

Neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Metallcarbonyle: Über Metallcarbonylwasserstoffe¹⁾.

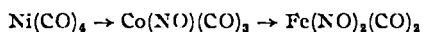
Von Prof. Dr. W. HIEBER.

(Eingeg. 15. Juni 1936.)

Nach Arbeiten mit Dr.-Ing. K. Krämer und Dipl.-Ing. H. Schulten.

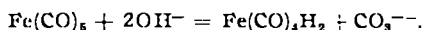
Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Die Elemente der Eisen- und Platingruppe zeigen außerordentlich häufig das Bestreben, Verbindungen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration — mit 18, oft auch 16 Elektronen —, sog. „Durchdringungskomplexe“, zu bilden. Handelt es sich hierbei um Kohlenoxydverbindungen, Metallcarbonyle und ihre zahlreichen Derivate, so sind diese gewöhnlich nichtsalsartig, mehr oder weniger symmetrisch gebaut und durch Diamagnetismus, Flüchtigkeit usw. ausgezeichnet. Experimentell wurde dies z. B. durch die Existenz und die physikalischen Eigenschaften der stickoxyds substituierten Metallcarbonyle des Eisens und Kobalts²⁾, sowie neuerdings auch reiner Metallnitrosyle, wie des Kobalttrinitrosyls $\text{Co}(\text{NO})_3$, begründet. Bei diesen Verbindungen wird die 18er Schale dadurch erreicht, daß vom Stickoxyd die sämtlichen drei freien Stickstoffelektronen an der Bindung mit dem Metallatom teilnehmen; außerdem aber muß, um das Oktett des Stickstoffs zu vervollständigen, eine gleichzeitige Elektronenbindung mit dem Metall Platz greifen, d. h. das Stickoxyd ist auch durch eine reine Covalenz gebunden, während für das Kohlenoxyd nur eine koordinative Covalenz in Frage kommt. Diese Anschauung wird physikalisch durch den zunehmenden Dipolcharakter in der Reihe



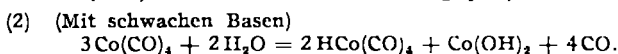
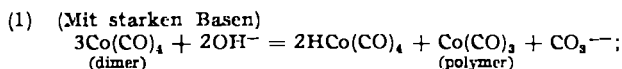
bewiesen; in chemischer Hinsicht namentlich dadurch, daß nur das Kohlenoxyd, nicht das Stickoxyd durch andere Moleküle, besonders durch Amine, welche gleichfalls durch eine koordinative Covalenz oder rein dipolartig am Metall gebunden sind, ersetzbar ist.

Besonders charakteristisch für die Tendenz zur Ausbildung einer 18er Schale ist die Existenz der Metallcarbonylwasserstoffe. Sie findet ihren sinnfälligsten Ausdruck in der Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls³⁾ im Sinne der Gleichung:



Eine ähnliche Reaktion konnte auch beim Kobaltcarbonyl und seinen Derivaten beobachtet werden, die Isolierung dieser Wasserstoffverbindung und die Untersuchung ihrer Eigenschaften war jedoch erst neuerdings möglich.

Die Basenreaktion des Kobaltcarbonyls $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁴⁾ verläuft nur formal etwas komplizierter als beim Eisencarbonyl, und zwar im Sinne der folgenden beiden Reaktionen:



¹⁾ Letzte Mitteilungen über Metallcarbonyle von W. Hieber u. Mitarb. vgl. *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 332, 337, 349 [1935]; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **40**, 158 [1934].

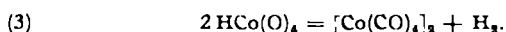
²⁾ W. Hieber u. J. St. Anderson, *Z. anorg. allg. Chem.* **208**, 238 [1932]; **211**, 132 [1933].

³⁾ W. Hieber u. F. Leutert, ebenda **204**, 145 [1932]; W. Hieber u. H. Vetter, ebenda **212**, 145 [1933].

⁴⁾ Zu beachten ist, daß das gewöhnliche Kobaltcarbonyl dimere, das Eisentetracarbonyl trimere Struktur $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ besitzt; beide sind nichtflüchtige Verbindungen ohne symmetrische Elektronenhülle; in scharfem Gegensatz hierzu sind die Wasserstoffverbindungen monomer und leicht flüchtig; Eigenschaftssprung!

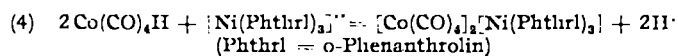
Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Darstellung der Kobaltwasserstoffverbindung gegenüber der des Eisens liegt darin, daß die alkalische Lösung nur in einer rund 10fach größeren Verdünnung (etwa $1/17$ Mol/l) erhalten werden kann. Sowohl bei der Säurezersetzung der alkalischen Reaktionslösung, wie bei der darauffolgenden Hochvakuumdestillation darf ferner wegen der erheblichen Empfindlichkeit der Verbindung die Temperatur -20° nicht überschritten werden. Peinlichster Luftausschluß ist wegen der enormen Oxydierbarkeit ebenso wie beim Eisencarbonylwasserstoff unumgängliche Voraussetzung.

Die bei tiefen Temperaturen blaßgelbe kristallisierte Verbindung schmilzt bei -22° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche sich bei etwa -18° unter einem förmlichen Absieden des Wasserstoffs und Hinterlassung kristallisierten reinsten Kobaltcarbonyls zersetzt:

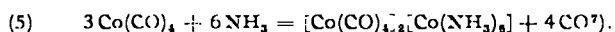


Nach dieser Reaktion gelingt es auch, die Verbindung zu analysieren, insbesondere den Wasserstoffgehalt quantitativ festzustellen⁵⁾.

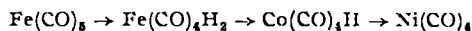
Der freie Kobaltcarbonylwasserstoff ist mannigfachen Reaktionen zugänglich, die auf der lockeren Bindung des Wasserstoffatoms beruhen. Charakteristisch sind die Umsetzungen mit komplexen Kationen von Schwermetallen und die Stabilisierung durch Anlagerung von Basen wie Pyridin, o-Phenanthrolin u. a. Derartige Schwermetallderivate können sogar unmittelbar aus der ammoniakalischen Hydridlösung (nach Gl. 2) erhalten werden, z. B.⁶⁾.



Auch $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Co}(\text{Phthrl})_3]$, die entsprechende Kobaltverbindung, fällt schwerlöslich aus, während die Ammoniakate wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ verhältnismäßig leicht löslich sind, so daß ihre Isolierung oft nur aus freiem Kobaltcarbonylwasserstoff und konz. Hexamminsalzlösung möglich ist. Die Kobaltverbindung $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ entsteht übrigens auch unmittelbar bei der Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf Kobaltcarbonyl:



Man kann den Kobaltcarbonylwasserstoff ebenso wie die Eisenverbindung als ein „Pseudonickelcarbonyl“ ansprechen; denn die Gruppen FeH_2 und CoH verhalten sich wie ein dem Nickel ähnliches Pseudoatom. In der nunmehr geschlossenen Reihe der Verbindungen



besteht eine stetige Abstufung der physikalischen Eigenschaften im Sinne der Verminderung des Dipolcharakters, wie es aus strukturellen Gründen ebenso wie bei den Metallnitrosocarbonylen zu erwarten ist. In jedem Fall handelt

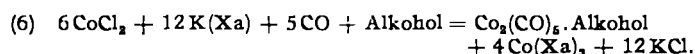
⁵⁾ Tensionsmessungen am $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ werden zurzeit noch durchgeführt.

⁶⁾ Es steht noch keineswegs fest, ob diese Verbindungen wirklich eine rein salzartige Struktur besitzen oder als mehrkernige Nichteinktrolyte aufzufassen sind; experimentelle Untersuchungen hierüber sind noch im Gange. Der eckigen Klammer $[\]$, die in den obigen Formeln der Übersichtlichkeit halber verwendet wurde, soll daher noch keine strukturelle Bedeutung beigelegt werden.

⁷⁾ Zusammengezogen aus Gleichung (2) und dem Vorgang: $2\text{Co}(\text{CO})_4\text{H} + \text{Co}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] + 2\text{H}_2\text{O}.$

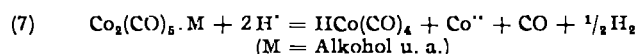
es sich um eine (fast) völlige Einbeziehung der Wasserstoffatome in den Verband des Metallatoms bzw. des Radikals $\text{Me}(\text{CO})_4^{\cdot}$ ⁸⁾; hiermit erklärt sich auch die im Vergleich zum Verhalten der polymeren Tetracarbonyl von Eisen und Kobalt eingetretene tiefgehende Eigenschaftsänderung.

Die Bildungstendenz derartiger Verbindungen zeigt sich ferner eindrucksvoll in den Kohlenoxydreaktionen gewisser, namentlich schwefelhaltiger, normaler und komplexer Salze der Metalle der Eisengruppe. Besonderes Interesse verdienen in dieser Hinsicht die Xanthogenate. Vom Kobalt existiert nur ein normales $\text{Co}(3)$ -Xanthogenat, welches in organischen Mitteln löslich ist und kein Kohlenoxyd absorbiert. Geht aber die Einwirkung von $\text{Co}(2)$ -salz auf Alkalixanthogenat in Kohlenoxydatmosphäre unter Luftausschluß vor sich, so findet Absorption statt im Sinne folgender Umsetzung:



(Xa = Rest der Äthylxanthogensäure = $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}(\text{S}) \cdot \text{S} -$).

Die hiernach entstehende, schon früher bekannte Carbonylverbindung⁹⁾ zersetzt sich mit Säuren unter Bildung von Carbonylwasserstoff:



Es besteht allgemein die Aussicht, auf solche Reaktionen eine neue und einfache Darstellung von Metallcarbonylen zu gründen.

Eine weitere Methode, um z. B. aus dem technischen Eisenpentacarbonyl reine Kohlenoxydverbindungen anderer Metalle darzustellen, geht von den oben erwähnten Schwermetallderivaten der Carbonylwasserstoffe aus¹⁰⁾. Diese sind gerade vom Eisencarbonylwasserstoff sehr leicht zugänglich und verhalten sich, wie der eine von uns (K. Krümer) gefunden hat, bereits als „gemischte Carbonyle“ mit verschiedenen Metallatomen im Molekül; sie geben so

⁸⁾ Vgl. hierzu Note 4, S. 463.

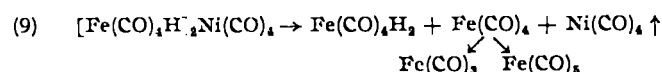
⁹⁾ W. Hieber u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1092 [1932].

¹⁰⁾ W. Hieber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 158 [1934] u. die dort zit. Lit.

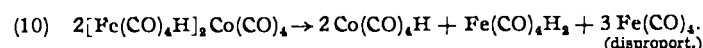
unter geeigneten Bedingungen durch Substitution des Ammoniaks durch Kohlenoxyd auch die reine Kohlenoxydverbindung des anderen Metalls, z. B.



Die Existenz der reinen Kohlenoxydverbindung mit beiden Metallen im Molekül ist durch das Verhalten der Reaktionslösung wahrscheinlich gemacht. Wie andere mehrkernige Komplexe unterliegt sie einer leichten Spaltbarkeit in die Einzelkomponenten:



Die entsprechende Kobaltverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ verhält sich zunächst sinngemäß analog; das intermediär gebildete, gemischte Eisen-Kobalt-Carbonyl zersetzt sich indessen in bemerkenswerter Weise unter Wanderung eines Teils des Wasserstoffs zum Kobaltatom unter Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$:



Die genannten Umsetzungen sind in allen Fällen quantitativ festgestellt. Die Reaktionen dieser Art werden in verschiedener Hinsicht bearbeitet und wesentlich erweitert¹¹⁾.

Die Existenz der Metallcarbonylwasserstoffe erklärt erst einwandfrei die Reaktionsweise der Metallcarbonyle und ihrer Derivate. Besonders mannigfaltig gegenüber den anderen Metallcarbonylen erscheinen die Reaktionen der Kohlenoxydverbindungen des Eisens und Kobalts; dies ist aber im wesentlichen nur dadurch verursacht, daß bei diesen beiden Metallen die Zahl der pro Metallatom maximal gebundenen Kohlenoxydmoleküle — 5 im $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 4 im $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — nicht mit ihrer Koordinationszahl zusammenfällt, wie es bei den Metallen der Chromgruppe und beim Nickel der Fall ist¹²⁾. [A. 65.]

¹¹⁾ Eine besonders in experimenteller Hinsicht ausführlichere Veröffentlichung, auch über die Arbeiten über Kobaltcarbonylwasserstoff und seine Derivate, erfolgt demnächst an anderer Stelle.

¹²⁾ Vgl. hierzu W. Hieber u. E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. 221, 352f. [1932].

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte.

Verhältnis von Silbernitrat zu Silberchlorid.

Von Prof. Dr. O. HÖNIGSCHMID und R. SCHLEE.

Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.

(Eingeg. 17. Juni 1936.)

Zu den alten, jedoch immer wieder zur Neubearbeitung reizenden Problemen der Atomgewichtsforschung gehört die möglichst genaue Festlegung der fundamentalen Atomgewichte, welche die Grundlage für die Ermittlung aller anderen Atomgewichtswerte bilden. Hierzu gehören in erster Linie jene des als sekundäre Basis dienenden Silbers, des Stickstoffs und der Halogene. Einen Beitrag zur Förderung dieses Problems bildet die vorliegende Untersuchung, die sich mit der quantitativen, auf trockenem Wege bewirkten Umwandlung von Silbernitrat in Chlorsilber beschäftigt.

Da die beiden Verhältnisse $\text{AgNO}_3 : \text{Ag}$ und $\text{AgCl} : \text{Ag}$ durch andere in unserem Laboratorium ausgeführte Bestimmungen bereits genau festgelegt sind, mußten sich aus den Ergebnissen der erwähnten Umwandlung die Atomgewichte von Silber, Stickstoff und Chlor unabhängig von anderen Atomgewichtsgrößen berechnen lassen.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung leitete uns nicht so sehr die Absicht, diese drei Atomgewichte neuerdings genau zu bestimmen, da uns hierzu andere unmittelbare und damit zuverlässigere Methoden zur Verfügung

stehen, als vielmehr die Hoffnung, daß die auszuarbeitende und auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfende Methode auch zur Bestimmung des Atomgewichts des Jods Verwendung finden könnte, dessen heute gültiger Wert nur auf der von dem einen von uns gemeinsam mit Striebel¹⁾ ausgeführten Umwandlung von Silberjodid in Silberchlorid beruht.

Es zeigte sich, daß die Umwandlung von Silbernitrat in Silberchlorid auf trockenem Wege durch Erhitzen des Nitrats im Chlorwasserstoffstrom quantitativ durchführbar ist, und die Ergebnisse bilden immerhin eine Stütze für die derzeit gültigen Atomgewichte von Silber, Stickstoff und Chlor, weshalb sie hier mitgeteilt seien. Allerdings darf man an eine so mittelbare Methode, wie die vorliegende, die drei unabhängig von einander bestimmte Verhältnisse zur Berechnung der gesuchten Atomgewichte heranzieht, keine so hohen Ansprüche in bezug auf Genauigkeit stellen, wie etwa an eine unmittelbare Bestimmung, die nur mit einem genau meßbaren Verhältnis rechnet.

¹⁾ O. Hönigschmid u. H. Striebel, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband 283 [1931] u. Z. anorg. allg. Chem. 208, 53 [1932].