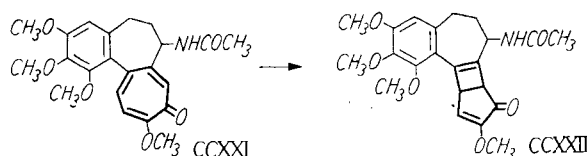


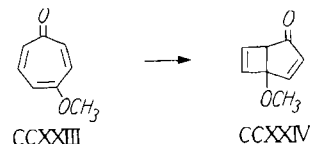
Stereoisomere an, für welche er die mit Colchicin valenzisomere tetracyclische Struktur CCXXII vorschlägt. Diese Struktur wird außerdem durch Abbauprobe sowie durch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung gestützt. Weitere spektroskopische Argumente zugunsten von CCXXII haben P. D. Gardner, R. L. Brandon und G. R. Haynes<sup>215)</sup> erbracht.



Eine photochemische Valenzisomerisierung, wie sie Forbes beim Colchicin annimmt, haben O. L. Chapman und

<sup>215)</sup> P. D. Gardner, R. L. Brandon u. G. R. Haynes, J. Amer. chem. Soc. 79, 6334 [1957].

D. J. Pasto<sup>216)</sup> kürzlich auch bei einer einfachen Tropolon-Verbindung, dem  $\gamma$ -Tropolon-methyläther (CCXXIII), festgestellt. CCXXIII liefert bei der Bestrahlung in wäßriger Lösung mit guter Ausbeute Photo- $\gamma$ -tropolon-methyläther (CCXXIV), welchem das Kohlenstoffgerüst des Bicyclo[3.2.0]heptans zu Grunde liegt.



So gesehen dürfte an der Struktur CCXXII der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Colchicine wohl kein Zweifel mehr bestehen.

Eingegangen am 2. Juli 1959 [A 971]

<sup>216)</sup> O. L. Chapman u. D. J. Pasto, J. Amer. chem. Soc. 80, 6685 [1958].

## Komplexe Acetylide von Übergangsmetallen

Von Prof. Dr. R. NAST\*)

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Komplexe Acetylide („Alkinylo-Komplexe“) von 3d-Metallen der allgemeinen Formel  $\text{Me}_{z-n}[\text{M}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_z]$  (Me = Na, K; M = 3d-Metall) lassen sich aus Salzen der 3d-Metalle und Alkalimetall-acetylidien in flüssigem Ammoniak darstellen. Die Verbindungen sind feuchtigkeitsempfindlich und thermisch wenig beständig. Zwischen den Alkinylo- und den isoelektronischen Cyano-Komplexen bestehen auffällige komplexchemische Analogien. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung in diesen Komplexen besitzt vorwiegend kovalenten Charakter; sie ist durch die Möglichkeit der Ausbildung einer zusätzlichen  $d_\pi \rightarrow p_\pi$ -Bindung resonanzstabilisiert.

### I. Einleitung

Unsere Kenntnis der Komplex-Verbindungen von Übergangsmetallen mit Liganden, in denen Kohlenstoff als Donor-Atom fungiert, beschränkten sich bis vor wenigen Jahren im wesentlichen auf zwei Stoffklassen, die komplexen Cyanide und die Metall-carbonyle. 1950 und in den darauffolgenden Jahren wurden mit den Metall-isonitrilen<sup>1)</sup> und den  $\pi$ -Komplexen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. vom Ferrocen-Typ<sup>2)</sup>, zwei neue Kategorien metallorganischer Verbindungen von Übergangsmetallen entdeckt. Die folgende Übersicht beschreibt einen weiteren Typ derartiger Koordinationsverbindungen, die komplexen Acetylide. In diesen „Alkinylo-Komplexen“ sind einwertige Anionen von Acetylenen als Liganden an ein zentrales Übergangsmetall gebunden.

Eine Betrachtung der Elektronenstruktur einwertiger Acetylid-Ionen, z. B. des Äthynyl-Ions, zeigt, daß dieses zu der isoelektronischen Reihe der Liganden



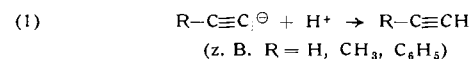
gehört, die in den komplexen Cyaniden, in den Metall-carbonylen und -isonitrilen sehr stabile Metall-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden. Man konnte daher eine weitgehende Analogie im komplexchemischen Verhalten von Acetylid- und Cyanid-Ionen erwarten; von dieser einfachen Überlegung ausgehend wurde die Darstellung komplexer Acetylide von Übergangsmetallen, zunächst der 3d-Reihe, versucht.

\*) Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der International Conference on Co-ordination Chemistry, London, 10. April 1959.

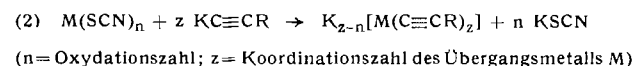
<sup>1)</sup> W. Hieber, R. Nast u. J. Sedlmeier, diese Ztschr. 64, 465 [1952].

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, diese Ztschr. 67, 475 [1955].

Der Methin-Wasserstoff der Alkine zeigt bekanntlich nur sehr schwach saure Eigenschaften. Alkynyl-Ionen sind daher extrem starke Basen und werden von wäßrigen Lösungen des gesamten konventionellen  $p_H$ -Bereichs sowie von amphoteren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen augenblicklich gemäß Gl. (1) protolysiert.



Deshalb sind Acetylid-Ionen in wäßrigen Systemen nur in sehr geringen Konzentrationen existenzfähig, und aus wäßrigen Lösungen lassen sich nur die Schwermetall-acetylide von sehr kleinem Löslichkeitsprodukt (z. B.  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ,  $\text{HgC}_2$ ) darstellen. Die Acetylide der Alkalimetalle vom Typ  $\text{MeC}\equiv\text{CR}$  (Me = Na, K) können somit nur in protonen-freien Medien (z. B. Xylol) oder in einem stark basischen Lösungsmittel (flüssiges Ammoniak) gehandhabt werden. In flüssigem Ammoniak sind die Mono-natrium- und Mono-kalium-Salze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen relativ gut löslich. Durch Umsetzung einer solchen Lösung mit geeigneten Übergangsmetall-Salzen (Rhodanide oder Nitrate) können die entsprechenden Alkinylo-Komplexe in vielen Fällen nach der allgemeinen Gleichung (2)

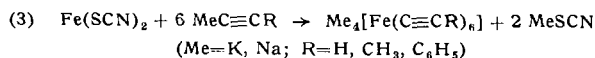


ausgefällt werden. Das komplexe Acetylid wird abfiltriert und mit flüssigem Ammoniak gewaschen. Infolge der stark basischen Natur der Liganden sind die Alkinylo-Komplexe feuchtigkeitsempfindlich, und ihre Darstellung muß daher im Vakuum oder unter trockenem Stickstoff vorgenommen werden.

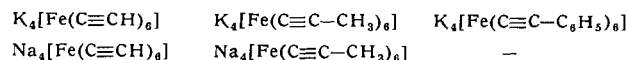
## II. Darstellung und Eigenschaften komplexer 3d-Metall-acetylide

### A. Alkinylo-Komplexe von Eisen, Kobalt und Chrom

#### Die Umsetzung

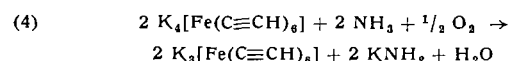


in flüssigem Ammoniak führt zur Ausfällung sechsfach koordinierter Acetylide des zweiwertigen Eisens. Nach diesem Verfahren konnten die Verbindungen

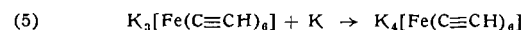


als gelbe, kristalline Produkte erhalten werden<sup>3)</sup>. Sie explodieren an feuchter Luft und werden selbst unter trockenem Stickstoff im Verlauf einiger Stunden langsam zersetzt. Ihr Diamagnetismus spricht für oktaedrische d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-Bindungen der sechs Liganden, und die Komplexe sind daher als Homologe des edelgas-konfigurierten gelben Blutlaugensalzes [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> anzusprechen.

Ein Homologes des roten Blutlaugensalzes entsteht wahrscheinlich durch Oxydation einer Suspension des Hexaäthinylo-ferrat(II) in flüssigem Ammoniak mit gasförmigem Sauerstoff nach



Hierbei wird ein braunviolett, oberhalb -30 °C extrem explosives Produkt, vermutlich das Hexaäthinylo-ferrat(III), gebildet, das leicht und quantitativ mit einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak gemäß



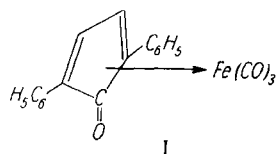
zum Eisen(II)-Komplex zurückreduziert werden kann<sup>3)</sup>.

Kürzlich wurde festgestellt, daß eine Lösung von K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] in flüssigem Ammoniak mit den Alkali-Salzen des Acetylens, Propins und Phenylacetylens unter Bildung gelber, schwerlöslicher Niederschläge reagiert, die als Alkinylo-pentacyano-ferrate(II), K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(C≡CR)], angesprochen wurden<sup>4)</sup>. Eine erneute Überprüfung dieser Versuche<sup>5)</sup> ergab jedoch, daß das in Ammoniak schwerlösliche K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>] ausgefällt wird, wobei in einer noch nicht in allen Einzelheiten geklärten Reaktion die Alkynyl-Ionen zu den entsprechenden Butadienen R-C≡C-C≡C-R oxydiert werden können. Eine Substitution des NO im [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> durch Acetylid-Ionen unter Bildung von [Fe(CN)<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>R)]<sup>4-</sup> nach diesem Verfahren ist nicht möglich. In der zitierten Arbeit<sup>4)</sup> wurde ferner gezeigt, daß die Umsetzung von K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] mit KC≡CH oberhalb -40 °C zu einem blauschwarzen, schwerlöslichen Produkt führt, das als ein Butadiin-Komplex



angesprochen wurde. Die erneute Überprüfung der Versuchsergebnisse, die noch nicht abgeschlossen ist, hat schon jetzt gezeigt, daß auch diese Formulierung nicht aufrecht zu erhalten ist<sup>5)</sup>.

Vor einiger Zeit wurde von Whiting und Mitarbeitern<sup>6)</sup> eine gelbe, sehr stabile Verbindung beschrieben, für die die Struktur eines Eisen-tetracarbonyl-bis-phenylacetylids, Fe(CO)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, vorgeschlagen wurde. Neuere Untersuchungen<sup>7)</sup> haben es jedoch wahrscheinlich gemacht, daß diese Verbindung als ein π-Komplex des 2,5-Diphenyl-cyclopentadienons der Struktur I aufzufassen ist und somit nicht zur Klasse der komplexen Acetylide gehört.



<sup>3)</sup> R. Nast u. F. Urban, Z. anorg. allg. Chem. 287, 17 [1956].

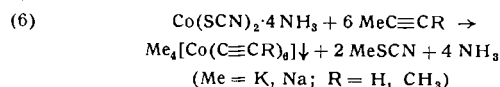
<sup>4)</sup> R. Nast u. F. Urban, Z. anorg. allg. Chem. 289, 244 [1957].

<sup>5)</sup> R. Nast u. G. Beck, unveröffentlicht.

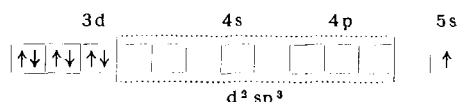
<sup>6)</sup> E. R. H. Jones, P. C. Wailes u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1955, 4021.

<sup>7)</sup> G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1958, 1404.

Komplexe Acetylide des zweiwertigen Kobalts sind in flüssigem Ammoniak gemäß Gl. (6) präparativ zugänglich. Nach diesem Verfahren konnte das explosive rote Ammoniakat des Kalium-hexaäthinylo-cobaltat(II),

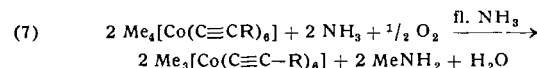


K<sub>4</sub>[Co(C≡CH)<sub>6</sub>]·xNH<sub>3</sub>, und das stabilere grüne Natrium-hexapropinylo-cobaltat(II), Na<sub>4</sub>[Co(C≡C-CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], erhalten werden<sup>8)</sup>. Der Propinylo-Komplex zeigt ein magnetisches Moment von 1,8 Bohrschen Magnetonen (BM), entsprechend dem Spin-Magnetismus eines ungepaarten Elektrons, wie es für die Elektronenverteilung



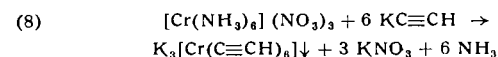
zu erwarten ist. Dieser Befund ist insofern von Interesse, als nach neueren Untersuchungen die bisherige Formulierung des Cyano-Komplexes von Kobalt(II), K<sub>4</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>], unzutreffend ist und der Verbindung in Wahrheit die stöchiometrische Zusammensetzung K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>5</sub> zukommt<sup>9)</sup>. Der im festen Zustand diamagnetische Cyano-Komplex besitzt wahrscheinlich eine zweikernige Struktur, und die durch die Dimerisierung verursachte Spin-Paarung führt zu einem zweikernigen Anion [Co<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>]<sup>6-</sup>, das isoelektronisch mit dem Mangan-carbonyl [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] ist.

Das ungepaarte Elektron des [Co(C≡CR)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Anions läßt sich durch Oxydation leicht entfernen, wobei nach



Gl. (7) Hexa-äthinylo-Komplexe von Kobalt(III) isoliert werden können. Nach diesem Verfahren ist das grünliche, bei Berührung sehr explosive Kalium-hexaäthinylo-cobaltat (III), K<sub>3</sub>[Co(C≡CH)<sub>6</sub>], und das wesentlich stabilere gelbe Natrium-hexa-propinylo-cobaltat(III), Na<sub>3</sub>[Co(C≡C-CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], präparativ zugänglich<sup>8)</sup>. Der Propinylo-Komplex ist diamagnetisch, wie es für eine mit dem edelgas-konfigurierten [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Anion isoelektronische Verbindung zu erwarten ist.

Ein Hexaäthinylo-Komplex des dreiwertigen Chroms läßt sich in flüssigem Ammoniak nach Gl. (8)



als orangefarbener Niederschlag ausfällen<sup>10)</sup>. Das sehr berührungsempfindliche Präparat ist paramagnetisch mit 3,9 BM, entsprechend dem Spinmagnetismus dreier ungepaarter Elektronen in den d-Orbitalen.



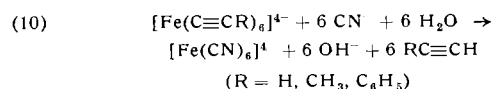
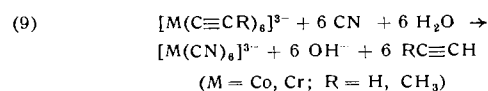
Ein Überblick über die Eigenschaften der sechsfach koordinierten komplexen Acetylide von Eisen, Kobalt und Chrom zeigt, daß diese hinsichtlich Farbe und Magnetismus den entsprechenden isoelektronischen Cyano-Komplexen sehr ähnlich sind. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden lediglich die einem anderen Formeltyp zugehörigen Alkinylo-Komplexe des Kobalt(II). Sehr erhebliche Unterschiede zwischen Cyano- und Alkinylo-Komplexen bestehen jedoch hinsichtlich der thermischen und protolytischen Stabilität. Während die Cyano-Komplexe von Fe,

<sup>8)</sup> R. Nast u. H. Lewinsky, Z. anorg. allg. Chem. 282, 210 [1955].

<sup>9)</sup> A. W. Adamson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5710 [1951].

<sup>10)</sup> R. Nast u. E. Sirtl, Chem. Ber. 88, 1723 [1955].

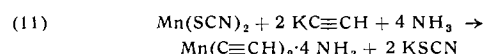
Co und Cr aus wäßrigen Lösungen präparativ leicht zugänglich sind, werden die Alkinylo-Verbindungen dieser Metalle durch Wasser, verdünnte Säuren und andere protonen-aktive Lösungsmittel zum Teil explosionsartig zersetzt. Dabei wird das betreffende Alkin nie quantitativ entbunden, sondern unter Bildung brauner organischer Sekundärprodukte teilweise verbraucht. Selbst die Umsetzung mit wäßriger KCN-Lösung nach den Gleichungen



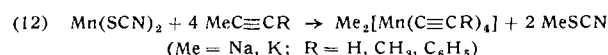
führt infolge der sekundären Bildung noch unidentifizierter organischer Produkte nicht zur quantitativen Entbindung der betreffenden Acetylen-kohlenwasserstoffe.

## B. Komplexe Acetylde von Mangan, Kupfer und Zink

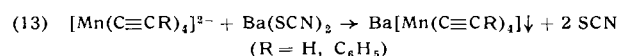
Bei der Umsetzung von Mangan(II)-rhodanid mit Kaliumhydrogenacetylid im Molverhältnis 1:2 in flüssigem Ammoniak wird nach Glchg. (11) ein rosafarbenes, salz-



artiges Tetraammoniakat von Mangan(II)-hydrogenacetylid ausgefällt<sup>11)</sup>. Dieses wird im Vakuum bei Zimmertemperatur zu dem schwarzen, äußerst explosiven  $Mn(C\equiv CH)_2$  abgebaut. Das  $Mn(C\equiv CH)_2 \cdot 4 NH_3$  ist in einer Lösung von überschüssigem  $KC_2H$  leicht löslich, und bei der Umsetzung des  $Mn(SCN)_2$  mit einem Überschuß an Alkali-acetyliden bilden sich rosafarbene Lösungen, in

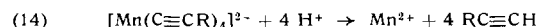


denen gemäß Gl. (12) ammoniak-lösliche Tetra-alkinylo-Komplexe des Mangan(II) vorliegen. Durch Abkühlung auf -78 °C fallen das rosafarbene  $Na_2[Mn(C\equiv CH)_4]$  und das  $K_2[Mn(C\equiv C-CH_3)_4]$  aus<sup>12)</sup>. Außerdem können die komplexen Anionen mit  $Ba(SCN)_2$  in flüssigem Ammoniak

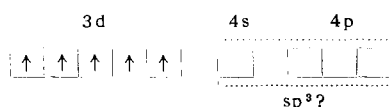


nach Gl. (13) als rosafarbene, schwerlösliche Barium-Salze gefällt werden<sup>12)</sup>.

Die komplexen Acetylde von Mangan(II) sind nicht explosiv, jedoch pyrophor. Sie werden durch verdünnte Säuren quantitativ nach

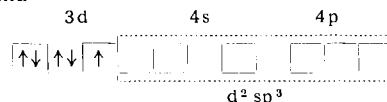


ohne Nebenreaktionen protolysiert. Alle Komplexe des Typs  $[Mn(C\equiv CR)_4]^{2-}$  zeigen ein magnetisches Moment von 5,9 BM, wie es für halbgefüllte d-Orbitale mit tetraedrischer Anordnung der vier Liganden entsprechend dem

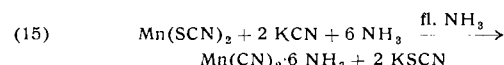


Elektronenverteilungsschema zu erwarten ist. Die Tetraalkinylo-manganate(II) haben also nicht nur die Farbe, sondern auch den Spinnagnetismus von fünf ungepaarten Elektronen mit den echten Mangan(II)-salzen gemeinsam. Auch die meisten z. Zt. bekannten Komplexe des zweiwertigen Mangans besitzen die gleiche stabile Elektronenkonfiguration  $d^5$  des Zentralatoms. Die Existenz von vier-

fach koordinierten Alkinylo-manganaten(II) ist jedoch insofern überraschend, als das Mangan(II) sechsfach koordinierte Cyano-Komplexe vom Typ  $K_4[Mn(CN)_6]$  bildet, die auf Grund magnetochemischer Befunde<sup>13)</sup> nur ein ungepaartes Elektron pro Zentralatom enthalten und wahrscheinlich als Durchdringungskomplexe entsprechend dem Schema

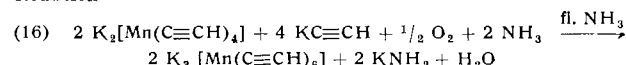


anzusprechen sind. Versuche, in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel auch zu vierfach koordinierten, den Tetraalkinylo-manganaten(II) analogen Cyanokomplexen  $[Mn(CN)_4]^{2-}$  zu gelangen, scheiterten. Setzt man  $Mn(SCN)_2$  mit Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak um, so wird, selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an KCN, stets das bisher unbekannte, rosafarbene Hexa-ammoniakat



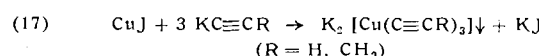
des  $Mn(CN)_2$  nach Glchg. (15) ausgefällt<sup>11)</sup>. Diese Verbindung ist stabiler als das  $Mn(C\equiv CH)_2 \cdot 4 NH_3$ , wird jedoch bei Raumtemperatur zu einem hellgrünen Diammoniakat  $Mn(CN)_2 \cdot 2 NH_3$  abgebaut, dem wahrscheinlich eine auto-komplexe Struktur zukommt.

Ein Hexa-äthinylo-komplex von Mangan(III), der den Hexacyano-manganaten(III)  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  analog ist, scheint durch die Reaktion

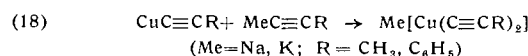


als dunkelbrauner Niederschlag zu entstehen. Die äußerst explosive Verbindung ließ sich jedoch nicht mit Sicherheit identifizieren<sup>12)</sup>.

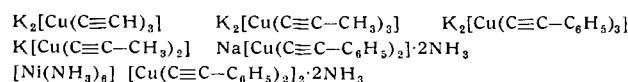
Vom einwertigen Kupfer sind z. Zt. drei Typen von Cyano-Komplexen bekannt:  $[Cu(CN)_2]^-$ ,  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  und  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ . Nur zwei Typen komplexer Acetylde konnten jedoch in flüssigem Ammoniak isoliert werden, die löslichen Dialkinylo- und die mäßig löslichen Trialkinylo-Komplexe<sup>14)</sup>. Die letzteren entstehen als farblose, kristalline Produkte nach Gl. (17).



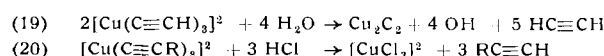
Zur Darstellung der schwach gelben, ammoniak-löslichen Dialkinylo-cuprate(I) wird ein Überschuß eines unlöslichen Kupfer(I)-acetylids mit Alkali-acetyliden behandelt:



Die Komplexe lassen sich aus der filtrierten Lösung durch Verdampfen des Ammoniaks leicht isolieren. Nach diesen beiden Methoden konnten die folgenden Verbindungen dargestellt werden:



Die komplexen Acetylde von Kupfer(I) sind weder explosiv noch pyrophor und zeigen Diamagnetismus entsprechend der Elektronen-Konfiguration  $d^{10}$  für Kupfer(I). Sie werden ohne Bildung organischer Nebenprodukte quantitativ von Wasser oder HCl protolysiert, z. B. nach den Gleichungen



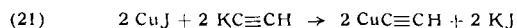
<sup>11)</sup> R. Nast u. H. Griesshammer, Z. anorg. allg. Chem. 293, 322 [1958].

<sup>12)</sup> R. Nast u. H. Griesshammer, Chem. Ber. 90, 1315 [1957].

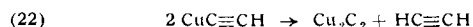
<sup>13)</sup> P. Ray u. H. Bhar, J. Indian chem. Soc. 5, 497 [1928]; L. Szegö u. M. Ostinelli, Gazz. chim. ital. 60, 946 [1930].

<sup>14)</sup> R. Nast u. W. Pfab, Chem. Ber. 89, 415 [1956].

Die Äthinylo-Komplexe des Kupfers können von einem bisher unbekannten Kupfer(I)-äthynyl  $\text{CuC}\equiv\text{CH}$  abgeleitet werden. Diese Verbindung läßt sich in flüssigem Ammoniak als orange-farbener Niederschlag gemäß Gl. (21)

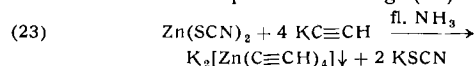


darstellen<sup>15)</sup>. Das sehr zersetzliche Kupfer(I)-äthynyl entwickelt oberhalb  $-45^\circ\text{C}$  Acetylen (Gl. 22)



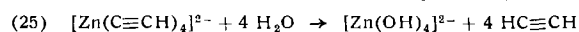
unter Bildung eines schwarzroten, kristallinen Dikupfer(I)-acetylids. Dieses ist wesentlich explosiver als das amorphe, aus wäßrigen Lösungen fällbare Hydrat  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ein farbloser, kristalliner Tetraäthinylo-Komplex des Zinks läßt sich entsprechend Glchg. (23)



bei  $-78^\circ\text{C}$  aus flüssigem Ammoniak fallen<sup>16)</sup>. Er ist bezüglich Farbe, Diamagnetismus und Formeltyp dem Cyano-Komplex  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  analog und kann auch aus diesem

(24)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 4 \text{KC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{fl. NH}_3} \text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4] + 4 \text{KCN}$  durch Totalsubstitution der Cyano-Liganden nach Gl. (24) dargestellt werden. Wie die komplexen Acetylde von Mangan(II) und Kupfer(I) ist auch das Kalium-tetra-äthinylo-zinkat(II) nicht explosiv und quantitativ ohne Nebenreaktion nach Gl. (25) protolysierbar. Das IR-Spektrum des relativ stabilen Komplexes<sup>16)</sup> zeigt die



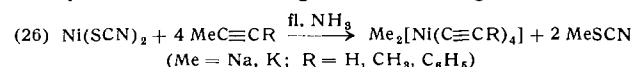
$\text{C}\equiv\text{H}$ -Valenzschwingung und -Deformationsschwingung an den erwarteten Stellen, jedoch nicht die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung. Diese scheint durch Ausbildung eines Pseudosymmetrie-zentrums IR-inaktiv zu sein, was als Hinweis für tetraedrische  $\text{sp}^3$ -Bindung der vier Liganden im  $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]^{2-}$  gewertet werden kann.

Ein Überblick über das chemische Verhalten der nicht explosiven komplexen Acetylde von Mn(II), Cu(I) und Zn(II) zeigt, daß die Elektronen-Konfigurationen  $3d^5$  und  $3d^{10}$  eines Zentralatoms eine erhöhte Stabilität der komplexen Acetylde zur Folge hat. Ihnen gemeinsam ist ferner ein quantitativer und einsinniger Verlauf protolytischer Zersetzungsreaktionen. Die komplexen Acetylde dieser Gruppe sind in flüssigem Ammoniak mehr oder weniger löslich und zeigen in diesem Lösungsmittel Äquivalentleitfähigkeiten mäßig starker Elektrolyte<sup>12, 16)</sup>.

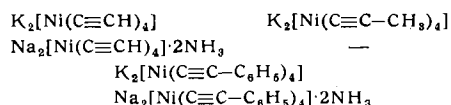
Kupfer(I) und Zink(II), die streng genommen nicht zu den Übergangsmetallen gehören, nehmen in ihrem metallorganischen Verhalten eine Sonderstellung zwischen den echten Übergangs- und den Hauptgruppen-Metallen ein. Sie sind einerseits zur Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen in den „klassischen“ Organen (z. B.  $\text{CuC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) befähigt, andererseits bilden sie, wie die echten Übergangsmetalle, komplexe Cyanide und Acetylde.

### C. Komplexe Acetylde des Nickels

Zweiwertiges Nickel bildet vierfach koordinierte, planare Cyano-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Analoge Alkinylo-Komplexe können in flüssigem Ammoniak gemäß



dargestellt werden<sup>17)</sup>. Auf diesem Wege haben wir die folgenden, mehr oder weniger explosiven Verbindungen als gelbe, kristalline Produkte erhalten:

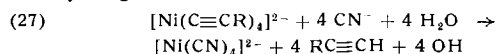


<sup>15)</sup> R. Nast u. W. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. 292, 287 [1957].

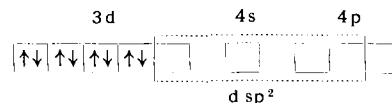
<sup>16)</sup> R. Nast u. R. Müller, Chem. Ber. 91, 2861 [1958].

<sup>17)</sup> R. Nast u. K. Vester, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].

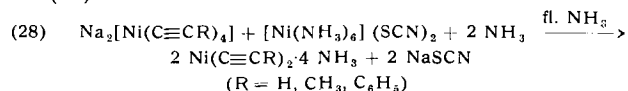
Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak und in absolutem Aceton beweisen die Elektrolyt-Natur dieser Komplexe. Während verdünnte Mineralsäuren die komplexen Acetylde unter Bildung brauner organischer Sekundärprodukte zersetzen, führt die Umsetzung mit wäßriger Cyanid-Lösung zur quantitativen Eliminierung der Alkinylo-Liganden:



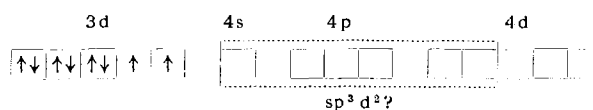
Alle Tetra-alkinylo-nickolate(II) sind diamagnetisch und somit isoelektronisch mit  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , entsprechend dem Schema



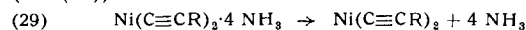
Ein anderer Typ komplexer Nickel-acetylde, die Tetra-ammoniakate von Nickel-bis-acetyliden, können nach Gl. (28)



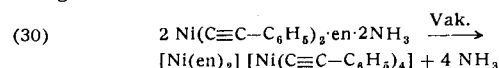
dargestellt werden<sup>18)</sup>. Der farblose Äthinylo-Komplex, die gelbe Propinylo- und Phenyläthinylo-Verbindung sind mehr oder weniger explosiv und werden von wäßriger KCN-Lösung analog Gl. (27) quantitativ zersetzt. Das Tetra-ammoniakat des Nickel-bis-phenylacetylids zeigt den normalen Paramagnetismus des zweiwertigen Nickels mit zwei ungepaarten Elektronen, entsprechend dem Elektronenverteilungsschema



Die Komplexe geben im Vakuum das koordinierte Ammoniak ab und bilden polymere, schwarze Acetylde (Gl. (29)).

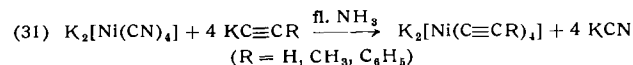


Das Hydrogenacetylde  $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  ist extrem explosiv und läßt sich nicht isolieren. Magnetische Messungen an dem stabileren Phenylacetylde deuten auf eine autokomplexe Struktur  $[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4]]_n$  mit paramagnetischem „kationischem“ Nickel und diamagnetischem „anionischem“ Nickel. Auch ein gelber Äthylendiamin-Komplex  $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  kann dargestellt werden. Diese „magnetisch normale“ Verbindung kann nach Gl. (30)



zu einem tiefbraunen Salz abgebaut werden, dessen autokomplexe Natur durch magnetische Messungen und Leitfähigkeitsmessungen in Aceton nachgewiesen wurde<sup>18)</sup>.

Eine besonders rationelle Methode zur Darstellung der Tetra-alkinylo-nickolate(II) besteht in der vollständigen Eliminierung der Cyano-Liganden des Anions  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , z. B. nach



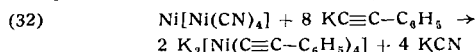
die in flüssigem Ammoniak rasch und in guten Ausbeuten verläuft<sup>19)</sup>. Sie zeigt, daß  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  auch in flüssigem Ammoniak ein kinetisch labiles Komplex-Ion ist, wie dies in wäßrigen Lösungen durch radiochemische Austauschversuche nachgewiesen wurde<sup>20)</sup>.

<sup>18)</sup> R. Nast, K. Vester u. H. Griesshammer, Chem. Ber. 90, 2678 [1957].

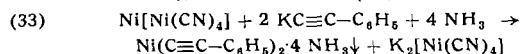
<sup>19)</sup> R. Nast u. H. Kasperl, Z. anorg. allg. Chem. 295, 227 [1958].

<sup>20)</sup> A. W. Adamson, I. P. Welker u. M. Volpe, J. Amer. chem. Soc. 72, 4030 [1950]; F. A. Long, ebenda 73, 537 [1951].

Alle Verbindungen, die das Anion  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  vorgebildet enthalten, reagieren in gleicher Weise, z. B. das autokomplexe wasserfreie Nickel(II)-cyanid nach

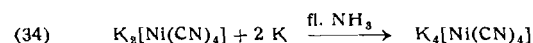


Hierbei greifen die Alkynyl-Ionen zunächst das kationische Nickel des autokomplexen Cyanids an, so daß man durch Variation der Mengenverhältnisse nach dieser Methode auch die Tetra-ammoniakate der Nickel-bis-acetylide präparativ erhalten kann<sup>19)</sup>, z. B. nach Gl. (33).

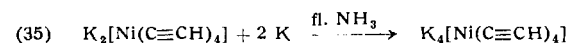


Kürzlich wurden gelbe, sehr stabile diamagnetische Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]$  mit einer transplanaren Anordnung der vier Liganden beschrieben<sup>21)</sup>. Vermutlich ist die Existenz und Stabilität dieser Verbindungen auf die zusätzliche Ausbildung einer  $d_\pi$ - $d_\pi$ -Bindung zwischen P und Ni zurückzuführen, während Liganden mit einem Donor-Atom ohne verfügbare d-Orbitale (N des Äthylendiamins) eine autokomplexe, salzartige Struktur zur Folge haben.

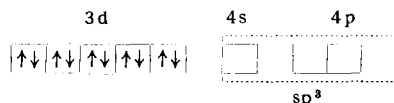
Seit längerer Zeit ist ein komplexes Cyanid des Nickel(0) bekannt, das sich nach Gl. (34) darstellen läßt<sup>22)</sup>. In



gleicher Weise konnte auch ein orangebraunes, pyrophores Kalium-tetraäthynyl-nickolat(0) gemäß



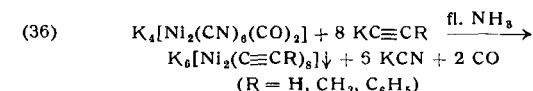
erhalten werden<sup>17)</sup>. Wie andere komplexe Acetylide der Konfiguration  $3d^{10}$  ist auch diese Verbindung nicht explosiv. Der diamagnetische  $sp^3$ -Komplex ist isoelektronisch mit  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$  und  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  entsprechend dem Elektronenverteilungsschema



Zur Zeit sind drei Typen von Koordinationsverbindungen bekannt, in denen das zentrale Nickel-Atom mit Sicherheit die Oxydationszahl +1 besitzt. Es sind dies komplexe Cyanide der empirischen Formeln  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3\text{CO}$  und  $\text{K}_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ . Infolge der Konfiguration  $3d^9$  des freien Ions  $\text{Ni}^+$ , entsprechend dem Schema



ist für diese Verbindungen der einem ungepaarten Elektron entsprechende Paramagnetismus zu erwarten. Doch nur das sehr reaktionsfähige  $\text{K}_3\text{Ni}(\text{CN})_4$  zeigt ein effektives Moment von 1,73 BM und ist demnach tatsächlich monomer als  $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  zu formulieren<sup>23)</sup>. Die beiden anderen Verbindungen hingegen sind diamagnetisch, und es konnte durch salzkryoskopische Messungen gezeigt werden, daß dieser Diamagnetismus durch Dimerisation zu  $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$  bzw.  $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6(\text{CO})_2]$  verursacht wird<sup>24, 25)</sup>. Der zweikernige Carbonyl-cyano-Komplex hat sich als ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung komplexer Acetylide des einwertigen Nickels erwiesen. Nach Gl. (36)



<sup>21)</sup> J. Chatt u. B. L. Shaw, Chem. and Ind. 1959, 675.

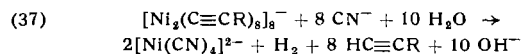
<sup>22)</sup> J. W. Easters u. W. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. 64, 1187 [1942].

<sup>23)</sup> R. Nast u. T. v. Krakkay, Z. Naturforsch. 9b, 798 [1954].

<sup>24)</sup> R. Nast u. W. Pfab, ebenda 12b, 122 [1957].

<sup>25)</sup> R. Nast u. H. Böhme, ebenda 13b, 625 [1958].

lassen sich in flüssigem Ammoniak alle Liganden des Carbonylcyano-Komplexes eliminieren und die gelben, explosiven, komplexen Acetylide von Nickel(I) kristallin ausfallen<sup>26)</sup>. Diese sind diamagnetisch und müssen daher, wie das isoelektronische Dikobalt-octacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , zweikernig formuliert werden. Das in absolutem Aceton lösliche Phenylacetylid zeigt die Leitfähigkeit eines mäßig starken Elektrolyten. Die komplexen Acetylide von Nickel(I) lassen sich wie die des Nickel(II) mit wäßriger KCN-Lösung quantitativ gemäß

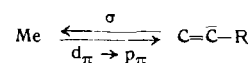


zersetzen.

### III. Überblick und Bindungsfragen

Ein Vergleich zwischen den komplexen Acetyliden von 3d-Metallen und den entsprechenden Cyano-Komplexen bestätigt die eingangs postulierte komplexchemische Analogie der Alkynyl-Ionen und des Cyanid-Ions. Darüber hinaus läßt das bisher vorliegende experimentelle Material gewisse Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Stabilität komplexer Acetylide erkennen. In der Reihe Äthynyl-, Propinyl- und Phenyläthynyl-Komplex ist bei allen 3d-Metallen ein Stabilitätsmaximum beim Phenyläthynyl-Komplex zu beobachten; der Grund liegt in der durch die mesomeriefähigen Phenylreste verursachten Erhöhung der Resonanzenergie. Außerdem sind Stabilität und Verlauf der Protolyse komplexer Acetylide von der Elektronenverteilung des zentralen Metallatoms abhängig. Alkynyl-Komplexe mit besetzten oder halbbesetzten d-Bahnen des Zentralatoms ( $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(0)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ) sind nicht explosiv und werden, ohne Bildung organischer Sekundär-Produkte, quantitativ unter Entwicklung des betreffenden Alkins protolysiert, so daß bei den Äthynyl- und Propinyl-Komplexen dieser Metalle der Alkin-Gehalt gasanalytisch bestimmt werden kann. Komplexe Acetylide mit der Elektronenkonfiguration  $d^3$ ,  $d^6$  und  $d^7$  ( $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$  und  $\text{Co(II)}$ ) sind explosiv und nicht quantitativ protolysierbar. Eine Zwischenstellung nehmen die Alkynyl-Komplexe der Elektronenverteilung  $d^8$  und  $d^9$  ( $\text{Ni(II)}$  und  $\text{Ni(I)}$ ) ein, die wohl explosiv sind, aber durch wäßrige Cyanid-Lösung stöchiometrisch zersetzt werden.

Magnetochemische Untersuchungen haben ergeben, daß die meisten der komplexen Acetylide diamagnetisch („spin-paired complexes“) sind oder einen reduzierten Paramagnetismus besitzen („low-spin complexes“). Die Ligandfeld-Theorie hat gezeigt, daß das magnetische Verhalten eines Komplexes kein eindeutiges Kriterium für den Bindungstyp ist<sup>27)</sup>. Trotzdem erscheint die Annahme berechtigt, daß die Metall-Kohlenstoff-Bindungen in komplexen Acetyliden vorwiegend kovalenten Charakter besitzen. Wir haben bereits vor einigen Jahren die Vermutung ausgesprochen, daß diese Metall-Kohlenstoff-Bindungen einen gewissen Doppelbindungs-Charakter entsprechend



besitzen und hierauf deren besondere Stabilität, auch in den Metall-carbonylen, Metall-isonitrilen und Cyano-Komplexen von Übergangsmetallen zurückzuführen ist<sup>28)</sup>. Abb. 1 zeigt anschaulich das Zustandekommen einer zusätzlichen Metall-Kohlenstoff-Bindung von  $d_\pi \rightarrow p_\pi$ -Charakter: durch Aufrichtung der Dreifachbindung

<sup>26)</sup> R. Nast u. H. Kasperl, Chem. Ber., im Druck [1959].

<sup>27)</sup> H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 70, 155 [1958].

<sup>28)</sup> R. Nast, Z. Naturforsch. 8b, 381 [1953].

der Äthynyl-Liganden entstehen unbesetzte p-Orbitals, die die Elektronen der besetzten d-Orbitals des Übergangsmetalls aufnehmen können.

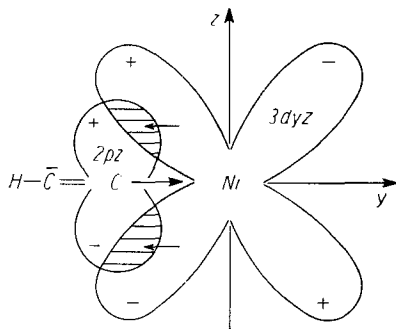
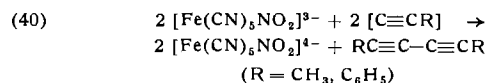
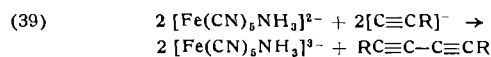
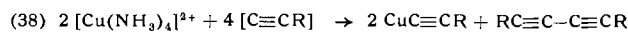


Abb. 1. Ausbildung einer zusätzlichen  $d\pi \rightarrow p\pi$ -Bindung in einem komplexen Acetylid durch Überlappung eines gefüllten d- und eines leeren p-Orbitals

Chatt wies kürzlich darauf hin<sup>29)</sup>, daß Liganden mit potentiell freien p-Orbitalen vorwiegend zur Stabilisierung niedriger Oxydationszahlen des Zentralatoms geeignet sind. Die Existenz der hier beschriebenen komplexen

<sup>29)</sup> J. Chatt, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 515 [1958].

Acetylide von Ni(I) und Ni(0) stützt diese Auffassung. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß Alkynyl-Ionen wie die meisten Pseudohalogenid-Ionen reduzierende Eigenschaften entfalten und schon deshalb zur Stabilisierung höherer Oxydationszahlen in Komplexen nicht befähigt sind. Dies wird durch die folgenden, in flüssigem Ammoniak verlaufenden Reaktionen augenfällig<sup>5)</sup>:



Danach oxydieren Cu(II) und die aufgeführten Komplexe von Fe(III) Alkynyl-Ionen zu Butadiinen, analog der Oxydation von Cyanid zu Dicyan.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rh., und der Ethyl Corporation, Detroit (USA), danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten.

Eingegangen am 13. August 1959 [A 985]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Absorptions-Spektralphotometrie von Proben geringer Transparenz

Von Dipl.-Ing. J. BRAUNBECK

Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen/Bodensee

Durch Abschwächung des Vergleichsstrahles können Zweistrahl-Spektrophotometer für die Untersuchung wenig durchlässiger Proben adaptiert werden. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode werden an Papier, Gewebe und Polystyrol-Folien dargelegt.

Die gebräuchlichen Zweistrahl-Spektrophotometer, wie sie besonders im infraroten Spektralbereich verwendet werden, sind für einen Durchlässigkeits-Meßbereich von 0 bis 100% eingerichtet. Versucht man mit derartigen Geräten ohne Änderung des Meßbereiches das Absorptionsspektrum einer Probe zu registrieren, deren Transparenz auch zwischen den einzelnen Absorptionsbanden nur wenige Prozent beträgt, so erhält man in der Regel ein Diagramm, welches keine oder nur schwach angedeutete Absorptionsbanden erkennen läßt. Diese Detail-Armut kann durch mechanische oder elektronische Vergrößerung des Federaus-schlages nicht behoben werden. Die Ursache liegt darin, daß die Meßblende im Bereich sehr geringer Transparenzen infolge von Beugungserscheinungen nicht mehr linear arbeitet. Durch Einfügen eines Graufilters in den Vergleichsstrahlengang kann der Bereich zwischen der Transparenz Null und derjenigen des Graufilters über die ganze Skala des Spektrophotometers gedehnt werden<sup>1)</sup>. Bei dieser Art der Dehnung treten die störenden Beugungsfehler nicht auf, da die Meßblende in ihrem normalen Öffnungsbereich arbeitet. Da die auf den Detektor des Spektrometers auftreffende Energie durch das Graufilter reduziert wird, ist es bei der Ordinaten-Dehnung durch Vergleichsstrahl-Abschwächung erforderlich, höhere Verstärkung, größere Zeitkonstante des Servo-Systems und damit geringere Registrier-Geschwindigkeit einzustellen.

Absorptions-Graufilter scheiden im Infrarot mangels geeigneter Substanzen mit wellenlängen-unabhängiger Ab-

sorption aus. Bei der Registrierung der nachstehend wiedergegebenen Spektren wurde daher eine kontinuierlich verstellbare Jalousieblende verwendet, die ohne Änderungen am Gerät in den Vergleichsstrahlengang eingesetzt werden konnte. Sämtliche Spektren wurden mit einem serienmäßigen Ultrarot-Spektrophotometer 21 der Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH. registriert.

## Anwendung

Als typisches Beispiel einer fast undurchlässigen Probe zeigt das unter normalen Einstellbedingungen gewonnene Spektrum eines Stückes Schreibpapier keine Einzelheiten. Setzt man in den Vergleichsstrahl die auf 2% Durchlässigkeit eingestellte Jalousieblende ein, so ändert sich der Meßbereich des Spektrophotometers auf 0 bis 2%, und man erhält von der Probe ein normales Cellulose-Spektrum (Abb. 1). Allerdings kann man derartige Spektren

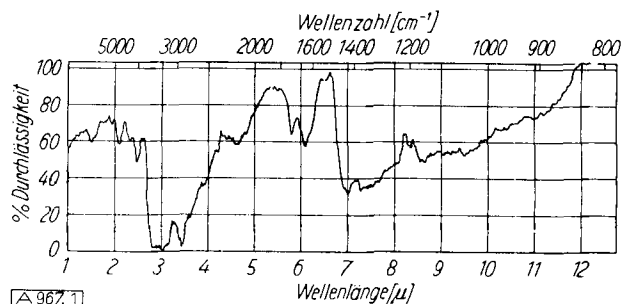


Abb. 1. Absorptions-Spektrum von Schreibpapier. Ordinatenmeßbereich 0–2% (Vergleichsstrahl auf 2% abgeschwächt)

<sup>1)</sup> R. Kaiser, Z. angew. Physik 8, 429 [1956].