

## 18. Friedrich Klages und Rudolf Heinle: Über einige Derivate des Nickel-bicarbonates\*)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München]

(Eingegangen am 12. November 1951)

Es werden die Darstellung und Eigenschaften komplexer Bicarbonato-pyridin-nickel-Verbindungen beschrieben, die als Derivate des in freier Form unbeständigen Nickelbicarbonates von Interesse sind.

Das in der vorstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebene Auftreten einer sich vom Nickel-bicarbonat ableitenden Komplexverbindung bei der Autoxydation der Nickel-tetraisonitrile in Pyridinlösung ist insofern erstaunlich, als Schwermetallbicarbonate im allgemeinen nicht beständig sind. Zur Bestätigung der dort durchgeführten Konstitutionsbestimmung erschien es daher erforderlich, das System der Nickelcarbonate in Pyridin genauer zu erforschen und gegebenenfalls die beschriebene Komplexverbindung unmittelbar aus den Komponenten zu synthetisieren.

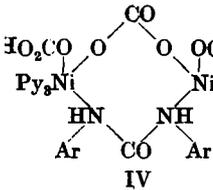
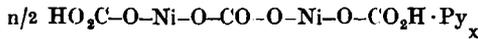
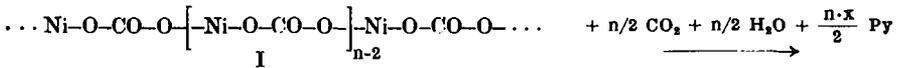
Trockenes, durch Fällen von Nickelsulfat mit Natriumbicarbonat erhaltenes Nickelcarbonat ist in trockenem Pyridin nicht löslich, auch wenn man einen Kohlendioxidstrom einleitet. Verwendet man jedoch feuchtes Nickelcarbonat oder noch besser feuchtes basisches Nickelcarbonat, um die Überführung der Carbonato- in eine Bicarbonato-Gruppe zu ermöglichen, so tritt beim Einleiten von Kohlendioxid zunächst unter Farbumschlag nach Blaugrün Lösung ein, und aus dieser Lösung scheidet sich bei weiterem Einleiten von Kohlendioxid unter nochmaligem Farbumschlag nach Reinblau eine weißlich-blaue kristallisierte Substanz ab, die die Zusammensetzung eines Pyridin-aquo-Komplexes des Nickelbicarbonates der Formel III aufweist. Sie geht beim Eindampfen ihrer Suspension in Pyridin (auch i. Vak.) unter Kohlendioxidverlust erneut in Lösung und kann schließlich durch vollständiges Eindampfen der Lösung und scharfes Trocknen in reines Nickelcarbonat zurückverwandelt werden.

Die eigenartige Erscheinung, daß das lösliche Zwischenprodukt nicht in die unlöslichen Endstufen der Reaktion, das reine Nickelcarbonat und den Pyridin-aquo-Komplex des Nickelbicarbonates, disproportioniert, sowie der weitere Befund, daß letzterer durch kaltes Wasser nicht in der erwarteten Weise zu neutralem Nickelcarbonat und Kohlendioxid zersetzt wird, lassen sich kaum anders als durch das Fehlen von Ionen, d. h. durch den ausschließlichen Zusammenhalt der Komplexverbindungen durch Atombindungen deuten, so daß man zu folgender Erklärung der beschriebenen Vorgänge kommt: Das vermutlich infolge der Ausbildung von hochmolekularen Kettenmolekülen unlösliche Nickelcarbonat (I) geht unter der Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid zunächst in das niedermolekulare, in Pyridin lösliche, wahrscheinlich komplex gebundenes Pyridin enthaltende Dinickel-tricarbonat (Nickel-sesquicarbonat, II) über, das bei weiterem Einleiten von Kohlendioxid i. Ggw. von

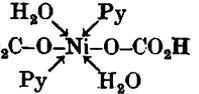
\*) Teil der Doktordissertation. Heinle, voraussichtl. München 1952.

<sup>1)</sup> B. 85, 109 [1952].

Wasser die Sprengung auch der letzten Carbonat-Brücke zur wieder unlöslichen Bicarbonato-Verbindung III erleidet:



Py = Pyridin

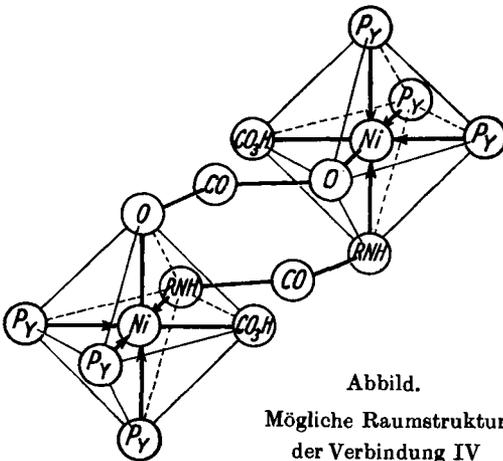


III

Beim Eindampfen der Lösung würden die gleichen Vorgänge dann in entgegengesetzter Richtung verlaufen.

Wenn diese Deutung des Reaktionsverlaufes richtig ist, sollte die in der Zwischenphase auftretende Lösung des Dinickel-tricarbonats (II) mit Di-*p*-tolyl-harnstoff den in der vorstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen Dibicarbonato-hexapyridin- $\mu$ -carbonato- $\mu$ -di-*p*-tolyl-harnstoff-dinickel-Komplex (IV) bilden können. Das ist in der Tat der Fall, und es gelang ohne Schwierigkeit, nach Zusatz einer sehr verdünnten Ditolyl-harnstoff-Lösung in Pyridin zu einer ebenfalls sehr verdünnten Lösung des blaugrünen Zwischen-

produktes die gleiche blaugüne Substanz zur Abscheidung zu bringen, die dort beschrieben wurde. Die Identifizierung ergab sich — abgesehen vom gleichen äußeren Habitus — insbesondere auf Grund der gleichen Analysendaten und des Auftretens der gleichen Zersetzungsprodukte und bestätigte gleichzeitig die vermutete Anwesenheit des Dinickel-tricarbonates in der angewandten Lösung.



Abbild.

Mögliche Raumstruktur der Verbindung IV

ob eine Komplexverbindung der angenommenen Struktur IV infolge der Raumbeanspruchung der an den Nickelatomen befindlichen Pyridingruppen bei der relativ kleinen Ringweite überhaupt existenzfähig sei. Dies ist jedoch der Fall, wenn man die Verknüpfung der beiden oktaedrischen Nickel-Atome durch die beiden Ringbrücken in der in der Abbild. gezeigten räumlichen Anordnung vornimmt.

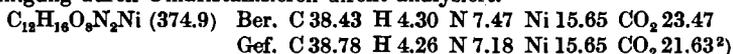
Als letzter strittiger Punkt blieb noch die Frage zu klären,

Versuche, das lösliche reine Dinickel-tricarbonat (bzw. seinen Pyridinkomplex II) durch weiteres Eindunsten der Pyridin-Lösung bei Zimmertemperatur i. Vak. zur Kristallisation zu bringen, scheiterten, da als Eindampfrückstand stets nur ein nunmehr in Pyridin unlösliches Derivat des normalen Nickelcarbonats gefunden wurde, das sich jedoch als makrokristalline Anlagerungsverbindung von Wasser und Pyridin der Zusammensetzung  $(\text{NiCO}_3)_2\text{Py}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  deutlich von dem als Ausgangsmaterial verwandten mikrokristallinen normalen Nickelcarbonat unterschied.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Darstellung von Derivaten des Nickelbicarbonats und Nickelsesquicarbonats in Form von nicht in Ionen dissoziierten Pyridinkomplexen durchaus möglich ist.

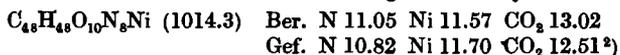
### Beschreibung der Versuche

1.) Darstellung des Dibicarbonato-dipyridin-diaquo-nickels (III): Das aus 28 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm Wasser und 15 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Wasser gefällte basische Nickelcarbonat wurde bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion mit dest. Wasser gewaschen und noch feucht in 100 ccm 90-proz. Pyridin suspendiert. Nach 1 bis 2 stdg. Einleiten eines raschen Kohlendioxydstroms trat unter Farbumschlag nach Grünblau nahezu vollständige Auflösung ein, der jedoch meistens, ehe die Lösung ganz klar wurde, unter nochmaligem Farbumschlag nach Reinblau die erneute Abscheidung des hellblauen Dicarbonato-Komplexes unmittelbar folgte. Die quantitative Fällung erforderte ein weiteres 2–3stdg. Einleiten eines lebhaften Kohlendioxydstromes. Es wurde kurz abgesaugt; die Kristalle wurden zur Entfernung des anhaftenden Pyridins mehrmals mit Äther aufgeschlämmt und dekantiert sowie schließlich im Exsiccator kurz getrocknet. Die trocken nahezu rein weißen Kristalle wurden wegen der Unmöglichkeit einer Reinigung durch Umkristallisieren direkt analysiert.



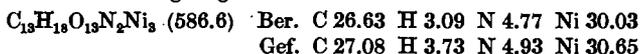
Die Substanz roch stark nach Pyridin und zeigte schon nach wenigen Tagen einen höheren Nickelgehalt.

2.) Synthese des Dibicarbonato-hexapyridin- $\mu$ -carbonato- $\mu$ -di-*p*-tolylharnstoff-dinickels (IV): In 150 ccm Pyridin wurden 1.5 g des vorstehend beschriebenen Bicarbonato-Komplexes durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme unter Farbumschlag nach Grün gerade zur Lösung gebracht, die filtrierte Lösung mit einer ebenfalls filtrierten noch warmen Lösung von 1 g Ditolylharnstoff in 100 g Pyridin versetzt und mit einigen Kriställchen der in der vorstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen Substanz angeimpft. Nach 48stdg. Stehen hatten sich unter nahezu vollständiger Entfärbung der Mutterlauge am Boden 1.4 g blaugrüne Nadelchen abgeschieden, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther die folgenden Analysenwerte ergaben:



Bei der Zersetzung mit Salzsäure blieben ebenfalls 18–19% Ditolylharnstoff ungelöst zurück.

3.) Darstellung eines makrokristallinen Pyridin-aquo-Komplexes des Nickelcarbonats: Eine in gleicher Weise hergestellte und filtrierte Lösung von 1.5 g der unter 1 beschriebenen Bicarbonatoverbindung in 150 ccm Pyridin wurde i. Hochvak. im Verlaufe von 24 Stdn. zur Trockne gedampft. Es hinterblieb ein grüner makrokristalliner Rückstand, der nach Auswaschen mit Äther annähernd die im theoret. Teil angegebene Zusammensetzung zeigt.



Die Substanz verliert beim Stehen an der Luft ebenfalls Pyridin.

<sup>2)</sup> Bezügl. der Ausführung der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung vergl. die vorstehende Abhandlung, B. 85, 109 [1952].