

## Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Metallorganoverbindungen\*)

Von Prof. Dr. FR. HEIN, Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig

Eingeg. 4. Juni 1938

### I. Salznatur der Alkalimetallalkyle.

Die Organometallverbindungen im eigentlichen Sinne — „echte Organometalle!“ — sind Metallderivate, in welchen die Metallvalenzen entweder vollständig oder teilweise durch Alkylgruppen, also organische Reste, abgesättigt sind und das Metall dementsprechend unmittelbar an Kohlenstoff gebunden ist. Die Eigenschaften dieser Substanzen weichen im allgemeinen erheblich ab von denen der Salze, der üblichen Metallverbindungen. So gleichen sie im Aussehen und Verhalten oft organischen Verbindungen, denn sie sind vielfach farblose Flüssigkeiten, mehr oder weniger flüchtig und unlöslich in Wasser, dafür aber häufig völlig mischbar mit indifferenten organischen Medien, wie Kohlenwasserstoffen usw. Demgemäß sind sie auch im allgemeinen Nichtelektrolyte, d. h., sie vermögen nicht wie die Salze zu ionisieren, und daher versagen hier die gewohnten analytischen Reaktionen auf die betr. Metalle. Die Bindungsart ist also typisch organisch oder wie man sagt homöopolar (kovalent). Die Valenzelektronen der Metalle gehen demnach nicht wie bei der Salzbindung restlos in den Elektronenverband des Partners über, sondern verbleiben, gepaart mit den verfügbaren Elektronen der Organoreste, „anteilig“ auch beim Metall.

Die Gegenwart von Metallen verrät sich häufig nur durch das besondere Reaktionsvermögen dieser Verbindungen, wobei die Fähigkeit zur Umsetzung mit anderen Metallen bzw. Metallsalzen vor allem charakteristisch erscheint. Die z. T. hervorragende synthetische Bedeutung der Metallorganoverbindungen (Zinkalkyle, Grignard-Verbindungen, Alkalialkyle) geht übrigens nur auf diese Leichtigkeit des Reagierens zurück.

Von großem Einfluß ist dabei die Art des Metalls, was sich aus einem Vergleich im Rahmen des natürlichen Systems gut erkennen läßt. Man betrachte z. B. die Reihe



Am größten ist die Reaktionsfähigkeit der Alkalialkyle (explosionsartige Verbrennung an Luft), mit steigender Gruppennummer sinkt diese Tendenz, und Bleitetramethyl ist z. B. so träge, daß es nicht einmal mit Permanganat<sup>1)</sup> reagiert. Der Mangel an Reaktionsvermögen ist hierbei nicht gleichbedeutend mit thermochemischer Stabilität; so sind z. B. die gleichfalls recht beständigen Quecksilberalkyle ausgesprochen endotherme Verbindungen, die unter geeigneten Umständen sogar explodieren können.

Die nähere Betrachtung der Alkalialkyle ergab nun, daß ihre außerordentliche Reaktionsfähigkeit symbat läuft mit Eigenschaften, die bei Metallorganoverbindungen auffällig sind. So sind sie zum Teil feste, unschmelzbare<sup>2)</sup> Substanzen von salzartigem Aussehen, die sogar in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol und Paraffinen völlig unlöslich sind. Sie ähneln in dieser Beziehung den Alkalimetallhydriden, die formal als Anfangsglieder der homologen Metallalkylreihen angesehen werden können.

Nachdem von Nernst<sup>3)</sup> u. Mitarbeitern die Salznatur der Alkalimetallhydride erkannt worden war, lag es daher

nahe, auch die einfachen Alkalialkyle als Gebilde von Salzcharakter anzusehen.

Dies recht sinnfällig zu beweisen, war unser Bemühen. Als Salze sollten die Alkalimetallalkyle in geeigneten Medien in Ionen dissoziieren und den elektrischen Strom leiten. Die Aufgabe war, ein derartiges Lösungsmittel zu finden, das gleichzeitig genügend indifferent war, um der enormen Reaktionsfähigkeit der Alkalialkyle zu widerstehen.

Wir fanden, daß Metallalkyle vom Typ des Zinkäthyls diesen Anforderungen entsprachen. Die ganz außerordentliche Empfindlichkeit all dieser Substanzen erforderte naturgemäß besondere experimentelle Vorkehrungen. So mußten bei allen Operationen Luft, Feuchtigkeit, Kohlensäure usw. völlig ausgeschlossen werden, was durch Arbeiten unter hochgereinigtem Stickstoff erzielt wurde<sup>4)</sup>. Das Natriumäthyl leitete nun in Zinkäthyl tatsächlich gut den elektrischen Strom ( $\kappa_{25}: 0,01161 \Omega^{-1}$ ) etwa so gut wie eine  $\frac{1}{10}$ -KCl-Lösung ( $\kappa_{25}: 0,0129 \Omega^{-1}$ ) und derartige Systeme lassen sich daher bequem elektrolysieren. Kathodisch wurde dabei Zink ausgeschieden, anodisch Kohlenwasserstoffe, vor allem ein gleichteiliges Gemisch von Äthylen und Äthan, nach chemischen Befunden schon ein Zeichen vorübergehend auftretender  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikale. Das Faradaysche Gesetz erwies sich als vollauf gültig, womit ebenso wie durch den positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der Elektrolytcharakter einwandfrei erwiesen war. Zinkäthyl selbst verhielt sich wie ein typischer Nichtleiter. Auch war es bemerkenswerterweise nicht in der Lage, Salze, wie Zinkjodid, bzw. Alkoholate, wie  $\text{LiOC}_2\text{H}_5$ , zu dissoziieren<sup>5)</sup>. Durch Überführungsversuche wurde festgestellt, daß erwartungsgemäß  $\text{Na}^+$ - und nicht etwa  $\text{Zn}^{++}$ -Ionen am Stromtransport maßgeblich beteiligt sind<sup>6)</sup>.

Außerordentlich wichtig war weiterhin die Feststellung, daß die anodisch entladenen Alkylgruppen als freie Radikale eine so hohe chemische Aktivität besitzen, daß Metalle wie Zn, Pb, Sb, Al, Mg, Cd, Bi, Tl, Au, Sn, aber nicht Cu, Pt, Fe und Ta, als Anoden glatt unter Bildung der entsprechenden Metallalkyle, z. B. Bleitetraäthyl, gelöst werden<sup>7)</sup>. Auf dieser Erkenntnis fußend, konnte Paneth später den Nachweis der thermisch in der Gasphase gebildeten Radikale führen<sup>8)</sup>.

All diese Befunde wurden durch Untersuchung anderer Alkalimetallalkyle, nämlich  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>9)</sup>,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{RbC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NaC}_3\text{H}_7$  und  $\text{KC}_3\text{H}_7$  in größerem Umfang bekräftigt. (Vgl. Tab. 1.)

Tabelle 1.  
Molare Leitfähigkeiten der Alkalimetalläthyle in Zinkäthyl<sup>10)</sup>.

	c	Molare Leitfähigkeit	Fp. der Solvate
$\text{LiC}_2\text{H}_5$ , gelöst in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3·13 n	$\mu_{50} = 0,13$	unter $-10^\circ$
$\text{NaC}_2\text{H}_5$ , gelöst in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4·44 n	$\mu_{50} = 4,01$	27°
$\text{KC}_2\text{H}_5$ , gelöst in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	5·41 n	$\mu_{50} = 6,49$	71°
$\text{RbC}_2\text{H}_5$ , gelöst in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	5·52 n	$\mu_{50} = 9,39$	43°

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Z. physik. Chem. Abt. A 151, 24 [1930] u. 165, 338 [1933].

<sup>2)</sup> Dies ist erwähnenswert, da auch damit der evtl. Einwand entfällt, daß statt der Alkalialkyle infolge O-Einwirkung die Alkoholate vorliegen könnten.

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 141, 161 [1924].

<sup>7)</sup> Ebenda 158, 159 [1926].

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1335 [1929].

\*) Nach Vorträgen vor der Chemischen Gesellschaft Jena und den Bezirksvereinen des VDCh in Jena am 17. Dezember 1937 und in Chemnitz am 30. Mai 1938.

<sup>1)</sup> Nach unveröffentlichten Beobachtungen mit E. Nebe.

<sup>2)</sup> Vor dem Schmelzen erfolgt schon Zersetzung.

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 26, 323 [1920].

Das Ergebnis ist also, daß auch die einfachen Organoverbindungen der elektropositivsten Metalle echte Salze sind und demgemäß nach dem Schema



dissoziieren. Damit ist zugleich bewiesen, daß selbst so einfach gebaute Alkylgruppen wie die Äthylreste im Ionen-gewand (Anionen!) auftreten können, und es ist sehr wahr-scheinlich, daß einige Alkaliäthyle bereits in festem Zustand Ionenstruktur haben, d. h., daß ihre Kristallgitter aus Ionen aufgebaut sind<sup>10)</sup>. Gleichzeitig ist nicht nur die besonders hohe Reaktionsfähigkeit, sondern auch die feste Formart, der relativ hohe Schmelzpunkt (elektrostatische Gitterkräfte) und damit die Schwerlöslichkeit der Alkali-äthyle in den gewöhnlichen indifferenten organischen Medien verständlich geworden.

Entscheidend für die Beweisführung halten wir dabei, daß der Nachweis ohne O- bzw. N-haltige und ähnliche Lösungsmittel (Äther, Pyridin, Ammoniak usw.) erbracht werden mußte und konnte. Diese Medien sind nämlich unseres Erachtens ungeeignet, da sie als mehr oder weniger ausgesprochen polare Gebilde (Dipole) durch Anlagerung (Solvatation) auch Pseudosalze bzw. typische Nichtelektrolyte in Elektrolyte umzuwandeln vermögen. Sehr bezeichnend ist hierfür u. a. die Feststellung von Rodebush<sup>11)</sup>, daß ausgerechnet der praktisch dipollose Isolator Zinkäthyl durch Äthyläther leitend und elektrolysierbar wird.

Das Zinkäthyl gehört demgegenüber zu einem besonderen Typ von Lösungsmitteln. Trotz seiner Dipollosigkeit ( $\mu$  in Hexan = 0,41 Debye<sup>12)</sup>, also praktisch  $\sim 0$ ), seinem normalen Dampfdruckverhalten (keine Assoziation in Benzol, normaler Trouton-Quotient<sup>13)</sup>) bildet es mit den Alkaliäthylen auch Addukte. Diese Solvatation schwächt bzw. nivelliert aber den Salzcharakter, was sich u. a. daraus ergibt, daß das  $\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Solvat im Gegensatz zu dem unschmelzbaren  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  leicht schmilzt (Schmp. + 27°) und zudem in so schwach dissoziierenden Medien wie Benzol bzw. Zinkäthyl gut löslich ist, ohne dabei in seine Komponenten zu zerfallen. Auf der anderen Seite werden aber die Li-Alkyle, deren Polarität noch nicht zur vollen Ausprägung des Salzcharakters hinreicht, z. B. das  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ , durch das Zinkäthyl zu leitenden Komplexen solvatisiert.

Wegen der Verwendung von Äther bzw. Pyridin sind auch die Befunde von Schlenk<sup>14)</sup> und Ziegler<sup>15)</sup> für eine sichere Darlegung der Salznatur der Alkaliäthyle nicht genügend, was der letztere bereits selbst bei der Diskussion seiner Messungen in Pyridin ausspricht<sup>16)</sup>. Im übrigen benutzten beide Autoren für ihre Versuche im Triphenylmethylnatrium die Alkaliverbindung eines derart negativen Restes, daß das Auftreten von Salzeigenschaften nicht weiter überraschend erscheint. Es sei daran erinnert, daß das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  ähnlich wie das Acetylen sich schon mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem Ammoniak zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$  umsetzt und daß sich die entsprechende K-Verbindung bereits beim Zusammenschmelzen von K und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  bildet, Reaktionen, die beim Methan bzw. Äthan ausgeschlossen erscheinen. Aus dem Salzverhalten dieser Verbindungen auch ein solches der einfachen Alkaliäthyle ( $\text{NaC}_2\text{H}_5$  usw.) folgern zu wollen, wäre sehr gewagt gewesen.

<sup>9)</sup> Angesichts der irrigen Angabe des Richter-Anschütz (12. Aufl. II 2, 285), daß das Benzylolithium erstmalig 1930 hergestellt und nur in Lösung bekannt sei, ist die Berichtigung notwendig, daß diese Substanz von Wagner und mir schon 1924 wohldefiniert erhalten und beschrieben wurde. Vgl. Z. anorg. allg. Chem. 141, 204 [1924].

<sup>10)</sup> Nur bei den Li-Alkylen trifft man auf Ausnahmen, was bei der Sonderstellung des Lithiums unter den Alkalimetallen nicht befremdend wirkt. So leitet z. B. die Schmelze des schon bei 95° flüssig werdenden und merklich verdampfenden  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  nicht den elektrischen Strom.

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 638 [1929].

<sup>12)</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen mit A. Schleede, Wagner u. Kallmeyer. Vgl. im übrigen Z. physik. Chem. Abt. A 149, 408 [1930].

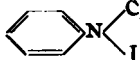
<sup>13)</sup> Ebenda 149, 408 [1930].

<sup>14)</sup> Triphenylmethylnatrium in Äther, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1664 [1914].

<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. 479, 123 [1930].

<sup>16)</sup> I. c., S. 127/128.

## II. Metallalkyle als Löser und Reaktionsmedien.

Die Feststellung, daß auch Metallalkyle als Lösungsmittel und Reaktionsmedien von Elektrolyten verwendet werden können, erwies sich von allgemeiner Bedeutung. Außer Zinkäthyl wurden in dieser Richtung noch das Zinkpropyl, Aluminiumtriäthyl, Zinkmethyl, Cadmiumäthyl und Aluminiumtrimethyl näher untersucht<sup>17)</sup>. Es zeigte sich, daß die typischen Normalelektrolyte Waldens, nämlich die quaternären Ammoniumsalze  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ , ebenfalls darin löslich und dissoziiert sind. Diese Versuche, die sich auf Lösungen des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{J}^-$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{J}^-$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{J}^-$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+\text{J}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  und des Äthylpyridiniumjodids  erstreckten, ermöglichten

außerdem den Vergleich mit anderen Medien und erwiesen die genannten Lösermetallalkyle als schwach dissoziierende Lösungsmittel von der Art des Benzols ( $\text{DE} = 2,25$ ) und Chloroforms ( $\text{DE} = 4,95$ ). Bestätigt wurde dies durch direkte Messung der Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente. Für Zinkäthyl  $\text{DE} = 2,55$ ,  $\mu = 0,40$  Debye (in Hexan); für Aluminiumtriäthyl  $\text{DE} = 2,87$ ,  $\mu = 1,30$  Debye<sup>18)</sup>. Dadurch wurden aber auch Erscheinungen erklärlich, die bei der Ermittlung des Ausmaßes der Salznatur der Alkaliäthyle störend gewirkt hatten. So einmal die niedrigen mol. Leitfähigkeiten, die sich in gleicher Größenordnung auch bei den Normalelektrolyten

Tabelle 2.  
Leitfähigkeit verschiedener  $\text{R}_4\text{N}^+\text{-Salze}$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

	C	$\kappa_{20}$	$\mu_{20}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}^*$ .....	1,06	$8,952 \cdot 10^{-3}$	8,45
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}^*$ .....	0,73	$6,069 \cdot 10^{-3}$	8,31
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}^*$ .....	0,61	$3,976 \cdot 10^{-3}$	6,52
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}^*$ .....	0,43	$2,031 \cdot 10^{-3}$	4,72
$(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NJ}^*$ .....	0,59	$2,652 \cdot 10^{-3}$	4,50

\*) Gleichgewichtsschichten.

wiederfanden (vgl. Tab. 2), und der abnorme Verlauf der Leitfähigkeitskurven mit der Verdünnung (Abb. 1), dessen Gegenstück die Messungen am  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NJ}$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  lieferten (Abb. 2). Auch die z. T. beschränkte Löslichkeit (Lösungslücken), die in beiden Fällen beobachtet wurde, war nach den genannten Erkenntnissen begreiflich geworden.

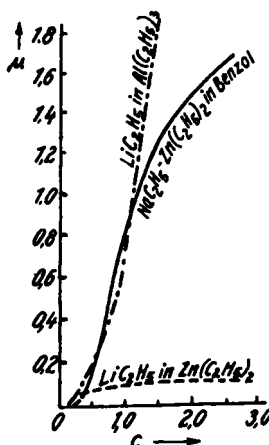


Abb. 1.

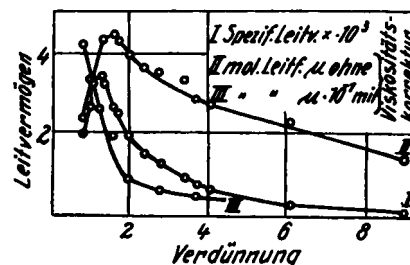


Abb. 2.

Die Analogie im Verhalten der Alkaliäthyle und Tetraalkylammoniumhaloide kam auch darin zum Ausdruck, daß diese wie jene mit den Lösermetallalkylen definierte und relativ stabile Solvate bilden. Vgl. Tab. 3<sup>19)</sup>.

Tabelle 3. Zinkäthylsolvate.

$[\text{5LiC}_2\text{H}_5 \cdot 4\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	$[\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$
$[\text{KC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	$[\text{RbC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$
$2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ} \cdot 1\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ} \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

<sup>17)</sup> Vgl. insbesondere Z. physik. Chem. Abt. A 165, 338 [1933].

<sup>18)</sup> Die Aluminiumalkyle zeigen wegen ihres unsymmetrischen Baues Besonderheiten, z. B. sind sie in Benzol quantitativ dimerisiert. Auch haben die entspr. Alkaliäthyl-Solvate viel höhere Schmelzpunkte. Dipolmessungen von Kallmeyer (unveröffentlicht).

<sup>19)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A 165, 344 [1933].

Diese Solvate sind in den schwach dissoziierenden Medien ihrerseits noch zu höheren Komplexen aggregiert, wie die kryoskopischen Untersuchungen der Alkalialkylsolvate in Benzol ergaben. Sehr gut paßte hierzu auch die Feststellung, daß die Farben der gelben  $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - und roten  $\text{NaCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Lösungen in Zinkäthyl auch bei starker Verdünnung nicht identisch werden<sup>20)</sup>. Die Solvatation bedingt aber andererseits, daß die Assoziation nicht in dem Ausmaß stattfindet, wie man es etwa von den Lösungen der Normalelektrolyte in Benzol oder Chloroform her kennt. [Assoziationsgrad des  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{N} \cdot \text{J}$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  z. B. nur etwa 2.]

Der Umstand, daß die Metallalkyle in einem derartigen Ausmaß sich fähig erwiesen, so verschiedenartige Substanzen von Salzcharakter zu lösen, ermöglichte es nun, interessante Umsetzungen darin durchzuführen. So ergaben die Lösungen von  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  und  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{N} \cdot \text{J}$  in Zinkäthyl beim Zusammenbringen momentan Fällung von  $\text{NaJ}$ :

$\text{NaC}_2\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{N} \cdot \text{J} \rightarrow \text{NaJ} + [(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{N} + \text{C}_7\text{H}_{16}$   
nach allem und auch dem Tempo nach eine typische Ionenreaktion, die konduktometrisch sehr schön verfolgt werden

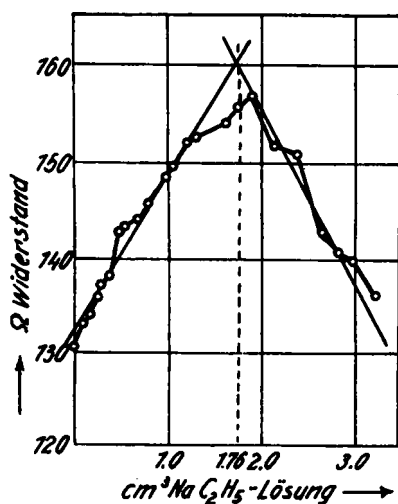


Abb. 3.

konnte (Abb. 3)<sup>21)</sup>. Aber auch Reaktionen mit relativ indifferenten Stoffen konnten in Zinkäthyl bewerkstelligt werden. Beispielsweise reagierte Triphenylmethan, das sich ganz normal darin löst, mit der  $\text{NaC}_2\text{H}_5$ -Zinkäthyl-Lösung folgendermaßen:  $\text{NaC}_2\text{H}_5 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Na} + \text{C}_2\text{H}_6$ . Die Bildung des Triphenylmethylnatriums konnte sehr schön an der Rotfärbung der ursprünglich farblosen Lösungen erkannt werden, zugleich aber auch an dem allmählichen Anwachsen der Farbstärke, daß es sich um eine regelrechte Zeitreaktion handelt. Angesichts der Tatsache, daß der Nichtelektrolyt Triphenylmethan an der Reaktion beteiligt ist, eine ganz normale Erscheinung.

### III. Organoverbindungen von Übergangsmetallen.

Es war schon immer aufgefallen, daß viele Metalle keine bzw. nur schwer Organoderivate lieferten. Diese auffällige Erscheinung wurde mit der Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System (Kurzform) in Zusammenhang gebracht (Mendelejew<sup>22)</sup>) und die Regel aufgestellt, daß, ansteigend von der 1. Gruppe, die Fähigkeit zur Bildung von Metallorganoverbindungen bei den Metallen der 2. Gruppe maximal entwickelt sei, um dann wieder abzufallen. In der

6. und 7. Gruppe sollten danach Metallorganoverbindungen überhaupt nicht existent sein (Zellner<sup>23)</sup>). Diese Regeln entbehrten der inneren Begründung, und sie vermochten daher nicht die vielfachen Bemühungen zu ersticken, trotz allem derartige Verbindungen herzustellen, zumal bei den valenzreichen Metallen interessante Besonderheiten zu erwarten waren.

Vor allem wichtig erschien mir die Klärung der Frage beim Chrom. Es gelang, bei der Umsetzung passend erscheinender Chromhaloide mit Grignard-Verbindungen (insbesondere  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ) die Bedingungen zu finden, die die Isolierung von Organoverbindungen und damit deren eingehendere Untersuchung ermöglichten<sup>24)</sup>. Es entstanden ganze Familien von Verbindungen, die sich von verschiedener Wertigkeiten des Chroms ableiteten und demgemäß z. T. unter Valenzdisproportionierung entstanden sein mußten, z. B.



Sehr überraschend waren dabei Verbindungen mit ungewohnten Cr-Valenzen — 5 und 4 —, wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrX}$  bzw.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrX}$ .

Als unmittelbare Reaktionsprodukte wurden zunächst nur gemischte Typen von Pseudosalzcharakter erhalten (vgl. Tab. 4).

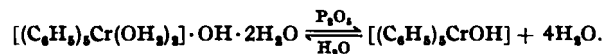
Tabelle 4. Organochromverbindungen.

1. Phenylreihe:  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrBr}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrJ}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CrOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrO}$ .
2. Tolyldreihe:  
 $p\text{-(CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{CrX}$ ,  $o\text{-(CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{CrX}$ .
3. Xylyldreihe:  
 $1,3,4\text{-[(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CrX}$ .
4. Naphthylreihe:  
 $\alpha\text{-(C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CrBr}$ .
5. p-Br-Phenylreihe:  
 $p\text{-(Br—C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr} \cdot \text{Br}$ ,  $p\text{-(Br—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr} \cdot \text{Br}$ .
6. m-Cl-Phenylreihe:  
 $m\text{-(Cl—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr—(C}_6\text{H}_4)_2\text{—Cr(C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Cl)}_2$ .

Die zugehörigen Basen erwiesen sich aber als sehr stark. Durch Umsetzung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  bzw. alkoholischem Kali wurden insbesondere

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  hergestellt und z. T. in Form schön kristallisierter, definierter Hydrate isoliert. Alle diese Basen besitzen ebenso wie die zugehörigen Salze eine mehr oder weniger orangerote intensive Farbe, die an die Bichromate erinnert<sup>25)</sup>.

Bei totaler Entziehung des Hydratwassers (über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) schlägt die Farbe nach Dunkelolivbraun<sup>26)</sup> um, wobei auch andere Eigenschaften sich auffallend ändern. So ist z. B. das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrOH}$  im Gegensatz zum Hydrat gut chloroformlöslich, gleichzeitig aber viel unbeständiger. Der Vorgang, der in 2 Stufen verläuft, da über  $\text{CaCl}_2$  nur  $2\text{H}_2\text{O}$  abgegeben werden, ist im übrigen glatt reversibel;



Das Anhydrid stellt eine ausgesprochene Anhydrobase von Alkoholcharakter, das Hydrat eine echte Aquobase dar.

Die auffallende Stärke dieser Basen ergibt sich einmal aus der Tatsache, daß sie Silberoxyd aus Silbersalzlösungen

<sup>20)</sup> J. prakt. Chem. [2] 77, 394 [1908].

<sup>21)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1905, 2708, 2727 [1921].

<sup>22)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 141, 170 [1924].

<sup>23)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 88, 25 [1932]. Ob das intermediär auftretende  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  nun gerade in der angenommenen Weise weiter reagiert, bleibt offen. Zweifellos geht es aber äußerst schnell in nichtleitende Produkte über.

<sup>24)</sup> Grundlagen der Chemie (russ.), 6. Aufl., S. 445.

<sup>25)</sup> Zu dieser Farbgleichheit paßt auch gut die von W. Klemm u. A. Neubert ermittelte Übereinstimmung im magnetischen Verhalten, wenn auch die daraus gefolgerte 5-Wertigkeit des Chroms für alle Organochromverbindungen mit unseren bisherigen chemischen Befunden nicht in Einklang zu bringen ist. (Vgl. Z. anorg. allg. Chem. 227, 261 [1936].)

<sup>26)</sup> Dieses ist bemerkenswerterweise auch die Farbe der Verbindungen vom Typ  $\text{Ar}_5\text{CrX}$ .

zu fällen vermögen, zum anderen aus der Leitfähigkeit (Abb. 4). Man erkennt, daß das Triphenylchromhydroxyd bei Berücksichtigung der kleineren Kationenbeweglichkeit in der Dissoziation dem Natriumhydroxyd gleichkommt<sup>27)</sup>.

Mol.-Leitvermögen der Polyphenylchromhydroxyde bei 25°  
in Wasser in Methylalkohol

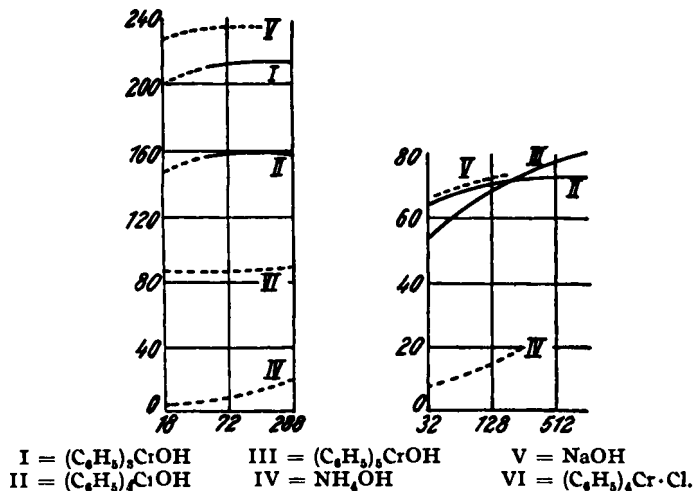


Abb. 4.

Im Anschluß an diese überraschenden Befunde untersuchten wir auch andere 1-wertige Organometallbasen auf ihr Dissoziationsvermögen. Es ergab sich, daß allgemein der Ersatz von OH-Gruppen der Metallhydroxyde durch Organoreste die Basenstärke erheblich steigert. Auch die Art des Organorestes hat einen gewissen Einfluß, so ist z. B. der Effekt bei den  $CH_3$ -Gruppen am größten, bei den Phenylgruppen am schwächsten. Doch den entscheidenden Einfluß übt die Natur des Metalles aus, wie Tab. 5 lehrt.

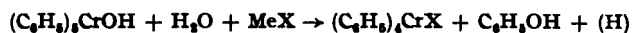
Tabelle 5.

Molekulare Leitfähigkeiten ( $\mu$ ) in unendlicher Verdünnung.

Anorganische Hydroxyde	Alkyl. substit. Hydroxyde	
$Sn(OH)_4$ ..... 0 (sehr schwache Säure)	$(C_6H_5)_3Sn^+ \cdot OH^-$	0,45
$Hg(OH)_2$ ..... 0,0041 (sehr schwache Base)	$C_6H_5Hg^+ \cdot OH^-$	1,20
$Pb(OH)_4$ ..... 0 (schwache Säure)	$(C_6H_5)_3Pb^+ \cdot OH^-$	8,10
$Tl(OH)_3$ ..... 0 (sehr schwache Base)	$(C_6H_5)_3Tl^+ \cdot OH^-$	140,00
$Cr(OH)_3$ ..... 0 (schwache Säure?)	$(C_6H_5)_3Cr^+ \cdot OH^-$	224,30
$Na \cdot OH$ .... 208 (typ. starke Base)		

Die Wirkung der Alkylsubstitution wird am besten aus der Gegenüberstellung des  $Tl \cdot OH$  und des  $R_3Tl \cdot OH$  bzw.  $Tl(OH)_3$  klar. Infolge der homöopolaren Bindung der Organoreste sinkt die Ladung des Metallatoms und damit die elektrostatische Bindung der OH-Gruppe. In entsprechendem Maß wächst natürlich die Protonenaffinität der Anhydrobasen<sup>28)</sup>.

Unter den Merkwürdigkeiten der Organochromverbindungen ist vor allem die abnorme Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxydes zu erwähnen. Wasserhaltig geht es nämlich in den meisten Fällen, auch mit Metallsalzen, quantitativ in Tetraphenylchromsalze und Phenol über:



Der hiernach zu erwartende Wasserstoff bleibt nach allem in legierungsartiger Bindung am Tetraphenylchromsalz hängen und ist mit Methylenblau nachweisbar. Umgekehrt kann an dehydrierte Präparate Wasserstoff mittels Pd wieder in gleichem Ausmaß angelagert werden. Die Eigenschaften der Tetraphenylchromsalze, wie Farbe, Schmelzpunkt usw.,

<sup>27)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 145, 95 [1925].

<sup>28)</sup> Vgl. ebenda 145, 103 [1925]. Die nachträglich formulierte Verschiebungsregel von Garauity („Organometalle“, Sammlung chem.-techn. Vorträge, Bd. 29, Stuttgart 1927) hatte hier schon vorher ihre Deutung gefunden; vgl. auch H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta 15, 1177 [1932].

werden durch die Wasserstoffbeladung nicht merklich beeinflusst<sup>29)</sup>.

Es gelang weiterhin auch, reine Phenylchromverbindungen darzustellen, in welchen die betätigten Cr-Valenzen ausschließlich durch Phenylgruppen abgesättigt waren<sup>30)</sup>. Es sind die Radikale  $(C_6H_5)_4Cr$  und  $(C_6H_5)_3Cr$ , die bei der Elektrolyse der entsprechenden Jodide in flüssigem Ammoniak erhalten wurden und merkwürdigerweise bei geeigneter Abscheidung wiederum orangefarbig waren. Diese Verbindungen sind nicht nur  $O_2$ -empfindlich, sondern reagieren auch prompt mit Wasser und Alkoholen. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung erheblich von den Radikalen  $(C_6H_5)_3C$ ,  $(C_6H_{11})_3Pb$  und den Wismuttrialkyliden. Die Umsetzung mit Wasser bzw. wasserhaltigem Alkohol führt zu den entsprechenden Basen, ohne daß eine Wasserstoffentwicklung zu bemerken wäre:  $(C_6H_5)_4Cr + HOH \rightarrow (C_6H_5)_4Cr \cdot OH + (H)$ .

Diese Reaktion, die lebhaft an die Umsetzung der Alkalimetalle mit Wasser erinnert, und besonders beim  $(C_6H_5)_3Cr$ , worin das Chrom seine Normalvalenz 3 betätigt, auffällt, erhält die außergewöhnliche Radikalnatur, und man hat das Bedürfnis, eine Erklärung für diese überraschenden Erscheinungen zu suchen.

Einen Weg hierzu hat A. v. Grosse gewiesen, als er an Hand der Bohrschen Darstellung des natürlichen Systems erkannte, daß die sog. Übergangselemente wegen der Eigentümlichkeit ihres Atombaus auch in dieser Beziehung eine Sonderstellung einnehmen<sup>31)</sup>. Die Tatsache, daß die Valenzelektronen dieser Metalle auf verschiedene Hauptquantengruppen verteilt sind, scheint einmal die Ursache für die Schwierigkeit der Bildung von Organoderivaten und ihre verhältnismäßig geringe Stabilität zu sein, und veranlaßt zum anderen so außergewöhnliche Eigenschaften, wie sie die Organochromverbindungen, speziell die genannten Radikale, zeigen. In der Tat sind gerade bei den Übergangsmetallen (eingeraht im Bohrschen System) die wenigsten Organoverbindungen bisher hergestellt worden (vgl. Abb. 5<sup>32)</sup>). Dafür ermöglichten diese Substanzen aber

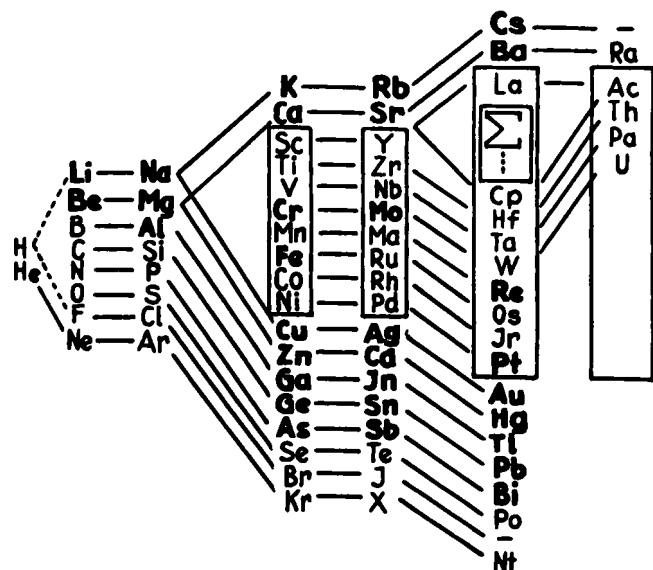


Abb. 5.

die valenzchemisch interessantesten Beobachtungen. In diesem Zusammenhang ist auch auf die Existenz von Organoeisen-Verbindungen hinzuweisen. Die bisherigen Angaben sind aber so dürftig, daß sich ein näheres Eingehen darauf erübrigt<sup>33)</sup>.

<sup>29)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 730 [1928]; 62, 1151 [1929].

<sup>30)</sup> Ebenda 59, 362 [1926]; 61, 2255 [1928].

<sup>31)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 152, 133 [1926].

<sup>32)</sup> Die Metalle, die Organoverbindungen bilden, sind fett gedruckt.

<sup>33)</sup> A. Job u. C. Reich, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174, 1358 [1922].

#### IV. Beziehungen zwischen der Bildung von Organometallen und der Komplexkonstitution der Ausgangssalze.

Die Auffindung so charakteristischer Organoverbindungen bei einem Metall, das wie das Chrom in größtem Umfang wohldefinierte Komplexsalze liefert, ermöglichte zu untersuchen, ob und welche Zusammenhänge zwischen der Komplexkonstitution und der Fähigkeit zur Bildung von Organometallverbindungen bestehen. Das Ergebnis war sehr aufschlußreich: Von den 3 Hauptgattungen Komplexkation, Komplexanion und Komplexnichtelektrolyt waren praktisch nur die Vertreter der letzten Klasse befähigt, Organochromverbindungen zu liefern (vgl. Tab. 6). Daraus folgt als wesentliche Vorbedingung, daß sämtliche Acidoreste des Komplexsalzes sich in direkter, nicht-ionogener und damit homöopolarer Bindung befinden müssen. Der Ersatz z. B. der Halogene durch Organogruppen erfordert danach als Voraussetzung die Präformierung der für organische Verbindungen typischen Bindungsart. Notwendig erscheint fernerhin, daß die Komplexe weder mit Ladung behaftet sind, noch als Ionen elektrostatisch im Gitter verankert werden. Die Ladung wirkt abschirmend und verhindert z. B. den Eintritt der Reaktion bei den Komplexanionen, obgleich dort die erste Vorbedingung — direkte Bindung aller Säurereste — erfüllt ist. Dieser Ladungsschutz erstreckt sich übrigens auch auf die komplexgebundenen Neutralkomplexe, wie Wasser, Ammoniak usw., die sonst in lebhaftester Weise sich mit dem Grignard-Reagens umsetzen, hier aber völlig passiv bleiben<sup>24)</sup>.

**Tabelle 6. Untersuchte Chromkomplexe\*).**

**A. Komplex-Kationen.**

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	—	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_6 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_3$	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{en})_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$	—
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{J}_3$	—	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{en})_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$	—
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_3$	—	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}_2$	+
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$	—		
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4](\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3)_3$	—		

**B. Komplex-Anionen.**

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	—	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3]$	—
$(\text{KCl})_3\text{CrCl}_2$	+		
$\text{H}_2\text{O}$			

**C. Komplex-Nichtelektrolyte.**

$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$	+	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ \text{F}_3 \end{smallmatrix} \right]$	—
$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$	+	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{HOC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$	+
$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ \text{Br}_3 \end{smallmatrix} \right]$	+	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$	+
$\left[ \text{Cr} \left( \begin{smallmatrix} \text{O}=\text{C}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{O}=\text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \right]$	+	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \end{smallmatrix} \right]$	+
$\left[ \text{Cr} \left( \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right)_2 \right]$	+	$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}=\text{O} \end{smallmatrix} \right]$	+

... $\text{Cr}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_3$ ...

... $\text{Cr}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{HCO}_2)_3$ ...

\* ) + bedeutet: fähig zur Bildung von Phenylchromverbindungen,  
— bedeutet: passiv gegen  $C_6H_5MgBr$ .

Die wenigen Ausnahmen haben z. T. schon eine einfache Aufklärung gefunden. So bestätigte sich die für

<sup>24)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 749, 2388 [1927].

das grüne, auch nur langsam reagierende  $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  geäußerte Vermutung, daß es nach Entzug der beiden extrasphärischen, natürlich prompt reagierenden Wassermoleküle durch Wasserverlagerung in den Nicht-elektrolyten  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3]^{+}$  übergeht, der dann ohne weiteres zur Phenylchrombildung befähigt ist.

*Recours*<sup>26)</sup> fand nämlich, daß das  $[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl}$  in Äther (*Grignard*-Reaktionsmedium!) tatsächlich das  $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  bildet, das nach unseren Versuchen darin sehr schön Phenylchromverbindungen liefert<sup>26)</sup>. Ganz ähnlich wird auch das positive Verhalten des grünen mehrkernigen Chromacetatokomplexes zu deuten sein.

Von den Innerkomplexsalzen, die ja, soweit sie Nicht-elektrolyte sind, nach den obigen Feststellungen auch geeignete Ausgangssubstanzen darstellen sollten, verhielten sich in der Tat die Komplexe von der Art des Chromacetylacetonats und Chromoxychinolats ganz erwartungsgemäß positiv. Gänzlich resistent gegen das *Grignard*-Reagens waren aber die Chromkomplexe der Aminosäuren. Dieser auffallende Befund führte in Verbindung mit anderen abweichenden Eigenschaften, wie Schwerflüchtigkeit, relativ hoher Schmelzpunkt, Unlöslichkeit in indifferenten organischen Mitteln, zu dem Schluß, daß diese Verbindungen gar keine richtigen Innerkomplexsalze sind. Es ist nach allem viel wahrscheinlicher, daß sie eine „offene“ Ionenstruktur haben und demgemäß ein im wesentlichen elektrostatisch zusammengehaltenes Gitter bilden<sup>37)</sup>. Zu dieser Vorstellung paßt auch die Beobachtung, daß die an sich geringe Löslichkeit dieser Komplexe, z. B. des Chromglycins in Wasser, durch NaCl-Zusatz merklich erhöht wird<sup>38)</sup>. Ähnliche „betainartige“ Konstitution kommt nach kürzlichen Mitteilungen *P. Pfeiffers* auch anderen sog. Innerkomplexsalzen zu<sup>39)</sup>.

Die aus dem Verhalten der Komplexsalze gewonnenen Erkenntnisse eröffneten auch bemerkenswerte Ausblicke auf die Konstitution der einfachen Chromsalze. Es liegt nämlich nahe, in all den Fällen, da diese mit *Grignard*-Reagens Organochromverbindungen liefern, eine Pseudosalzstruktur, d. h. überwiegend homöopolare Bindungsart, anzunehmen. Zu dieser Salzgattung gehören also in Einklang mit den von *A. Hantzsch*<sup>40)</sup> und *H. Carlsohn* gegebenen Regeln, z. B.  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  und  $\text{CrCl}_2$ , die in der Tat — soweit untersucht — auch keine Ionen-, sondern Schichtgitter bilden.  $\text{CrF}_3$  und  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  dagegen, die ganz und gar passiv gegen Phenylmagnesiumbromid sind, müssen echten Salzbau (Ionengitter) besitzen.

Ähnliche Differenzierungen wurden schließlich auch bei den Salzen anderer Metalle beobachtet. Erwähnt sei das Blei, dessen Chlorid als Pseudosalz ohne weiteres mit z. B. Phenylmagnesiumbromid reagiert, wohingegen das Fluorid mit Ionengitter völlig indifferent sich dazu verhält.

## V. Phenylmolybdänverbindungen.

Die Klarstellung der Bedingungen, die die Brauchbarkeit eines Salzes für die Organometallsynthese entscheiden, gab gleichzeitig auch einen Fingerzeig, welche Verbindungen eines Metalles, von dem bisher noch keine Organoderivate herstellbar waren, als Ausgangsmaterial am ehesten Erfolg versprechen konnten: Pseudosalze und Nichtelektrolytkomplexe!

Unter diesem Gesichtspunkt trafen wir unsere Auswahl bei den Versuchen. Molybdänorganoverbindungen her-

<sup>35)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **159**, 1853 [1933].

<sup>26)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>87)</sup> J. prakt. Chem. [2] **182**, 59 [1931].

<sup>28)</sup> Unveröffentlichte Versuche mit *H. Schwedler*.

<sup>30)</sup> Vgl. z. B. Z. anorg. allg. Chem. **230**, 97 [1936].

<sup>40)</sup> Ebenda 160, 5 [1927].

zustellen.<sup>41)</sup> Verwendet wurden  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoBr}_3$  und  $[\text{MoBr}_3, 3\text{Py}]$ . Von diesen lieferte die Komplexverbindung schon mit Grignard-Reagens Produkte, die organische Molybdän-derivate enthielten, während die anderen erst mit Lithiumphenyl sich brauchbar umsetzten. Bemerkenswerterweise traten Disproportionierungsreaktionen nur mit dem Tribromtripyridinmolybdän ein, während sich bei den einfachen Molybdänhaloiden ausschließlich Substitution vollzog. Einen Überblick über einige der bisher gefundenen Phenylmolybdänverbindungen gibt Tab. 7.

Tabelle 7. Phenylmolybdänverbindungen.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{OH}, \text{Br})$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{MoO}_2\text{OH}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_7$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_4$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_4$	

<sup>41)</sup> Mit M. Melms-Bode, noch unveröffentlicht.

Die Bildung dieser Substanzen erfolgt offensichtlich nicht so leicht wie beim Chrom; auch scheint ihre Beständigkeit geringer zu sein. Ebenso fällt es auf, daß oft mehrkernige Gebilde entstehen, die nur 1 Organogruppe auf mehrere Mo-Atome enthalten. Demgemäß war die Aufarbeitung und die Trennung der bisher nur amorph erhältlichen Verbindungen mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Nach allem hängen diese Eigentümlichkeiten mit der größeren Sauerstoff- bzw. Halogenaffinität des Molybdäns im Vergleich zum Chrom zusammen.

Es ist aber jedenfalls gelungen, erstmalig solche Molybdänorganoderivate zu fassen und damit zu zeigen, daß der neue Weg grundsätzlich auch in anderen bisher hoffnungslos erscheinenden Fällen mit Erfolg beschritten werden kann. [A. 42.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft. 43. Hauptversammlung in Breslau vom 1.—4. Juni 1938.

Hauptthema: „Physikalische Chemie der Grenzflächenvorgänge.“

P. A. Thießen, Berlin: „Grenzflächenvorgänge.“

Vortr. gab eine einleitende Übersicht über die wichtigsten Grenzflächenvorgänge und ihre Bedeutung für Wissenschaft und Technik. Grenzflächen sind diejenigen Bereiche, die alle stofflichen und energetischen Beziehungen zw. zwischen Materie in verschiedenen aneinandergrenzenden Phasen vermitteln und somit das interessanteste Gebiet für alle Reaktionen, bei denen zwei oder mehr Phasen eine Rolle spielen. Daher hat man den Grenzflächen vielseitige Untersuchungen gewidmet. Man hat ihre stoffliche Natur untersucht, die topologische Beschaffenheit, die Energieverhältnisse, ihre Fähigkeit, fremde Moleküle zu adsorbieren, und vor allem die katalytische Beeinflussung von Reaktionen durch Grenzflächen. Zu vielen Methoden der Grenzflächenuntersuchung wurde in neuerer Zeit die Beobachtung der Elektronenbeugung hinzugezogen, von der man noch manche Aufschlüsse erwarten darf. Das große Gebiet wurde an Hand konkreter, aus dem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Leben gegriffener Beispiele umrissen, während für die speziellen Fragen auf die folgenden Vorträge hingewiesen wurde.

R. Brill, Ludwigshafen: „Molekulare Schichten.“

Monomolekulare Schichten werden noch heute nach einem Verfahren hergestellt, das von Agnes Pockels (1881) entdeckt und ausgearbeitet wurde. Man stellt zunächst völlig saubere Wasserflächen her, indem man mit einem Barrierestreifen, z. B. aus Papier (auch aus paraffiniertem oder mit Ferristearat überzogenem Glas) die Oberfläche solange ablegt, bis nach dem Verschieben der Barriere über die ganze Oberfläche kein Druckunterschied vor und hinter dem Streifen mehr wahrzunehmen ist. Dann löst man die Substanz (z. B. Fettsäure), von der man dünne Schichten erzeugen will, in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel und bringt einige Tropfen auf die Wasseroberfläche. Das Lösungsmittel verdampft, und die Substanz verteilt sich gleichmäßig über die Oberfläche. Sie übt gegenüber der unbelegten Oberfläche einen Druck („Spreizungsdruck“) aus. Langmuir konstruierte eine Vorrichtung zur Messung dieses Druckes, indem er einen zwischen der bedeckten und unbedeckten Oberfläche eingeschalteten Barrierestreifen mit einer empfindlichen Waage verband. Trägt man den Spreizungsdruck  $F$  einer niederen Fettsäure (Adam) gegen den auf ein Molekül entfallenden Flächenanteil  $A$  auf, so zeigt diese Kurve einen der p-v-Kurve von Gasen analogen Verlauf. Schon bei sehr dünn besetzter Oberfläche ( $4500 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ ) ist ein kleiner Druck ( $0,07 \text{ dyn/cm}$ ) vorhanden. Drückt man die Moleküle auf engen Raum zusammen, so steigt der Druck bis auf einen bestimmten Wert (etwa  $0,3 \text{ dyn/cm}$ ), von dem an eine weitere Verkleinerung der Oberfläche keine Druckabnahme mehr bedingt. Erst bei sehr kleiner Oberfläche (etwa  $20 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ ), beginnt dann der Druck wieder stark zu steigen.

Der Flächenbedarf pro Molekül bei dem letzten Knickpunkt der F-A-Kurven stimmt mit den röntgenographisch bestimmten Dimensionen der Moleküle überein. Wir haben also hier die Moleküle auf der Oberfläche als im kondensierten Zustand befindlich anzusehen, der starke Druckanstieg bei weiterer Flächenverkleinerung entspricht der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten. Der horizontale Teil der F-A-Kurven zeigt den Kondensationsvorgang an, während im Intervall des ersten Druckanstiegs (z. B. bei Tridecylsäure  $A > 600 \text{ \AA}^2$ ) der Oberflächenfilm als zweidimensionales Gas betrachtet werden kann und hierbei einer zweidimensionalen Gasgleichung von der van der Waalsschen Form gehorcht. Bei Filmen, die auf etwas angesäuertem Wasser erzeugt werden, kann man u. U. bei Fettsäuren zwischen der gasförmigen und der kondensierten Phase noch eine Zwischenphase erhalten, die sich durch die Annahme erklären läßt, daß sich in diesem Zustand die Carboxylgruppen noch wie ein zweidimensionales Gas verhalten, während die Kohlenwasserstoffreste schon kondensiert sind.

Die kondensierte Phase der monomolekularen Filme kann sowohl flüssig als auch fest sein. Man kann diesen Unterschied dadurch direkt sichtbar machen, daß man einen leichten Testkörper (Papierstückchen) auf die Oberfläche legt. Ist der Film flüssig, so wird durch einen Luftstrom eine Bewegung des Testkörpers hervorgerufen; ist er fest, so erfolgt keine Bewegung. Schon sehr kleine Zusätze von Ionen können verfestigend auf den Film wirken. Die extreme Wirkung kleiner Ionenmengen auf die Viskosität der Filme kann messend verfolgt werden. Verfestigte Filme können als Krusten abgeschöpft oder durch Eintauchen von sauberen Glasplatten auf diese übertragen werden (Aufbaufilme.) Je nachdem, ob man die Glasplatte in das Wasser hineindrückt oder aus dem Wasser heraushebt, erhält man monomolekulare Schichten, bei denen die hydrophile bzw. hydrophobe Seite nach außen weist. Durch Beachtung der Änderung der Interferenzfarben läßt sich die Schichtdicke dieser einmolekularen Schichten sehr genau bestimmen und ihre Veränderung bei verschiedener Behandlungsweise beobachten, woraus man Aufschlüsse über die Dimensionen von Molekülen, über Durchlässigkeit von Eiweißmembranen und andere besonders auch den Biologen interessierende Fragen erhalten kann.

P. Harteck, Hamburg: „Adsorption.“

Bei der Adsorption an Festkörpern kann man zunächst zwei Extremfälle unterscheiden. Fall 1: Alle Gitterpunkte der Oberfläche adsorbieren gleich stark. Fall 2: Die Oberflächen bestehen aus Stellen mit sehr verschiedener Adsorptionskraft. Die in Wirklichkeit vorkommenden Oberflächen sind nie ideal glatt und die der guten Adsorbenzien kommen meist dem zweiten Typus nahe. Die Adsorptionswärmen an den verschiedenen Stellen können dabei alle Werte von über 100 bis herab zu einigen kcal/Mol durchlaufen.