentlich langsamer als mit NH_3 und KC Nverläuft, liefert ca. 30–35 Vol.-% N_2O und 60–65 Vol.-% NO , so daß etwa die Hälfte des gebundenen NO als N_2O , die andere als NO freigesetzt wird. Aus $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ entsteht natürlich wieder reines NO .

Bei der thermischen Zersetzung wird in beiden Fällen NO als gasförmiges Reaktionsprodukt gebildet. Nimmt man den Zersetzungsrückstand des 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 $\text{Pd}^{\text{I}}\text{Cl}$, das unter dem Einfluß dieser Agenzien disproportioniert⁷⁾, 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 PdNOCl , die Oxydationszahl des Palladiums und die Ladung des 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 PdNOCl annehmen.

Die Entstehung von N_2O bei den Zersetzungsreaktionen des PdNOCl weist auf das Vorliegen von NO^\ominus im Komplex hin. Die einzelnen, planaren Pd^{II} -Einheiten wären

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2363 [1926].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1959**, 1778.

⁷⁾ 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 Zersetzungsreaktionen hätten dann ihr Analogon in der Säurezersetzung von $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2$ ⁸⁾. 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.^{6,9)} der N—O-Valenzschwingung des NO^\oplus -Kations zuordnen. Palladium hätte dann, wie dieselben Autoren für das $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ annehmen, die Oxydationszahl Null. Die Doppelstruktur der Bande spricht für die Bindung von 2 Molekeln 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 Luft-sauerstoff durch Stickstoff und Stickoxyd entfernt worden ist, mit NO unter Schütteln umgesetzt. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist die Gasaufnahme nach 1–2 Stdn. 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 Weise¹⁾ 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

⁸⁾ E. WEITZ und F. ACHTERBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1718 [1933].

⁹⁾ 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 Zersetzungsflüssigkeit 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 zutropfen 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, XXXIII¹⁾

IR-spektroskopische Untersuchungen der ν -CO-Banden an Metallcarbonylkomplexen mit zentrisch- π -gebundenen organischen Ringsystemen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. August 1959)

Die systematische Untersuchung der ν -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 tiefe Eingreifen des Ring- π -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 ν -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 Arbeiten²⁻⁴⁾ 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 ν -CO-Banden ohne tiefere geometrische Veränderungen am Molekül zu verfolgen.

¹⁾ XXXII. Mittell.: E. O. FISCHER, N. KRIEBITZSCH und R. D. FISCHER, Chem. Ber. **92**, 3214 [1959].

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

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

⁴⁾ O. VOHLER, Dissertat. Techn. Hochschule München **1957**.