

176. W. Manchot und H. Gall: Zur Charakterisierung der Metallcarbonyle: Über eine Carbonyl-Verbindung des einwertigen Nickels¹⁾.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 7. April 1926.)

Über eine Carbonyl-Verbindung des einwertigen Nickels.

Alle meine Versuche, vom zweiwertigen Nickel eine Kohlenoxyd-Verbindung zu bekommen, hatten bisher kein Ergebnis, auch unter Bedingungen, welche bei mehreren anderen Elementen von Erfolg waren, und auch nicht, indem man versuchte, das Kohlenoxyd in einen Komplex hineinzuzwingen. Als ich dagegen zum einwertigen Nickel überging, brachte gleich der erste Versuch den Erfolg.

Bellucci²⁾ gelang es, die Existenz des einwertigen Nickels, über welches einige ältere Angaben vorliegen, wirklich zu beweisen, indem er die Wasserstoffmenge maß, welche beim Erhitzen von Lösungen dieser Salze frei wird. Er konnte auch das Salz $K_2Ni^I Cy_3$ analysieren, welches außerordentlich zersetzlich ist. Die durch Reduktion von $K_2Ni^{II} Cy_4$ erhaltene, intensiv rot gefärbte Lösung dieses Salzes $K_2Ni^I Cy_3$ reagiert nun, wie wir fanden, mit Kohlenoxyd außerordentlich schnell. Es gelingt z. B., wenn man eine solche Lösung bei 0° mit Kohlenoxyd schüttelt, in weniger als $\frac{1}{2}$ Min. 70 ccm Kohlenoxyd zur Absorption zu bringen. Die erstaunliche Geschwindigkeit dieser Kohlenoxyd-Aufnahme steht in auffallendem Gegensatz zu der Indifferenz des zweiwertigen Nickels gegen Kohlenoxyd. Die Kohlenoxyd-Aufnahme ist von einer starken Farbenänderung begleitet. Die ursprünglich intensiv rot gefärbte Lösung wird hierbei ganz hell orange gelb. Die Lösung der Kohlenoxyd-Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort sehr stark, was übrigens auch die kohlenoxyd-freie Lösung tut. Beim Stehen, noch rascher beim Schütteln mit Luft, verliert sie schnell diese Eigenschaft. Versetzt man die Lösung mit verd. Schwefelsäure, so fällt ein heller, etwas grau aussehender Niederschlag aus, welcher auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd rasch die Farbe des grünlichen Nickelcyanids annimmt.

Die bei der Kohlenoxyd-Aufnahme gebildete Kohlenoxyd-Verbindung ist also sehr oxydabel, und ihre Isolierung stößt infolge dieser Eigenschaften auf erhebliche Schwierigkeiten. Wir haben uns deshalb zunächst begnügt, das Verhältnis zwischen Kohlenoxyd und einwertigem Nickel zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde Kalium-nickel(II)-cyanür in einer ähnlichen Apparatur, wie sie Bellucci beschrieben hat — bestehend aus einem weiten, büretten-artigen Rohr mit Hahn — durch Natrium-Amalgam in Wasserstoff-Atmosphäre reduziert. Nachdem die Lösung intensiv rot geworden war, was etwa 10 Min. erfordert, wurde das Quecksilber aus dem Reaktionsgefäß unten abgelassen und unter sorgfältigem Luft-Ausschluß eine abgemessene Probe entnommen, deren Gehalt an einwertigem Nickel jodometrisch nach Bellucci bestimmt wurde. Gleichzeitig wurde an das Reduktionsgefäß unten eine durch zwei Hähne abgesperrte und vollständig mit Quecksilber gefüllte Glaskugel angehängt, deren Volumen zwischen den Hähnen genau

¹⁾ 15. Mitteilung über Metall-Kohlenoxyd-Salze.

²⁾ Z. a. Ch. 86, 88 [1914].

bestimmt war. Indem man das Quecksilber durch die Lösung des einwertigen Nickels verdrängte und die zuerst ausströmenden Teile noch verwarf, konnte man unter absolutem Vermeiden jeden Luft-Zutritts die reduzierte Lösung in die Kugel einfüllen. Diese Kugel wurde nach Reinigung der außerhalb der Hähne befindlichen Verbindungsrohren auf eine mit einer Gasbürette verbundene Absorptionsflasche gesetzt in der Anordnung, wie sie früher von mir beschrieben worden ist³⁾. Läßt man jetzt die Lösung des einwertigen Nickels durch Öffnen der Hähne in die Kohlenoxyd-Atmosphäre einfließen, so wird beim Umschütteln mit großer Geschwindigkeit Kohlenoxyd aufgenommen, dessen Menge an der Bürette abgelesen wird. Da die Kalium-nickel(I)-cyanür-Lösung ähnlich wie die Kalium-kobalt(II)-cyanür-Lösung das Wasser zerlegt, so wurde in Anlehnung an die bei den Kobalt-Versuchen gemachten Erfahrungen niedrige Reaktionstemperatur, in einigen Fällen -9° , gewählt.

Gef.: 0.0819 g Ni (einwertig) und 21.76 ccm CO (red.). — 0.0673 g Ni (einwertig) und 16.13 ccm CO (red.). — 0.1305 g Ni (einwertig) und 37.26 ccm CO (red.).

Die Versuche ergaben auf 1 Atom einwertiges Nickel eine Bindung von 15.6, 14.1 und 16.75 l Kohlenoxyd. Dies weist deutlich darauf hin, daß auf 1 Atom einwertiges Nickel 1 Mol. CO gebunden wird. Die Differenz erklärt sich daraus, daß die Lösungen des einwertigen Nickels sehr leicht Wasserstoff entwickeln, was auch direkt zu beobachten ist. Diese Wasserstoff-Entwicklung kann durch Abkühlen zwar beschränkt, aber nicht ganz unterdrückt werden und macht sich im Resultat deshalb besonders bemerkbar, weil ja für je 1 ccm entwickelten Wasserstoff 2 ccm Kohlenoxyd weniger gebunden werden. In Zusammenfassung dieser Ergebnisse und in Berücksichtigung der Tatsache, daß das Nickel besonders zur Bildung von Vierer-Komplexen neigt, ist es hiernach wahrscheinlich, daß die entstehende Verbindung die Zusammensetzung $[\text{NiCy}_3\text{CO}] \text{K}_2$ hat.

Bildung von Nickelcarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus dem Carbonyl des Nickel(I)-cyanürs.

Wir haben schließlich noch die Frage untersucht, ob das Kohlenoxyd hier nur in einen Kaliumcyanid enthaltenden Komplex eintritt oder ob auch das einwertige NiCy für sich allein Kohlenoxyd bindet. Wir haben zu diesem Zweck aus der Lösung des einwertigen Nickel(I)-kaliumcyanürs den orangefarbenen Niederschlag ausgefällt, welcher nach Bellucci das Cyanür NiCy darstellt. Alle Operationen müssen unter sorgfältigem Luft-Ausschluß bewirkt werden, weil die Substanz in Berührung mit Luft sehr rasch grünliches NiCy_2 gibt. Der Niederschlag wurde unter Luft-Ausschluß mit einer entsprechend gebauten Apparatur abfiltriert, mit Wasser sorgfältig bis zum Verschwinden der Blausäure und überhaupt der Säure-Reaktion ausgewaschen und möglichst rasch in ein Röhrchen eingefüllt, welches dann sofort in den mit der Bürette verbundenen Absorptionsapparat gestellt wurde. Am Boden der Flasche befanden sich 20 ccm Wasser. Es wurde sofort evakuiert und der Apparat mit luft-freiem Kohlenoxyd gefüllt. Beim intensiven Schütteln des durch Zerbrechen des Röhrchens in Wasser suspendierten, unlöslichen NiCy wurde langsam, aber sehr merklich Kohlenoxyd aufgenommen, während bei ruhigem Stehen des Apparates die Ab-

³⁾ Manchot, Z. a. Ch. 141, 38 [1924].

sorption fast gar keine Fortschritte machte, was eben von der Unlöslichkeit des NiCy herrührt. Hierbei wird der orangefarbige Niederschlag zunächst kanariengelb. Beim längeren Stehen nimmt er allmählich die Farbe des NiCy₂ an.

Das über dem Niederschlag von NiCy₂ stehende Gas hat merkwürdige Eigenschaften. Treibt man es durch Kohlenoxyd heraus und entzündet es, so brennt es mit hell leuchtender, stark russender Flamme. Durch ein erhitztes Rohr geleitet, setzt es einen glänzenden Nickelspiegel ab. Es hat sich also Nickelcarbonyl gebildet. Seine Entstehung ist so zu verstehen, daß zunächst ein gemischtes Carbonyl Ni(I)Cy(CO)_x sich bildet. Dieses liegt höchst wahrscheinlich in dem oben erwähnten kanariengelben Niederschlag vor, welcher bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf NiCy zuerst entsteht. Es zerfällt dann in NiCy₂ und Ni(CO)₄. Eine Abscheidung von metallischem Nickel bei der Kohlenoxyd-Absorption wurde nicht beobachtet. Die genaue Zusammensetzung des primären Produktes NiCy(CO) läßt sich noch nicht angeben, weil die beträchtliche Dampfspannung des aus seinem Zerfall entstehenden, sehr flüchtigen Nickelcarbonyls Absorptionsmessungen unmöglich macht. Doch wurde festgestellt, daß beträchtliche Mengen Kohlenoxyd aufgenommen worden sind, wenn die Farbe des ursprünglichen Körpers in die des Nickel(II)-cyanids, NiCy₂, umgeschlagen ist.

Zur Charakterisierung der Metallcarbonyle und des Kohlenoxyds.

In den vorstehenden Versuchen ist zum erstenmal die Entstehung eines Metallcarbonyls aus einem gemischten Carbonyl beobachtet worden. Damit werden zugleich die Beziehungen aufgedeckt, welche zwischen den gemischten Carbonylen und den einfachen Carbonylen vom Typus des Nickelcarbonyls, Ni(CO)₄, der Eisencarbonyle, Fe(CO)₄ und Fe(CO)₅, und des Kobaltcarbonyls, Co(CO)₄, bestehen. Das gemischte Nickelcyanocarbonyl mit einwertigem Nickel stellt einen Übergang dar von den kohlenoxyd-freien Nickelcyaniden NiCy₂ und NiCy zu dem cyan-freien Carbonyl Ni(CO)₄. Es ist ferner nur ein Spezialfall, wenn wie beim Carbonyl-kobaltocyanalkalium gemischte Carbonyle als Bestandteile eines komplexen Kerns mit in der Außensphäre stehenden Ionen zum Gesamtmolekül verbunden sind. Letzteres ist eben dann der Fall, wenn der Kern noch mehr Gruppen ionogener Natur enthält, als der Wertigkeit des Zentralatoms entspricht. Mit abnehmender Wertigkeit des Zentralmetalls nimmt die Fähigkeit zur Bindung der Carbonylgruppe zu und erscheint in ihrer reinsten Form, wenn alle dem Metall ionogen verbundenen Gruppen durch das als Neutralteil fungierende Kohlenoxyd ersetzt sind, oder mit anderen Worten, wenn die Elektro-Valenz des Metalls Null geworden ist (vergl. die voranstehende Mitteilung). Es sind also auch die von mir früher beschriebenen gemischten Carbonyle des Rutheniums⁴⁾ RuJ₂(CO)₂ und des Osmiums⁵⁾ [Os(CO)₃]Cl₂, welches letztere im Kern gar keine ionogenen Reste enthält, als wirkliche Carbonyle, nur eben als „gemischte Carbonyle“, aufzufassen. Ebenso sind die leicht dissoziierenden Kohlenoxyd-Verbindungen z. B. des Kupfers⁶⁾, CuCl, CO + 2 H₂O, und des Silbers⁷⁾ als solche gemischte Carbonyle zu bezeichnen; nur

⁴⁾ B. 57, 2130 [1924]. ⁵⁾ B. 58, 229 [1925].

⁶⁾ vergl. Manchot und Friend, A. 359, 100 [1908].

⁷⁾ B. 57, 1157 [1924].

ist bei den einzelnen Elementen die Festigkeit der Kohlenoxyd-Bindung sehr verschieden.

Beim Nickel fällt zugleich die Anzahl der in dem Tetracarbonyl gebundenen CO-Gruppen mit derjenigen Koordinationszahl zusammen, welche bei diesem Element am häufigsten auftritt. Damit dürften frühere Versuche, die Carbonyle des Nickels und des Eisens durch Strukturformeln mit verketteten Kohlenstoffatomen zu erklären, gegenstandslos werden.

Es ergibt sich jetzt die Möglichkeit, die chemische Natur des Kohlenoxyds, dessen Valenzverhältnisse ja soviel erörtert worden sind, schärfer zu charakterisieren. Das Kohlenoxyd erscheint in seinen Metallverbindungen, den Carbonylen und den gemischten Carbonylen, als eine Gruppe, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Halogenatom und noch mehr mit der Cyangruppe hat. Es unterscheidet sich aber von letzteren beiden sehr wesentlich dadurch, daß es nicht ionogen ist. Die Metallcarbonyle sind bis zu einem gewissen Grade den Metallalkylen an die Seite zu stellen. Von diesen unterscheiden sie sich aber darin, daß das Kohlenoxyd nicht wie die Alkyle nach Maßgabe seiner ungesättigten Einzelvalenzen gebunden wird, sondern als Neutralteil in Komplexe eintritt. In dieser Beziehung gleicht es am meisten dem Stickoxyd, wie ja auch daraus zu erkennen ist, daß die formal zweiwertige CO-Gruppe und die einwertige NO-Gruppe sich gegenseitig, ein Molekül für ein Molekül, in Komplexen vertreten können.

Zusammengefaßt zeigen meine Untersuchungen über die Carbonyle, daß die sämtlichen Elemente der 8. Gruppe des Periodischen Systems Metall - Kohlenoxyd - Salze, „gemischte Carbonyle“, bilden. Ihnen schließen sich mit der gleichen Eigenschaft die Metalle Kupfer, Silber, Gold und Quecksilber unmittelbar an. Die 13 Elemente, von welchen bis jetzt gemischte Carbonyle bekannt sind, stellen also im System ein lückenloses Ganzes dar:

26 Fe* 27 Co 28 Ni 29 Cu*
44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag
76 Os 77 Ir 78 Pt* 79 Au 80 Hg*.

Bis vor kurzem hatte man diese Eigenschaft nur an den mit Stern bezeichneten Elementen Fe, Cu, Pt und Hg beobachtet. Daß hier überhaupt ein Zusammenhang bestehe, war aber ganz unbekannt.
