

Präparat Nr.	Ammonsulfat- Sättigung	Toxinausbeute	dlm/mg (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -haltige Trockensubstanz <sup>36)</sup>
Versuch I:			
280 C	0 33%	4%	90
280 D	33 45%	15%	450
280 E	45 55%	45%	4500
Versuch II:			
344 B	33 45%	etwa 54%	etwa 9000
344 C	45 60%	etwa 30%	etwa 6700

Zur Ermittlung des Reinheitsgrades der Präparate des Versuchs II wurden hier, wie in anderen Fällen, von der in Cellophan-schläuchen dialysierten Lösung durch Eindunsten über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum Trockengewichtsbestimmungen gemacht. Nach dem Wiederauflösen dieser Trockenpräparate wurde stets eine geringere Giftigkeit gemessen als vorher, z. B. in obigem Versuch ~ 6700 (Präp. Nr. 344 B) und 2500 dlm/mg (Präp. Nr. 344 C). Das spricht dafür, daß die biologische Wirkung der Substanz bei der Dialyse bzw. dem Trocknen geschädigt wird, eine Erscheinung, die auch bei Enzymen häufig zu beobachten ist.

Wir versuchten auch eine direkte Ammonsulfat-fractionierung der Kochsalzextrakte aus den getrockneten Bacillen (O-Formen), ohne vorhergehende Trichloressigsäure-Fällung. Dabei wird in 2 Hauptfraktionen Gift niedergeschlagen, nämlich zwischen 33–45% und 52–55% Ammonsulfatsättigung. Die erste Fraktion enthält viel Endotoxin, die zweite hauptsächlich Toxin. Eine saubere Trennung der beiden Gifte auf diesem Wege ist aber nicht möglich<sup>36)</sup>.

Fällung mit Uranylacetat: Ein durch Trichloressigsäure-Fällung gewonnenes Toxinpräparat wurde in n/10 Soda gelöst und mit 1/10 Volumen ges. Uranylacetat-Lösung versetzt: p<sub>H</sub> nun 5,3. Der Niederschlag, der durch Auflösen in 5%igem Natriumcitrat und Dialyse vom Uran befreit wurde, enthielt noch 95% der antitoxin-flockenden Substanz.

Adsorption: Durch Behandlung mit Tonerde B oder Tonerde C bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion lassen sich unwirksame Begleitstoffe entfernen. Das Toxin selbst kann bei p<sub>H</sub> 5 an Tonerde C<sub>7</sub> gebunden und aus dem Adsorbat mit 2,4%igem sek. Natriumphosphat mit guter Ausbeute eluiert werden<sup>37)</sup>.

Auch durch Fällung mit Alaun bei p<sub>H</sub> 5,5–6,0 läßt sich das Dysenterietoxin niederschlagen. Man versetzt dazu die Lösung mit 1/100–2/100 ihres Volumens 10%iger Kalialaun-

Lösung. Der frisch dargestellte Niederschlag löst sich in 2%iger Natriumcitrat-Lösung.

Kombination von Reinigungsoperationen: Wir geben dafür ein Beispiel, wobei ein durch Trichloressigsäure-Fällung aus dem ursprünglichen Kochsalzextrakt gewonnenes Präparat zur Entfernung von Begleitstoffen mit Aluminiumhydroxyd behandelt und nachher mit Ammonsulfat fraktioniert wurde:

Präparat Nr.	Darstellung	Ausbeute in %		Reinheitsgrad		Anzahl der auf 1 Lf ent- fallen- den dlm	Flok- kungs- qualität
		dlm	Lf <sup>38)</sup>	dlm/mg	Lf/mg		
380 B	Trichloressigsäure-Fällung eines NaCl-Extraktes	93	93	315 <sup>39)</sup> (112–800) <sup>39a)</sup>	14,8 <sup>39)</sup>	21,1	++
402 B	380 B zur Entfernung von Begleitstoffen mit Tonerde B und C <sub>7</sub> behandelt Ammonsulfat-Fällung von 402 B:	–	74	–	–	–	++
404 A	0–33% Sättigung	1	–	–	–	–	–
404 B	33–50% Sättigung	24,4	19,6	16425† (11700–23400) <sup>39a)</sup>	2800†	28,6	++ (+)
404 C	50–60% Sättigung	1,9	6,5	–	–	–	–
404 D	60–80% Sättigung	0,9	–	–	–	–	–

<sup>36)</sup> Bezogen auf die im ursprünglichen Kochsalzextrakt enthaltene Menge.

<sup>39)</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltiges Präparat.

<sup>39a)</sup> Die eingeklammerten Zahlen geben die Mutungsgrenzen an, zwischen denen der wahre Wert liegen kann.

†) Auf salzfreie Substanz bezogen. Nach dem Wiederauflösen des dialysierten und zur Trockne eingedunsteten Produktes wurden 3150 (4500–22500) dlm/mg und 89 Lf/mg gemessen (35,5 dlm/Lf); Flockungsqualität: ++.

Die Hauptmenge des gereinigten Präparates erschien hier zwischen 1/3- und 1/2-Sättigung mit Ammonsulfat und enthielt mehr als 11 700 (untere Mutungsgrenze) mittlere tödliche Dosen (–2600 sicher tödliche Dosen) pro Milligramm salzfreier Trockensubstanz bei guter Flockungsqualität. Zum Vergleich sei angeführt, daß 1 γ (als Eiweiß berechnet) des „Gefrierantigens“ von R. Haas<sup>38)</sup> 1 Maus tötete (~1000 sicher tödliche Dosen/mg).

Die Eigenschaften verschiedener Ruhrtoxinepräparate sind sicher zum Teil von der Herkunft des Giftes (Stamm, Darstellungsbedingungen, Begleitstoffen usw.) abhängig. Nähere Aussagen über seine chemische Natur wird erst die weitere Reinigung möglich machen.

Eingeg. 13. September 1941. [A. 85].

<sup>38)</sup> Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. **97**, 317 [1938]; das Präparat gab eine positive Eieiß- und Molisch-Reaktion.

## Der gegenwärtige Stand der Chemie der Metallcarbonyle

Von Prof. Dr. W. HIEBER, Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

(Fortsetzung von S. 11  
und Schluß)

### V. Allgemeine Valenz- und Strukturfragen.

Die Valenz- und Konstitutionsprobleme auf dem Gebiet der Metallcarbonyle gehören zweifellos zu den interessantesten der anorganischen Chemie. Sie sind im Laufe der Entwicklung des Gebiets, besonders in letzter Zeit, wiederholt eingehend diskutiert worden, so daß über die grundsätzlichen Bindungsverhältnisse weitgehend Klarheit herrscht.

Nach der schon mehrfach begründeten Auffassung — vgl. die in Fußnote 2 zitierten zusammenfassenden Abhandlungen — ist das Kohlenoxyd isoster mit dem Cyanion: :C::O: und [·C::N:] entspr. [·C≡O] und [·C≡N]·

Die Raumgleichheit der bekannten Carbonylcyanokomplexe mit Hexacyanverbindungen desselben Bautyps sowie die Isomorphie zwischen diesen Substanzen wurde schon früher aufgezeigt<sup>42)</sup>:

Verbindungen raumgleicher Ionen (gleiches Mol.-Vol.):

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{CO} \cdot \text{K}_3 \\ \text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{CO} \cdot \text{K}_3 \end{array} \right\}$  raumgleich  $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_3$  (Mol.-Vol. 177);  
 $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{CO}] \cdot \text{K}_2$  raumgleich  $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_2$   
 CN-Vol. = CO-Vol. = 18.

Beim CO erfolgt wie beim Cyanion die Bindung an das Metallatom durch Betätigung sog. koordinativer Covalenzen zwischen dem Metall- und Kohlenoxyd-C-Atom, d. h. in der bei „Durchdringungskomplexen“ als normal anzunehmenden Art durch ein Paar von σ-Elektronen. Durch Verschmelzung

dieser Elektronen mit den Außenelektronen der zentralen Metallatome kommt sehr häufig ein abgeschlossenes Elektronensystem mit Edelgaskonfiguration zustande, so stets bei den durch besonders großes Bildungsbestreben ausgezeichneten flüchtigen Carbonylverbindungen<sup>43)</sup>. Es ergibt sich z. B. dieselbe Elektronenverteilung für Nickelcarbonyl und Carbonylwasserstoffe, d. h. es liegen „isostere“ Typen vor, entsprechend dem schon oben (Abs. II, B) dargestellten Schema. Im gleichen Sinne ergibt sich die folgende Reihe von Verbindungen gleicher Elektronenverteilung („isostere Typen“):

Typ: Cr(CO)<sub>6</sub>.  
 Elektronenverteilung: Z. K. Covalenzen  
 $|1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 d^8| \sigma(3d^4 4s^2 4p^6)^{12} | (X \equiv Y)_6$

Me(-CN) <sup>+</sup>	Me(-CO)	Me(-NO) <sup>+</sup>
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_5^{3-} \\ \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-} \\ \text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} \end{array} \right\}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-} \\ \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} \end{array} \right\}$

Ebenso sind untereinander isoster die Verbindungen

Mo(CO)<sub>6</sub> mit den Ionen  $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{4-}$  und  $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ,  
 W(CO)<sub>6</sub> mit den Ionen  $[\text{OsCl}_6]^{4-}$  und  $[\text{OsCl}_5\text{NO}]^{2-}$ .

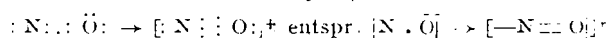
<sup>42)</sup> In diesem Zusammenhang sei auch auf das interessante gasförmige „Borinercarbonyl“

$\text{H}_2\text{B}:\text{C}::\text{O}:$  hingewiesen, das dieselben Bindungsverhältnisse zeigt und tetraedrische

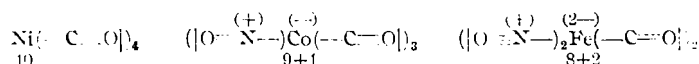
Struktur besitzt. Es entsteht aus Diboran und Kohlenoxyd bei 100° entsprechend  $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{B}:\text{C}::\text{O}:$ . A. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. **59**, 780 [1937]; S. A. Bauer, ebenda **59**, 1804 [1937].

<sup>43)</sup> W. Hieber, K. Ries u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 219 [1930].

Ähnlich wie Kohlenoxyd beteiligt sich auch Stickoxyd am Aufbau komplexer Verbindungen. Das Stickoxyd liegt hierbei, wie die kritische Betrachtung der chemisch-experimentellen und magnetochemischen Resultate ergibt, im Zustand des gebundenen Ions  $[\text{NO}]^+$  vor, d. h. das neutrale NO wird unter Abgabe eines Elektrons an das Metallatom zum isosteren Pseudokohlenoxyd<sup>41)</sup>:



Die Nitrosylcarbonyle des Eisens und Kobalts,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ , zeigen eindrucksvoll den Ersatz des CO durch NO und die daraus sich ergebenden Konsequenzen<sup>42)</sup>. Sie sind isoster mit Nickelcarbonyl, d. h. es gilt auch hierfür das schon oben (S. 8) dargestellte Schema der Elektronenverteilung. Das Metallatom ist infolge der Aufnahme je eines Elektrons der NO-Moleküle zum Pseudonickelatom geworden; infolge der dabei außerdem noch wirksamen Restladungen kann man die Bindungsart zwischen Metall- und N-Atom als semipolar bezeichnen:



Dieses Ergebnis wird durch die Natur des Raman-Spektrums des Nickelcarbonyls sowie durch Elektronenbeugungsmessungen an sämtlichen 3 Verbindungen bestätigt<sup>43)</sup>. Es ergab sich nicht nur die tetraedrische Struktur dieser Moleküle, sondern es zeigten auch die Abstandsbestimmungen zwischen N und O, daß das gebundene Stickoxyd als in demselben Zustand wie das gebundene Kohlenoxyd befindlich zu erachten ist. Es erweist sich indessen als zweckmäßig, das Gebiet der NO-Verbindungen der Schwermetalle, im Zusammenhang damit die Nitrosylcarbonyle, von dem der Kohlenoxydverbindungen abzuweigen; eine besondere Abhandlung soll demnächst zeigen, wie durch die dargelegte Auffassung, die weiterhin eingehend begründet wird, die Wechselbeziehungen zwischen „Carbonylen“ und „Nitrosylen“ und doch auch die Verschiedenheit zwischen den beiden Verbindungsgruppen klar zum Ausdruck kommen<sup>44)</sup>.

Ergebnisse früherer Untersuchungen über den räumlichen Bau der Metallcarbonyle wurden bereits kurz zusammengefaßt<sup>45)</sup>, sie können in allem wesentlichen übernommen werden. Darüber hinaus wurden neuerdings wiederholt nicht weniger bedeutsame feinere Strukturfragen erörtert.

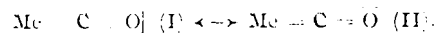
R. V. G. Ewens u. M. W. Lister haben die Struktur der Carbonylwasserstoffe mittels Elektronenbeugung an ihren Dämpfen untersucht<sup>46)</sup>. Die Hydride besitzen hiernach wie das Nickelcarbonyl tetraedrische Anordnung der CO-Moleküle um den zentralen Metallkern. Eine direkte Bestimmung der Lage der H-Atome ist natürlich unmöglich. Die Autoren entwickeln nun die Vorstellung, daß das Proton an das einsame Elektronenpaar eines Kohlenoxyd-Sauerstoffatoms gebunden sein soll, womit dieses homöopolar vierwertig wird:  $(\text{OC})_3\text{Co}::(\text{C}::\text{O}:\text{H})$ . Die Gruppe  $(\text{C}::\text{O}:\text{H})^+$  ist isoster mit  $(\text{NO})^+$ , auch Carbonylhydride und Nitrosylcarbonyle besitzen dieselbe Elektronenverteilung (s. o.).

Demgegenüber ist festzustellen, daß die Bildung quaternärer Oxoniumverbindungen etwa der Art  $\text{OH}_4\text{X}_2$  in keinem anderen Fall sichergestellt ist. Gerade eine derartige Bindung des Wasserstoffs in den Carbonylwasserstoffen ließe die Möglichkeit einer Alkylierung erwarten, zumal damit die Stabilität von „Onium“-Verbindungen erhöht wird. Sie ist jedoch nicht möglich (S. 10), und so erscheint diese Hypothese vom chemischen Standpunkt aus unwahrscheinlich.

Da im Tetraedermodell eine normale Bindung der Protonen durch bestimmte Elektronenpaare nach den theoretischen Überlegungen L. Paulings gleichfalls auf Schwierigkeiten stößt, muß man sich vorstellen, daß z. B. im Molekül  $\text{FeH}(\text{CO})_4$  aus dem Eisenkern und den beiden Protonen direkt ein neuer Kern der Ordnungszahl  $26 + 2 = 28$ , also ein „Pseudo“-Nickelkern entsteht. Die Bindung dieses komplexen Kerns erfolgt dann durch die Gesamtheit des umgebenden Elektronengebäudes. Diese Annahme erklärt zwanglos das Fehlschlagen

der Alkylierung, da eine Alkylgruppe durch ein bestimmtes Paar von Covalenz- $\sigma$ -Elektronen gebunden werden müßte, wie auch das weitere chemische Verhalten der Carbonylhydride, besonders ihren leichten Zerfall u. a. (F. Seel, München).

Die Autoren versuchen weiter, aus den verschiedenen Abständen der CO-Gruppen vom zentralen Metallkern wie auch — so bei mehrkernigen Carbonylen wie  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>47)</sup> — aus den Differenzen der Abstände zwischen C- und O-Atom im CO auf eine verschiedene Bindungsart zwischen C- und O- sowie zwischen Metall- und C-Atom zu schließen, z. B. unter Annahme einer Mesomerie zwischen den Formen



Die Form II ist u. E. recht gezwungen. Die gefundenen Verhältnisse können wohl ebenso mit sekundären — außer der primären Covalenzbindung vorhandenen — Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronen des CO mit den 3-d-Elektronen des Kerns erklärt werden. So wird im Falle des Nickelcarbonyls die Erhöhung der bindenden Kraft, damit die Verkleinerung des Abstandes ( $\text{Ni}-\text{C}$  1,82 Å beob. gegenüber 1,98 Å ber.) durch die Besetzung der 3-d-Schale mit 10 Elektronen verursacht, gegenüber 6 Elektronen beim Chromcarbonyl ( $\text{Cr}-\text{C}$  1,92 Å beob., 2,02 Å ber.<sup>50)</sup>).

Die Meßergebnisse an den Hexacarbonylen (Atomabstände) der früheren röntgenographischen Untersuchungen von W. Rüdorff u. U. Hofmann<sup>51)</sup> weichen übrigens von denen, die amerikanischen Autoren<sup>52)</sup> durch Elektronenbeugungsuntersuchungen erhielten und die wohl als die genaueren gelten dürfen, ab, u. zw. gerade im entgegengesetzten Sinn; der regelmäßige oktaedrische Bau dieser Verbindungen ist sichergestellt.

Für das Eisenpentacarbonyl machen Ewens u. Lister auf Grund von Messungen mittels Elektronenbeugung die Annahme, daß sein Bau dem einer trigonalen Doppelpyramide entspreche, wie wohl allgemein bei Verbindungen vom Typ  $\text{AB}_5$  (Fußnote 48 und die dort zitierte Literatur). Frühere Messungen von W. Graffunder u. E. Heymann<sup>53)</sup> und von E. Bergmann u. L. Engel<sup>54)</sup> ergaben aber ein kleines endliches Dipolmoment für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , so daß auch andere Raumstrukturen, wie die einer vierseitigen Pyramide, diskutiert werden. Im Sinne neuer Untersuchungen von J. E. Coop u. L. E. Sutton<sup>55)</sup> soll sich der Dipolcharakter jedoch auch durch Atompolarisierungen im Molekül, die sich wechselseitig nicht genau aufheben, erklären. Jedenfalls bedarf es wesentlich genauerer Messungen, bevor sichere Aussagen möglich sind.

Mehrfach diskutiert wurde endlich der Raumbau der höhermolekularen Metallcarbonyle, wie des Eisenneacarbonyls oder der Tetracarbonyle von Eisen und Kobalt. Besonders englische und amerikanische Autoren<sup>56)</sup> glauben, unter Zugrundelegung einer Rechenregel von N. V. Sidgwick u. R. W. Bailey daran festhalten zu sollen, daß die mit der CO-Gruppe koordinierten Metallatome in einer Geraden liegen müssen, was sterisch zu höchst seltsamen Strukturbildern führt, wie sie sonst nirgends realisiert sind. Zudem würden nach dieser Anschauung teilweise auch Metall-Sauerstoffbindungen vorliegen, was vom chemischen Standpunkt aus unhaltbar erscheint. Die von uns vertretenen Strukturen<sup>57)</sup>, die auf die röntgenkristallographischen Ergebnisse von R. Brill<sup>58)</sup> am  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bzw.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  zurückgehen und oktaedrische (bzw. tetraedrische) Raumkombinationen annehmen, haben demgegenüber eine neue wesentliche Stütze durch die genaue Untersuchung von H. M. Powell u. R. V. G. Ewens<sup>59)</sup> am Eisenneacarbonyl erfahren. Hiernach handelt es sich beim  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  um die schon früher<sup>60)</sup> angenommene oktaedrische Anordnung, doch sind die 6 Bindungen, die von den Fe-Atomen gegenüber den Kohlenoxyd-C-Atomen betätigt werden, leicht verzerrt; die Abstände nach den Brücken- ( $\text{Fe}-\text{C} = 1,8$  Å) und Endgruppen ( $\text{Fe}-\text{C} = 1,9$  Å) sind etwas verschieden.

<sup>41)</sup> H. M. Powell u. R. V. G. Ewens, J. chem. Soc. [London] **1939**, 283.

<sup>42)</sup> Nach Überlegungen von Dipl.-Ing. F. Seel, München, — Es soll später gezeigt werden, daß sich dieser Gesichtspunkt auch auf andere Gebiete anwenden läßt.

<sup>43)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 351 [1935].

<sup>44)</sup> L. O. Brockway, R. V. G. Ewens u. M. W. Lister, Trans. Faraday Soc. **34**, 1350 [1938]. Es werden ermittelt die Abstände  $\text{Cr}-\text{C} = 1,92$  Å;  $\text{Mo}-\text{C} = 2,08$  Å; nach Rüdorff u. U. Hofmann, l. c.:  $\text{Cr}-\text{C} = 1,80$  Å;  $\text{Mo}-\text{C} = 2,13$  Å, d. h. für  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  derselbe Atomabstand wie für  $\text{Ni}-\text{C} = 1,82$  Å im  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

<sup>45)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **15**, 377 [1932]; ferner L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931]. <sup>46)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 236 [1931].

<sup>47)</sup> J. chem. Soc. [London] **1938**, 1269.

<sup>48)</sup> A. A. Blanchard, zuletzt Chem. Reviews **26**, 409 [1940], und l. c. (Fußnote 2). Vgl. ferner H. J. Emeléus u. J. S. Anderson: Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie (übersetzt von K. Karbe), Berlin 1940, S. 376f. — N. V. Sidgwick u. R. W. Bailey, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 521 [1934].

<sup>49)</sup> W. Hieber u. Mitarb., vgl. z. B. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1406 [1930] und die dort zitierte Literatur, **65**, 1090 [1932].

<sup>50)</sup> Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **65**, 85 [1927], **77**, 35 [1934].

<sup>51)</sup> Vgl. Fußnote 49.

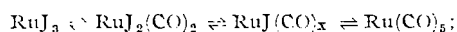
Das magnetochemische Verhalten der mehrkernigen Carbonyle — sie sind sämtlich diamagnetisch — stößt theoretisch auf gewisse Schwierigkeiten, wenn man die Valenzelektronen wie bisher bei einzelnen Atomen lokalisiert oder einer „Bindung“ zwischen 2 Atomen zuordnet. Sie wurden zunächst von W. Klemm u. Mitarb.<sup>60)</sup> mit der Annahme gemeinsamer Elektronenpaare („Brückenelektronen“) zwischen den beiden Metallkernen umgangen, was indessen nicht befriedigend ist. Vielmehr ist anzunehmen, daß sich die Valenzelektronen mit endlicher Dichte über den ganzen Komplex erstrecken. Der Bindungszustand ist etwa mit dem von Metallen vergleichbar und findet sich auch bei mineralischen Sulfiden. Es läßt sich deshalb diesen mehrkernigen Komplexen kein Elektronenverteilungsschema zuordnen, welches wie in den früheren Fällen auf einfache, atomare Elektronenzustände zurückgeführt werden kann. Die klassische Valenzlehre, welche auf atomare Zustände zurückgeht, ist hier nicht mehr in allen Fällen ausreichend. Der Diamagnetismus der mehrkernigen Carbonyle erklärt sich unter dem angedeuteten Gesichtspunkt ohne Schwierigkeiten (F. Seel).

## VI. Die Metallcarbonyle im Periodischen System.

### A. Neue Carbonyle der Edelmetalle.

Die Entdeckungsgeschichte der Metallcarbonyle wurde eingangs unter methodischen Gesichtspunkten kurz charakterisiert, wobei die Betrachtung mit den Hexacarbonylen ihren vorläufigen Abschluß fand. Von je lag es nahe, auch die höheren Homologen der Eisenreihe, die Platinmetalle, auf ihre Fähigkeit, Kohlenoxydverbindungen zu geben, zu untersuchen. Leiten sich doch die ältesten CO-Verbindungen von Metallsalzen speziell von den Halogeniden der Platinmetalle ab, nämlich die von P. Schützenberger entdeckten, von F. Mylius u. F. Foerster eingehend untersuchten Kohlenoxydverbindungen der Platin(II)-halogenide,  $\text{PtX}_2 \cdot 1-2\text{CO}^{61)}$ . Obwohl — erst in neuerer Zeit besonders nach den Arbeiten von W. Manchot u. Mitarb.<sup>62)</sup> — sich ergab, daß überhaupt die Halogenide sämtlicher Platinmetalle oft in glatter Reaktion flüchtige CO-Verbindungen geben, u. zw. nach diesen Ergebnissen in ihrer zweiwertigen Oxydationsstufe, blieben bis vor wenigen Jahren reine Kohlenoxydverbindungen dieser Elemente unbekannt. Zwar hat R. L. Mond<sup>63)</sup> ein uneinheitliches amorphes Rutheniumcarbonyl mit etwa  $2\text{CO}/\text{Ru}$  beschrieben, jedoch erst in neuerer Zeit konnten W. u. W. J. Manchot<sup>64)</sup> ein flüchtiges, flüssiges Rutheniumpentacarbonyl darstellen und in Verfolg der Untersuchung auch das Rhena- und Tetracarbonyl dieses Metalls auffinden. Die Darstellung gelang durch Hochdrucksynthese aus Ruthenium(III)-jodid (oberhalb  $170^\circ$  und 250 at CO), hernach auch direkt aus metallischem Ruthenium.

Bei der Entstehung des Carbonyls aus dem Jodid spielt als Übergangsverbindung das Carbonyljodid  $\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$  eine wichtige Rolle:



die schrittweise Jodabspaltung wird durch Anwesenheit von „molekularem“ Silber als jodbindendem Beimetall wesentlich begünstigt.

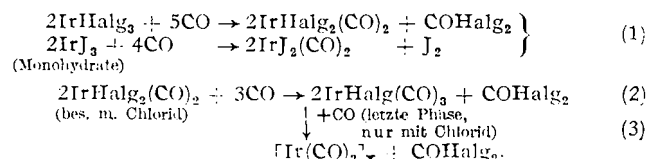
In Fortführung unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Hochdrucksynthesen von Metallcarbonylen aus den betreffenden Metallverbindungen wurde festgestellt, daß auch Rutheniumsulfide, mit und ohne Beimetall, leichtflüchtiges Pentacarbonyl geben<sup>65)</sup>.

Osmiumcarbonyl bildet sich, wie sich bald zeigte, unter denselben Bedingungen<sup>66)</sup>. Wiederum handelt es sich um ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, fast farbloses Pentacarbonyl, das durch Tiefkühlung beim Abblasen des Kohlenoxyds ausgefroren wird. Unter CO-Abgabe geht es sehr leicht in das Rheneacarbonyl  $\text{Os}_2(\text{CO})_{10}$  durch weitere Zersetzung in tiefgrünes Tetracarbonyl  $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$  über. Somit ist die Existenz entsprechend zusammengesetzter Carbonylverbindungen bei den Homologen des Eisens sichergestellt.

Der Mechanismus dieser Synthesen der Edelmetallcarbonyle unterscheidet sich jedoch in charakteristischer

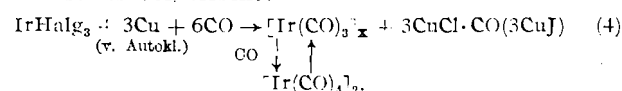
Weise von den Reaktionen der Metallverbindungen der Eisenreihe. Die Kohlenoxydreaktion der Iridiumhalogenide, auf die die Versuche im Hinblick auf die beim Kobalt gewonnenen Erkenntnisse zunächst ausgedehnt wurden, deckt die Verhältnisse besonders klar auf<sup>67)</sup>.

Iridiumhalogenide reagieren schon bei normalem Druck im CO-Strom oberhalb  $110^\circ$  unter Bildung sublimierender Carbonylhalogenide verschiedener CO- und Halogenstufen, besonders wenn man von den Monohydraten ausgeht<sup>68)</sup>, wobei das Kristallwasser auflockernd, als „Schrittmacher“ der CO-Reaktion, wirkt<sup>69)</sup>. Es spielen sich nacheinander die Reaktionen 1, 2 und 3 ab:



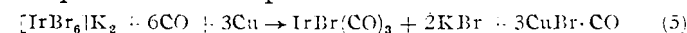
Wesentlich ist die Entstehung von Halogenkohlenoxyd. Da ein solches vom Jod nicht existiert, erfolgt beim Jodid die Umsetzung fast nur bis zur Dicarboxylstufe (1), während beim Chlorid das früher allein beobachtete  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^{69)}$  tatsächlich völlig in den Hintergrund tritt und sofort die Monochlortricarboxylverbindung sublimiert (2), die ihrerseits in geringem Umfang sogar schon bei gewöhnlichem Druck in reines Tricarboxyl übergeht (3). Es handelt sich somit um einen stufenweisen Abbau des Halogengehalts unter gleichzeitiger CO-Anlagerung, einer Reihe, an deren einem Ende Ir(III)-halogenid, am anderen reines Carbonyl steht, dazwischen sind die Übergangsverbindungen.

Die Anwesenheit eines halogenbindenden Metalls, wie des Kupfers der Autoklavenwandung, fördert die Carbonylbildung, namentlich bei gleichzeitiger Anwendung höheren CO-Drucks zur Begünstigung der Bildung der Übergangsverbindungen, die auch hierbei für den Verlauf ausschlaggebend sind. Da die Funktion des Beimetalls gleichzeitig von der Leichtigkeit der Halogenabspaltung bestimmt wird, ergibt sich unter solchen schärferen Bedingungen eine in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid zunehmende leichtere Umsetzung, so daß letzteres bei 200 at CO-Druck schon unterhalb  $100^\circ$ , das Chlorid bei etwa  $140^\circ$  vollständig reagiert. Hierbei erhält man gewöhnlich ein Gemenge von Tri- und Tetracarbonyl, in dem ersteres vorherrscht:

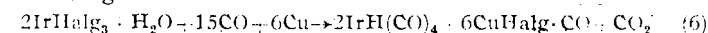


Eine weitere Stütze findet diese Anschauung durch die Beobachtung, daß metallisches Iridium, auch in feinsten Verteilung, unter gleichen Bedingungen kein Carbonyl gibt. Die Carbonylbildung tritt sogar nur untergeordnet ein, wenn man die Ir-Halogenide von vornherein mit einem Beimetall wie Kupfer- oder Silberpulver innig mischt, was im Falle des Kobalts unerlässlich ist, u. zw. infolge rasch eintretender Reduktion zum Edelmetall.

Halogenosalze führen infolge der stabilisierenden Wirkung der Komplexbildung auch unter schärferen Bedingungen überwiegend nur zur Monohalogen-tricarboxylstufe; ein weiterer Hinweis auf die wichtige Rolle der Carbonylhalogenide als primäre Reaktionsprodukte:



Schließlich konnte sogar die Existenz eines Carbonylwasserstoffs  $\text{IrH}(\text{CO})_4$  auf Grund der Hochdrucksynthese wahrscheinlich gemacht werden, ähnlich wie bei entsprechenden Reaktionen mit Kobaltverbindungen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit:



Als Homologes vom Kobalt bildet somit das Iridium ein Tetracarbonyl, für das auf Grund der Systematik der Metallcarbonyle<sup>70)</sup> dimere Struktur anzunehmen ist, und ein (wohl tetrameres) Tricarboxyl. Ersteres ist wiederum, der geringeren Molekulargröße entsprechend, durch größere Flüchtigkeit und etwas größere Löslichkeit in indifferenten Mitteln ausgezeichnet, außerdem ist es heller gefärbt (blaßgrüngelb) als das sattgelbe Tricarboxyl. Charakteristisch ist die außer-

<sup>60)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **201**, 1 [1931]; diese Ztschr. **44**, 255 [1931].

<sup>61)</sup> P. Schützenberger, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **70**, 1134, 1287 [1870]; F. Mylius u. F. Foerster, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2426 [1891]; W. Pullinger, ebenda **24**, 2291 [1891]; W. Manchot, ebenda **58**, 2518 [1925].

<sup>62)</sup> W. Manchot u. H. Gall, ebenda **59**, 1060 [1926].

<sup>63)</sup> J. chem. Soc. [London] **97**, 798 [1910]; Z. anorg. allg. Chem. **63**, 207 [1910].

<sup>64)</sup> Ebenda **226**, 385 [1936].

<sup>65)</sup> W. Hieber u. H. Fischer, D.R.P. 695 589 (1940), angem. 1938.

<sup>66)</sup> W. Hieber u. H. Stallmann, noch unveröffentlicht.

<sup>67)</sup> W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 321 [1940].

<sup>68)</sup> W. Hieber, H. Lagally u. A. Maur, ebenda **246**, 138 [1941].

<sup>69)</sup> W. Manchot u. H. Gall, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 232 [1925].

<sup>70)</sup> W. Hieber u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 562 [1928], **65**, 1090 [1932].

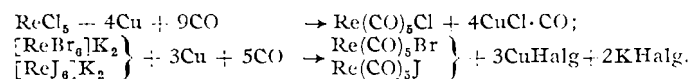
ordentlich große Beständigkeit des Tricarbonyls, wie überhaupt der höhermolekularen Kohlenoxydverbindungen der Edelmetalle. Diese treten stets erheblich mehr in den Vordergrund als die Verbindungen maximaler CO-Stufe; so auch beim Ruthenium und Osmium, deren flüchtige Pentacarbonyle gewöhnlich schon spontan in die Enneavverbindungen übergehen, z. B.  $2\text{Ru}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Ru}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}^{71)}$ .

Insgesamt läßt sich feststellen, daß das System der Metallcarbonyle durch den Nachweis dieser Edelmetallverbindungen wesentlich erweitert wird, und daß die Kohlenoxydchemie der Edelmetalle sich in manchen Zügen charakteristisch von der der Eisenmetalle unterscheidet. Insbes. wird auch das Gebiet der Carbonylhalogenide durch die Aufdeckung neuer Typen mit formal einwertigem Edelmetall — sie sind inzwischen auch schon vom Osmium festgestellt worden<sup>66)</sup> — wesentlich ergänzt<sup>72)</sup>.

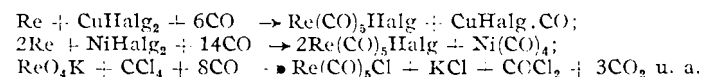
## B. Kohlenoxydverbindungen des Rheniums.

Recht auffallend im System der Metallcarbonyle ist von je die Lücke bei den Metallen der Mangangruppe, die sämtlich carbonylbildende Elemente als Nachbarn haben, selbst aber keine Kohlenoxydverbindungen geben. Speziell beim Mangan schlugen bisher sämtliche Bemühungen zur Synthese von CO-Verbindungen unter den verschiedenen Gesichtspunkten fehl, ein Verhalten, das an die Sonderstellung erinnert, die gerade das  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion mit seiner halbbesetzten Schale unter den Übergangselementen einnimmt<sup>73)</sup>. Erst in neuester Zeit war es dank der systematischen Vorarbeit, die sich mit den Halogeniden und Sulfiden sämtlicher carbonylbildenden Metalle befaßte, gelungen, auch die Lücke in der Mangangruppe wenigstens grundsätzlich zu schließen. Besonders kam hierbei die Erfahrung auf dem Gebiet der Platinmetalle zustatten.

Beim Rhenium, das schon Halbedelmetall ist und dessen Chemie in vielen Beziehungen eine Mittelstellung zu den benachbarten Elementen einnimmt, konnten ähnliche Verhältnisse wie bei den Platinmetallen erwartet werden. Tatsächlich waren die Versuche von Hochdrucksynthesen von CO-Verbindungen aus seinen Halogeniden unter den üblichen Bedingungen (200 at, 200°) von Erfolg. Mit reinen oder komplexen Halogeniden entstehen in quantitativem Umsatz Halogenopentacarbonyle<sup>74)</sup>:

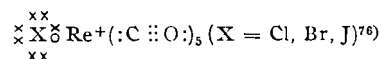


Bemerkenswert ist, daß Rheniummetall durch Hochdrucksynthese ebensowenig wie Iridium eine CO-Verbindung gibt, wohl aber erhält man sofort die Halogenocarbonyle bei Anwesenheit gewisser Schwermetallhalogenide oder halogenabsaltender und zugleich reduzierender Stoffe<sup>75)</sup>:



Die Verbindungen sind somit durch großes Bildungsbestreben ausgezeichnet. Dieses nimmt in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid zu, und weitere Versuche haben ergeben, daß das Jodopentacarbonyl sogar schon im CO-Strom bei gewöhnlichem Druck oberhalb 200° leicht entsteht, auch ohne jodbindendes Beimetall. Bei der Brom- und Chlorverbindung bedarf es zwar schärferer Bedingungen (etwa 230°), es genügt aber ein geringer CO-Druck von 10 bzw. 30 at<sup>76)</sup>.

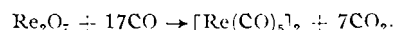
Die Verbindungen besitzen typischen Carbonylcharakter und außerordentlich große Beständigkeit; in dieser Hinsicht sind sie mit den Hexacarbonylen der Chromgruppe vergleichbar. Sie sind monomer, so daß ihnen eine abgeschlossene Edelgasstruktur von Radon-Konfiguration zukommt<sup>74)</sup>:



Stabilität und Bildungsbestreben sind damit erklärt. Charakteristisch ist ferner die zum Jodocarbonyl hin zunehmende Flüchtigkeit sowie die in derselben Richtung stark

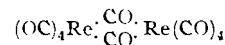
zunehmende Absorption<sup>77)</sup>. Die energetischen Verhältnisse dieser Verbindungen unterscheiden sich damit ebenso von denen anderer komplexer Verbindungen, wie es auch sonst bei Carbonylhalogeniden, in erster Linie den Eisen-tetracarbonylhalogeniden,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ , beobachtet wurde<sup>78)</sup>. Sie beruhen auf Polaritätsunterschieden: die Jodverbindung ist infolge der starken Deformierbarkeit des Jodions ausgesprochen unpolar, während das Chlorocarbonyl schon merklich polaren Charakter aufweist, entsprechend der Natur der Re-Cl-Bindung, die bereits als semipolar anzunehmen ist. Dies bestätigen besonders auch die Absorptionskurven, deren Form und Lage nur beim Chloro- und Bromocarbonyl durch ein Lösungsmittel mit starkem Dipolmoment, wie Dioxan, wesentlich verändert wird, während die Absorption des Jodocarbonyls unbeeinflusst bleibt.

Es mußte das naheliegende Ziel weiterer Versuche sein, ein reines halogenfreies Rheniumcarbonyl zu erhalten. Dies gelang nicht durch Hochdrucksynthese aus Rheniummetall oder seinen Halogeniden (s. o.); auch nicht durch weitere chemische Reaktionen der Halogenopentacarbonyle, wie z. B. die Einwirkung halogenentziehender Mittel. Erst als Rheniumheptoxyd, Kaliumperhenat oder Heptasulfid der Hochdrucksynthese unter scharfen Bedingungen, wenigstens 250 at CO Anfangsdruck und 250°, unterworfen wurden, konnte die Bildung einer reinen halogenfreien, farblosen Rheniumcarbonylverbindung beobachtet werden<sup>79)</sup>; besonders mit dem Heptoxyd erfolgt der Umsatz quantitativ:

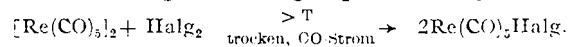


Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (z. B. in schnellendem Camphen) führten zu der einem dimeren Pentacarbonyl entsprechenden Formel; strukturell ordnet sich somit das Rhenium sinngemäß in das System der Metallcarbonyle ein: es stellt als Mittelglied zwischen  $\text{W}(\text{CO})_6$  und  $\text{Os}(\text{CO})_6$  ebenso eine dünnere Pentacarbonylverbindung  $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  dar, wie zwischen den monomeren Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  als Übergangsform das dimer Kobalt-tetracarbonyl  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  auftritt.

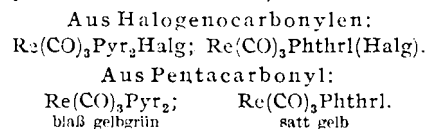
Die dimere Struktur wird ferner besonders durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums im Ultraviolett nahegelegt. Die Absorption ist verglichen mit der der monomeren Halogenopentacarbonyle erheblich stärker (85fach), was gerade auf die mehrkernige Struktur, nämlich die durch die CO-Brücken verursachte Auflockerung des Elektronengebäudes, zurückzuführen ist<sup>77)</sup>. Der Verbindung ist folgende Konstitution zuzuschreiben, wobei die beiden (nur an C gebundenen) Metallatome die Koordinationszahl 6 besitzen:



Dem entspricht durchaus das chemische Verhalten des Pentacarbonyls. Als mehrkerniges Molekül ist es durch außerordentliche Beständigkeit ausgezeichnet. Seine Flüchtigkeit und Löslichkeit in indifferenten Mitteln sind naturgemäß erheblich geringer als die der monomeren CO-Verbindungen der Nachbar-elemente; beim Umsublimieren im CO-Strom erweist es sich bis weit oberhalb 200° als stabil; ferner ist es sogar resistent gegenüber konz. Mineralsäuren und Alkalien und erinnert damit an das polymere Iridiumtricarbonyl. Mit freiem gasförmigen Halogen reagiert es dagegen bei höherer Temperatur leicht unter Bildung von Halogenopentacarbonyl:



Schließlich waren die Kohlenoxydverbindungen des Rheniums auch noch Substitutionsreaktionen mit Aminen zugänglich. Mit Pyridin und o-Phenanthrolin konnten die beiden folgenden Reihen amin-substituierter Derivate isoliert werden, die jeweils noch 3 Mol CO/Re enthalten:



Es gelten für diese Substitutionen und Derivate dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei denen der Hexacarbonyle der Chromgruppe, die schon früher<sup>80)</sup> behandelt wurden.

<sup>71)</sup> Beim  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bekanntlich eine schon frühzeitig von den Entdeckern des Eisen-carbonyls beobachtete Lichtreaktion.

<sup>72)</sup> W. Klemm, diese Ztschr. **50**, 524 [1937]; W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe Leipzig 1934, S. 137ff.

<sup>73)</sup> H. Schüller, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 166 [1939] (aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der T. H. München).

<sup>74)</sup> Nach Untersuchungen von R. Schuh u. H. Fuchs (T. H. München, 1938 u. 1939), die demächst an anderer Stelle erscheinen.

<sup>75)</sup> Lediglich formal, zur Verdeutlichung der Konstitution sind die Valenzelektronen des Re (o) und des Halogenatoms (x) verschieden gekennzeichnet.

<sup>77)</sup> Nach Messungen der Absorption im Ultraviolett von R. Schuh.

<sup>78)</sup> W. Hieber u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 287, 291 [1934]; W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 305, 319 [1940].

<sup>79)</sup> Nach Untersuchungen von H. Fuchs, T. H. München.

<sup>80)</sup> W. Hieber u. F. Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 337 [1935]; Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1082, 1090 [1932].

Schließlich kann nach den neuesten Versuchen auch die Existenz eines Rheniumcarbonylwasserstoffs, wahrscheinlich  $\text{ReH}(\text{CO})_5$ , als erwiesen gelten<sup>79)</sup>; er bildet sich als sehr leichtflüchtige, zersetzliche Verbindung, stets neben überwiegend Pentacarbonyl, mit Rheniumsulfid bei Anwesenheit von Feuchtigkeit.

Die Kohlenoxydchemie des Rheniums schließt sich somit insgesamt der seiner Nachbareremente in jeder Beziehung an.

### C. Schluß: Das System der Metallcarbonyle.

Das System der Metallcarbonyle ist nach dem gegenwärtigen Stand in der folgenden Übersicht dargestellt. Monomere und mehrkernige Verbindungen werden für jede Periode gesondert herausgestellt ferner sind die Halogenocarbonyle maximaler CO-Stufe, die oft eine Konstitution mit abgeschlossener Schale besitzen, einbezogen, da sie durch große

System der Metallcarbonyle.

	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
I	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ farblos, rhomb. sublim.	---	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ gelb, flüssig Schn.p. - 20°, Sdp. 103°	---	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ farblos, flüssig Schn.p. - 25°, Sdp. 43°
	---	---	$\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ farblos, flüssig Schn.p. - 70°	$\text{CoH}(\text{CO})_4$ hellgelb, flüssig Schn.p. - 26,2°	---
II	---	---	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ goldgelb, pseudo-hexag., Zers. b. 100°	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ orangerot, krist., Schn.p. 51°	---
	---	---	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ grün, monokl. prism., Zers. b. 140°	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ schwarz, krist., Zers. b. 60°	---
III	---	---	$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$ [ $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}$ ] $\text{Na}_3$	$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{K}_3$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{K}_2$
	42 Mo	43 (Ta)	44 Ru	45 Rh	46 Pd
I	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ farblos, rhomb. sublim.	---	$\text{Ru}(\text{CO})_5$ farblos, flüssig, Schn.p. - 22°	---	---
	---	---	?	---	---
II	---	---	$\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}$ orange, monokl. prism., sublim.	---	---
	---	---	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]_2$ grüne Nadeln	---	---
III	---	---	---	---	$[\text{PdCl}_2(\text{CO})]\text{H}$

	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
I	$\text{W}(\text{CO})_6$ farblos, rhomb. sublim.	---	$[\text{Os}(\text{CO})_5]$ farblos, flüssig Schn.p. < -20°	---	---
	---	$\text{ReH}(\text{CO})_5?$	$\text{OsH}_2(\text{CO})_4?$	$[\text{IrH}(\text{CO})_4]$	---
II	---	$[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ farblos	$\text{Os}_2(\text{CO})_{10}$ hellgelb, krist., sublim.	$[\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$ grünlich, krist., sublim.	---
	---	---	$[\text{Os}(\text{CO})_4]_2$ tiefgrün, krist.	$[\text{Ir}(\text{CO})_3]_2$ kannariengelb, trigonal, Zers. b. 210°	---
III	---	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$	$\text{Os}(\text{CO})_5\text{N}_2$	$\text{Ir}(\text{CO})_5\text{X}$	$[\text{PtX}_2(\text{CO})]\text{H}$ $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{X}_2]$

I Monomolekulare Typen mit Edelgasschale, sehr flüchtig, leicht löslich oder mischbar mit indifferenten Mitteln.

II CO-ärmere Typen, wenig oder nicht flüchtig; wenig oder nicht löslich; höher molekular.

III Halogenocarbonyle (X = Cl, Br, J) mit Edelgasschale (einschließlich Cyanocarbonyle) oder mit 6 Außenelektronen\*).

\* Das System sämtlicher Carbonylhalogenide wird in anderem Zusammenhang dargestellt (vgl. Fußnote 25).

Bildungsleichtigkeit ausgezeichnet sind und bei chemischen Reaktionen der Metallcarbonyle, insbes. ihrer Entstehung bei den Hochdrucksynthesen aus Halogeniden, eine wichtige Rolle spielen, überhaupt typischen Carbonylcharakter besitzen.

In jeder Periode nimmt die Stabilität der Carbonyle, ausgehend von den Hexacarbonylen, nach rechts ab; die Tetracarbonyle von Pd und Pt sind unbekannt. Charakteristisch ist die lückenlose Reihe der Carbonyle maximaler CO-Stufe der letzten Periode:  $\text{W}(\text{CO})_6 \rightarrow [\text{Re}(\text{CO})_5]_2 \rightarrow \text{Os}(\text{CO})_5 \rightarrow [\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$  und die große Bildungstendenz und Stabilität der Halogenocarbonyle des Rheniums und der ihm folgenden schweren Platinmetalle (Reihe III in der Übersicht). Wie bei den Cyankomplexen von Ni(II), Pd(II) und Pt(II) besitzt das Metallatom in den flüchtigen monomeren Verbindungen  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$  und  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$  die Koordinationszahl 4; es handelt sich nicht mehr um Strukturen mit abgeschlossener Edelgasschale, sondern um stabile Systeme mit insgesamt 16 Außenelektronen, wie bei diamagnetischen Komplexen vom Typ  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  oder des sublimierbaren Nickeldimethylglyoxims u. dgl., die nach der heutigen Anschauung plane Struktur besitzen<sup>81)</sup>.

Die Untersuchungen bei den Metallen der zweiten 18er Periode befinden sich noch im Gang. Wenn auch die Lücke beim Mangan selbst noch besteht, so läßt sich doch feststellen, daß die Metalle, die reine und gemischte Kohlenoxydverbindungen geben, eine abgeschlossene Gruppe im Periodischen System bilden. *Eingeg. 14. Juni 1941. [A. 49.]*

<sup>81)</sup> L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Bestimmung der Kieselsäure und der Phosphorsäure in Wasser, insbesondere in Kesselspeisewasser und Kondensaten

Von Dr. M. ZIMMERMANN, I.G. Farbenindustrie A.-G. Leverkusen

Die Methode von C. Urbach<sup>1)</sup> zur quantitativen Bestimmung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  im Wasser beruht darauf, daß Kieselsäure wie Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat Komplexverbindungen bilden, die sich mit reduzierenden Substanzen, wie Hydrochinon, unter Blaufärbung zu niederwertigen Molybdänverbindungen reduzieren lassen. Setzt man außerdem Oxalsäure im Überschuß zu, so erhält man nur die Blaufärbung, die dem Kieselsäurekomplex entspricht; umgekehrt bleibt bei Zugabe von Natriumbisulfid der Phosphorsäurekomplex bestehen, während die Bildung des Kieselsäurekomplexes verhindert wird<sup>2)</sup>. Die Intensität der Blaufärbung wird mittels Spektralphotometer gemessen.

Mit dieser Methode hat Urbach insbes. seine Trinkwasseruntersuchungen, u. zw. Bestimmungen in der Größenordnung von 1–10 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , durchgeführt. Da in Kraftwerken (Verkieselung der Dampfturbinen) Kieselsäuregehalte von der Größenordnung 0,01–1 mg/l erfaßt werden müssen, wozu Messungen in viel größeren Schichtlängen erforderlich sind, wurde die Methode überprüft und den anderen Verhältnissen entsprechend geändert. Schon in den Vorversuchen

ergab sich, daß die geringen Verunreinigungen der Merckschen Reagentien mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  berücksichtigt werden müssen. Zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle muß daher gegen eine Vergleichslösung gemessen werden, die genau so vorbehandelt ist wie die Proben selbst. Man kann also nicht mehr einfach gegen Wasser als Vergleichslösung messen. Ferner ist zur Herstellung von Lösungen und Verdünnungen ein kieselensäurefreies bzw. phosphorsäurefreies Wasser nötig. Dieses reine Wasser wurde durch noch zweimaliges Destillieren von aqua dest. und Niederschlagen in einem Silberkühler hergestellt.

Die Aufnahme der Eichkurve für beide Bestimmungen geschah folgendermaßen:

a) Für die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung wurde eine Kaliumphosphatlösung benutzt, die in 1 cm<sup>3</sup> 0,01 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält. Davon sind 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 20 cm<sup>3</sup> auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, mit 10 cm<sup>3</sup> Bisulfidlösung (7%ig) + 5 cm<sup>3</sup> Molybdatlösung (50 g Ammoniummolybdat in 1000 cm<sup>3</sup> n-H $\text{SO}_4$ ) und mit 5 cm<sup>3</sup> Hydrochinonlösung (20 g Hydrochinon gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser + 1 cm<sup>3</sup> konz. H $\text{SO}_4$ ) versetzt worden. Nach 5 min Stehzeit wurden 35 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfidlösung (75 g Na $\text{SO}_3$  wasserfrei in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst + 2000 cm<sup>3</sup> 20%ige Natriumcarbonatlösung) zugegeben. Die so erhaltenen Blaufärbungen wurden im Pulfrich-Photometer

<sup>1)</sup> Mikrochem. **14**, 189 [1933].

<sup>2)</sup> Vgl. u. Tschopp, Helv. chim. Acta **15**, 793 [1932].