

Cl als Ligand ersetzt ist. P_A sollte also weniger stark abgeschirmt sein. Mit dieser Zuordnung der Resonanzmaxima scheint im Widerspruch zu stehen, daß das Phosphoratom in der Gruppierung $N-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}}=\text{O}$ eine positivere chemische Verschiebung hat

als dasjenige in Diphosphorsäuretetrachlorid (III), $P_2O_3Cl_4$. Abbild. 3 zeigt das kernmagnetische Resonanzspektrum von Diphosphorsäuretetrachlorid (III), das unter den gleichen Bedingungen wie das der Verbindung II aufgenommen wurde. Wegen der Äquivalenz der beiden Phosphorkerne in III zeigt das Spektrum nur eine Resonanzlinie. Die chemische Verschiebung wurde zu $(+10.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ Hz bestimmt.

Die gleiche Gruppierung wie sie beim Phosphoratom von III vorliegt, haben wir auch in Dichlorphosphorsäure (IV), $HOPOCl_2$, und hier erhält man eine chemische Verschiebung von -9.5×10^{-6} δ). Wie diese verschiedenen beobachteten Werte zu deuten sind, wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Die kernmagnetischen Resonanzspektren wurden in den University Chemical Laboratories der UNIVERSITÄT CAMBRIDGE, England, ausgeführt. Dafür, daß mir die Benutzung des Gerätes gestattet war, habe ich sehr zu danken. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. A. R. KATRITZKY und Herrn Dr. N. SHEPPARD sowie der WELLCOME FOUNDATION. Frau Prof. Dr. M. BECKE-GOEHRING danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit.

6) J. R. VAN WAZER und E. FLUCK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6360 [1959].

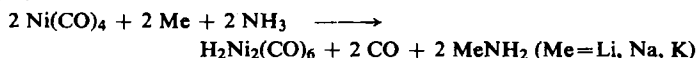
HELMÜT BEHRENS und FREIMUTH LOHÖFER

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, VII¹⁾

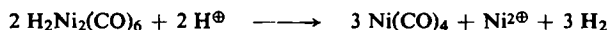
Über Dihydrogen-hexacarbonyl-dinickolat(-I), 1. Teil

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 2. Januar 1961)

$Ni(CO)_4$ wird durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak zu $H_2Ni_2(CO)_6$ reduziert:



Die Zusammensetzung des zweikernigen Carbonylhydrids und die Oxydationszahl des Nickels in dieser Verbindung ergibt sich aus den Mengen des verbrauchten Alkalimetalls und des sich bildenden CO, sowie aus der Säurezersetzung, die gemäß:



verläuft. Die dimere Struktur der Verbindung wird durch Mol.-Gewichtsbestimmung nach der Methode der Dampfdruckerniedrigung in flüssigem Ammoniak festgestellt.

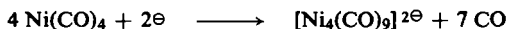
Schon vor längerer Zeit wurde darüber berichtet, daß $Ni(CO)_4$ in ähnlicher Weise wie die übrigen monomeren und mehrkernigen Metallcarbonyle des Eisens, Kobalts

¹⁾ VI. Mittel.: H. BEHRENS und W. HAAG, Chem. Ber. **94**, 312 [1961].

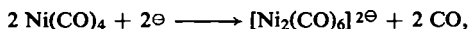
und der Metalle der Chromgruppe durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak reduziert wird²⁾. Allerdings entsteht hierbei kein Alkali-carbonyl-niccolat, sondern die Hydrogenverbindung $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im einzelnen mit dem zur Bildung des Carbonylhydrids führenden Reduktionsvorgang sowie mit dessen Säurezersetzung.

DIE REDUKTION VON $Ni(CO)_4$ MIT ALKALIMETALLEN

Nach Untersuchungen von W. HIEBER, W. KRODER und E. ZAHN³⁾ wird $Ni(CO)_4$ durch Natriumamalgam in indifferentem Medium, wie Tetrahydrofuran, zu einem vierkernigen Carbonylniccolat-Anion reduziert, das nach der bekanntesten Regel von NV. SIGDWICK und R. BAILEY⁴⁾ die Zusammensetzung $[Ni_4(CO)_9]^{2\ominus}$ besitzt:



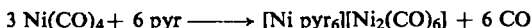
Die genannten Autoren vermuten, daß die Reduktion zunächst zum zweikernigen Hexacarbonyl-diniccolat-Anion führt,



das dann gemäß



in das vierkernige Anion übergeht. Indessen war es nicht möglich, hierbei die Hexacarbonyl-diniccolat-Anionen direkt zu fassen. Diese lassen sich jedoch im System $Ni(CO)_4$ /Pyridin nachweisen, wenn man die sich hierbei bildende Verbindung $[Ni\ pyr_6][Ni_2(CO)_6]$ mit alkoholischer Alkalilauge zur Reaktion bringt:



Eine Isolierung des freien Hydrids $H_2Ni_2(CO)_6$ oder dessen Alkalisalzes war bisher jedoch nicht möglich.

Setzt man das in flüssigem Ammoniak unterhalb von -33° feste $Ni(CO)_4$ (Schmp. -25°), das in diesem Temperaturbereich nicht mit NH_3 reagiert⁵⁾, mit einer Lösung von Natrium in flüssigem NH_3 um, so entsteht eine tiefrote Lösung, wobei man den Endpunkt der Reaktion infolge der noch stärkeren Farbtintensität der blauen Metall-Lösung recht genau beobachten kann. Gleichzeitig läßt sich feststellen, daß CO frei wird und sich ein voluminöser, in flüssigem Ammoniak schwerlöslicher Niederschlag bildet, der – wie später noch gezeigt wird – aus $NaNH_2$ und $NaCO$ besteht.

Es lag nun nahe, das entstandene lösliche Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren von den unlöslichen Komponenten und nach Abdunsten des Ammoniaks einer Totalanalyse zu unterziehen. Da sämtliche üblichen Kohlenoxyd-Bestimmungsmethoden infolge der großen Unbeständigkeit der gebildeten Verbindung (sie zersetzt sich bereits oberhalb von -33° unter Abgabe von CO deutlich) versagten, läßt sich ihre Zusammensetzung nur auf indirektem Wege feststellen.

²⁾ H. BEHRENS und F. LOHÖFER, Z. Naturforsch. 8b, 691 [1953].

³⁾ Z. Naturforsch. 15b, 325 [1960].

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 144, 521 [1934].

⁵⁾ Über die Reaktion des $Ni(CO)_4$ mit flüssigem NH_3 oberhalb von -25° wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Auf Grund der im Ammonosystem früher durchgeführten Reduktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sowie der Hexacarbonyle der Chromgruppe, bei denen entsprechend der Bildung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{CO})_5]$ ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 2 g-Atome Na/Mol Carbonyl verbraucht werden⁶⁾, sollte man bei der Reduktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ die Bildung von Natrium-tricarbonyl-niccolat(-II), $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CO})_3]$, erwarten, das eine Molekel CO weniger als das Carbonyl enthält. In diesem Fall müßten entsprechend der Oxydationszahl Ni(-II) ebenfalls 2 g-Atome Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei der Umsetzung verbraucht und 1 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ freigesetzt werden. Quantitative Untersuchungen ergeben aber, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr liegt der Na-Verbrauch durchschnittlich bei 1.5 g-Atomen Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$, und die Menge des gasförmigen Kohlenoxyds beträgt durchschnittlich 0.5 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Damit ist die Bildung von Natrium-tricarbonyl-niccolat(-II), $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CO})_3]$, von vornherein ausgeschlossen; zu diskutieren bleibt die Umsetzung zu mehrkernigen Carbonylniccolaten, die sich gemäß der Regel von SIGDWICK und BAILEY⁴⁾ von den bisher unbekanntem Carbonylhydriden $\text{Ni}_2(\text{CO})_6\text{H}_2$, $\text{Ni}_3(\text{CO})_8\text{H}_2$, $\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}_2$ und $\text{Ni}_5(\text{CO})_9\text{H}_2$ ableiten, die ihrerseits Derivate der höherkernigen Nickelcarbonyle $\text{Ni}_2(\text{CO})_7$, $\text{Ni}_3(\text{CO})_9$, $\text{Ni}_4(\text{CO})_{10}$ und $\text{Ni}_5(\text{CO})_{10}$ sind.

Wie aus Tab. 1, Spalte 2, hervorgeht, wäre bei der Bildung von $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ genau 1 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$, bei den höher aggregierten Carbonylniccolaten sogar mehr als 1 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu erwarten. Zahlreiche Versuche haben aber immer wieder ergeben, daß bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Na im Durchschnitt nur 0.5 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gasförmig entbunden werden. Da bei sämtlichen Versuchen NaCO ⁷⁾ auftritt, wird ein Teil des gasförmig zu erwartenden CO durch Na gebunden, was einen entsprechenden Mehrverbrauch an Alkalimetall zur Folge haben muß.

Tab. 1. Bilanz der Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Natrium in flüss. Ammoniak

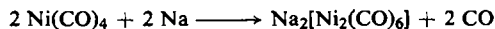
	1	2	3
	Na-Verbrauch für Reduktion (g-Atom Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	CO gasförmig zu erwarten (Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	Gesamtverbrauch an Na, bei Frei- werden von 0.5 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (g-Atom Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)
$\text{Ni}(\text{CO})_4 + 2 \text{Na} \rightarrow$ $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CO})_3] + \text{CO}$	2.0	1.0	2.50
$2 \text{Ni}(\text{CO})_4 + 2 \text{Na} \rightarrow$ $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{CO})_6] + 2 \text{CO}$	1.0	1.0	1.50
$3 \text{Ni}(\text{CO})_4 + 2 \text{Na} \rightarrow$ $\text{Na}_2[\text{Ni}_3(\text{CO})_8] + 4 \text{CO}$	0.67	1.33	1.49
$4 \text{Ni}(\text{CO})_4 + 2 \text{Na} \rightarrow$ $\text{Na}_2[\text{Ni}_4(\text{CO})_9] + 7 \text{CO}$	0.50	1.75	1.75
$5 \text{Ni}(\text{CO})_4 + 2 \text{Na} \rightarrow$ $\text{Na}_2[\text{Ni}_5(\text{CO})_9] + 11 \text{CO}$	0.40	2.20	2.10

⁶⁾ H. BEHRENS und R. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 190 [1955]; **291**, 122 [1957].

⁷⁾ T. G. PEARSON, Nature **131**, 166 [1933].

Wie aus Spalte 1 hervorgeht, wird für die Reduktion zu $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ 1 g-Atom Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verbraucht; bei den höher aggregierten Carbonylniccolaten nimmt die benötigte Na-Menge in dem gleichen Maße ab, wie die Menge des entbundenen CO zunimmt. Unter Zugrundelegung des experimentellen Befundes von 0.5 Mol freiem CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ergibt sich der Gesamtverbrauch an Na für Reduktion *und* Bildung von NaCO bei den verschiedenen Carbonylniccolaten aus Spalte 3. Hiernach wird für die Bildung von $\text{Na}_2[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ und $\text{Na}_2[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]$ die gleiche Na-Menge benötigt; somit ist eine Entscheidung über den Reaktionsvorgang allein auf Grund der umgesetzten Alkalimetallmengen und des freiwerdenden CO nicht möglich.

Die Ergebnisse der Umsetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure sowie mit Wasser, wäßriger Alkalicyanidlösung und mit J_2 in flüssigem NH_3 ⁸⁾ lassen jedoch die Bildung der dreikernigen Verbindung ohne weiteres ausschließen, so daß die Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Na durch die Gleichung:



wiedergegeben wird. Hiernach wird für die Reduktion 1 g-Atom Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verbraucht und 1 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entbunden. Infolge der Bildung von NaCO ist der Alkalimetallverbrauch höher, die gefundene CO-Menge dagegen niedriger. Ob nun mehr oder weniger gasförmiges CO bzw. mehr oder weniger NaCO gebildet wird, hängt von den Versuchsbedingungen ab, in der Hauptsache von der jeweiligen Konzentration der zugegebenen Na-Lösung und von der Temperatur des flüssigen Ammoniaks. Die Ergebnisse von zwei Versuchen sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Tab. 2. Versuchsergebnisse der Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Natrium

1	2	3	4	5	6
Zu erwartendes CO (Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	CO gasf. gefunden (Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	CO gebunden als NaCO (Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$) Spalte 1–2	Na-Verbrauch ber. für Redukt. (g-Atom/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	Gesamt-Na-Verbrauch (g-Atom/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$) ber. Spalte 3 + 4	gef.
1.00	0.41	0.59	1.00	1.59	1.60
1.00	0.63	0.37	1.00	1.37	1.38

Es ist somit bei beiden Versuchen charakteristisch, daß das Defizit an CO genau durch einen über 1 g-Atom Na/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ hinausgehenden Mehrverbrauch an Alkalimetall kompensiert wird.

Da das erhaltene Reaktionsprodukt höchstens Spuren von Na enthält, steht es außer Zweifel, daß das sicherlich primär gebildete Natrium-hexacarbonyl-diniccolat der praktisch vollständigen Ammonolyse unterliegt:

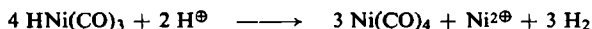


Bei -30° durchgeführte Stickstoffbestimmungen ergeben das Verhältnis $\text{Ni}:\text{NH}_3 = 1:2$, so daß pro Mol. $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ 4 Moll. NH_3 gebunden sind. Wie später noch begründet wird, dürfte es sich hierbei aber nicht um ein Ammoniumsalz handeln, zumal es nicht gelang, das Anion $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ durch Fällung mit komplexen Metallkationen in indifferenten Lösungsmitteln zu erhalten. Speziell im Ammonosystem

⁸⁾ Über die Reaktionen mit H_2O , KCN und J_2 wird in Kürze in dieser Zeitschrift berichtet.

durchgeführte Untersuchungen mit den von FISCHER und Mitarbb.^{9,10)} beschriebenen Kationen $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$, die gut in flüssigem NH_3 löslich sind, zeigen, daß diese hierbei infolge der stark reduzierenden Wirkung des $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ in die ungeladenen Verbindungen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ übergeführt werden.

Von besonderer Bedeutung für die indirekte Ermittlung der Zusammensetzung des $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ ist die *Umsetzung mit verdünnter Salzsäure* im Hochvakuum unter gleichzeitiger Erfassung aller hierbei anfallender Reaktionsprodukte. Diese Methode gestattet insbesondere auch die Ermittlung der Oxydationszahl des Nickels durch die Bestimmung des bei der Zersetzung anfallenden H_2 . Als Reaktionsprodukte erhält man bei der Säurezersetzung $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}^{2\oplus}$ und H_2 . Da sich ihre Molzahlen wie 3:1:3 verhalten, kann die Säurezersetzung nur nach der Gleichung:



verlaufen, d. h. der entstandenen Verbindung muß die Bruttozusammensetzung $\text{HNi}(\text{CO})_3$ zukommen. Eine dabei nur minimal auftretende CO -Menge erklärt sich aus einem sekundären Zerfall des gebildeten $\text{Ni}(\text{CO})_4$, was sich dahingehend auswirkt, daß die der Reaktionsgleichung entsprechende Nickelcarbonsylmenge etwas zu niedrig und dementsprechend etwas zu viel Nickel(+II)-Salz und Wasserstoff gefunden wird.

Die *Reduktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Lithium* erfolgt grundsätzlich analog wie mit Natrium, nur etwas langsamer. Während aber bei der Umsetzung mit Natrium unter den gasförmigen Reaktionsprodukten kein Wasserstoff auftritt, wird dieser beim Arbeiten mit Lithium stets in geringen Mengen gefunden, was auf eine minimale Bildung von LiNH_2 gemäß $\text{Li} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + 1/2 \text{H}_2$ zurückzuführen ist.

Infolgedessen setzt sich der Gesamtverbrauch an Li zusammen aus den Anteilen, die für die Reduktion einerseits (1 g-Atom Li/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$) und für die teilweise Bindung des gasförmigen CO und die Bildung von LiNH_2 (ermittelt aus der entwickelten H_2 -Menge) benötigt werden.

Die Ergebnisse von zwei Versuchen gibt folgende Tabelle.

Tab. 3. Versuchsergebnisse der Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Lithium

1	2	3	4	5	6	7
Zu erwartendes CO (Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	CO gasf. gefunden (Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	CO gebunden als LiCO (Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$) Spalte 1-2	Li-Verbrauch zur Bildung von LiNH_2 (g-Atom/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	Li-Verbrauch ber. für Reduk- tion (g-Atom/ Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$)	Gesamt-Li-Verbrauch (g-Atom/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$) ber. gef.	
1.00	0.53	0.47	0.04	1.00	1.51	1.51
1.00	0.79	0.21	0.07	1.00	1.28	1.36

Die *Einwirkung von Kalium* in flüssigem Ammoniak auf $\text{Ni}(\text{CO})_4$ führt bereits bei -70° in einer besonders schnell verlaufenden Reaktion zu $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$. Da die Bildungstendenz des KNH_2 größer ist als diejenige der Amide der anderen Alkalimetalle, entsteht bei der Umsetzung wesentlich mehr H_2 . Infolge der großen Löslichkeit von KNH_2 in flüssigem Ammoniak ist das Endprodukt außerdem erheblich mit KNH_2 verunreinigt.

⁹⁾ E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 1 [1953].

¹⁰⁾ E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 146 [1956].

Schließlich läßt sich die Reduktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auch noch mit *Calcium* in flüssigem Ammoniak durchführen. Für präparative Zwecke jedoch hat sich die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit metallischem Na in flüssigem Ammoniak am besten bewährt¹¹⁾.

MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG DES DIHYDROGEN-HEXACARBONYL-DINICCOLATS(-I)

Es war nun von besonderem Interesse festzustellen, daß Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat „ $\text{HNi}(\text{CO})_3$ “ tatsächlich zweikernig gebaut ist, nachdem die Gruppe $\text{HNi}(\text{CO})_3$ isoelektronisch mit der Gruppe $\text{Co}(\text{CO})_4$ ist. Der Beweis für den dimeren Aufbau läßt sich durch eine tensimetrische Molekulargewichtsbestimmung in flüssigem Ammoniak erbringen. Die zeichnerische Extrapolation der bei verschiedenen Konzentrationen ermittelten Molekulargewichtswerte auf unendliche Verdünnung zeigt, daß das Ammoniakankerlagerungsprodukt in der Lösung die dimeren Molekeln $[\text{HNi}(\text{CO})_3]_2$ mit dem Molekulargewicht 288 enthält¹²⁾. Die Verbindung $[\text{HNi}(\text{CO})_3]_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ lagert – in flüssigem NH_3 gelöst – noch weiteres NH_3 an, was sich darin bemerkbar macht, daß ihr Molekulargewicht mit steigender Konzentration scheinbar kleiner wird, weil durch das angelagerte NH_3 die Menge des Lösungsmittels kleiner wird. Dieser Effekt macht sich bei konzentrierteren Lösungen stärker bemerkbar, während er bei zunehmender Verdünnung kleiner wird und bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung schließlich ganz fortfällt. Durch rechnerische Auswertung der durch die Messungen gefundenen scheinbaren Molekulargewichte kann man annehmen, daß in der Lösung des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats(-I) bei der Arbeitstemperatur (-38.3°) an ein Mol. $[\text{HNi}(\text{CO})_3]_2$ etwa 6 Moll. NH_3 angelagert sind. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß es sich bei dem Ammoniakat des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats deswegen wohl kaum um ein Ammoniumsalz handeln kann, da dieses im Gang der Darstellung mit der blauen Natriumlösung unter Wasserstoffentwicklung in das Natriumsalz übergehen müßte.

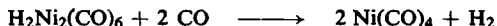
EIGENSCHAFTEN DES NICKELCARBONYLWASSERSTOFFS

Das nach dem Abdunsten des flüssigen Ammoniaks bei -30° erhaltene zinnoberroter Ammoniakat $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ löst sich bei erneutem Aufkondensieren von Ammoniak quantitativ wieder auf. Erhöht man jedoch die Temperatur der bei -30° gewonnenen Substanz auf Raumtemperatur, so wird Ammoniak abgegeben, wobei sich die Substanz tief dunkelrot verfärbt. Durch die Temperaturerhöhung tritt bereits teilweise Zersetzung unter Abgabe merklicher Mengen CO und NH_3 (nicht aber von H_2) ein. Insbesondere geht das auf Raumtemperatur erwärmte Produkt mit flüssigem NH_3 nicht mehr quantitativ in Lösung. Zweifelsohne spielt das angelagerte NH_3 eine wichtige Rolle für die Stabilisierung des an sich sehr zersetzlichen Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats. So gelingt es ohne weiteres, die Zersetzung zu verhindern, wenn man die Lösung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ in flüssigem NH_3 im *Druckrohr* auf Raumtemperatur bringt. Erst bei $50-60^\circ$ beginnt eine minimale Zersetzung. Entzieht man hingegen dem bei -30° gewonnenen Ammoniakat des $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ im

¹¹⁾ Die Untersuchungen über die Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Li, K und Ca wurden von W. KLEK durchgeführt.

¹²⁾ Die Berechnung wurde auf das ammoniakfreie Produkt bezogen. Bei der Berechnung der Menge des als Lösungsmittel dienenden NH_3 ist das am $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ gebundene NH_3 berücksichtigt.

Hochvakuum bei langsamer Steigerung der Temperatur bis $+20^\circ$ das NH_3 , so tritt ebenfalls merkliche Zersetzung ein, wobei das Auftreten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ neben CO besonders auffällt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf $+55^\circ$ wird im Verlauf eines Tages bereits $\frac{1}{4}$ Mol CO/g-Atom Ni abgegeben. Bei weiteren Temperatursteigerungen auf über 70° geht die völlige Zersetzung schließlich ziemlich schnell vor sich. Auffallend bei diesen Vorgängen ist die Tatsache, daß der Wasserstoff des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats nicht in Freiheit gesetzt wird. Leitet man durch eine Lösung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ in flüssigem NH_3 bei -35° CO , so erfolgt quantitative Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Der Vorgang geht bei der tiefen Temperatur sehr langsam vor sich. Das gebildete $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Schmp. -25°) wird aber infolge seines hohen Dampfdrucks (bei -35° : 16 Torr) im CO -Strom abgetrieben. Infolge des langsamen Verlaufs der Reaktion und der hierfür benötigten großen Mengen CO ist es nicht möglich, in den Abgasen H_2 nachzuweisen, so daß sich der Reaktionsverlauf gemäß der Gleichung:



nur in Bezug auf das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beweisen läßt. Läßt man jedoch eine Lösung des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats in flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur im Druckrohr unter CO längere Zeit stehen, so kann gezeigt werden, daß sich gemäß obiger Reaktionsgleichung sowohl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als auch H_2 bilden.

Das Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat ist bei tiefen Temperaturen in absol. Alkohol, Pyridin und Aceton leicht löslich, in Äther, Benzol und Petroläther dagegen unlöslich. Versuche, das CO teilweise durch N-haltige Substituenten, wie *o*-Phenanthrolin oder dergleichen zu ersetzen, schlugen fehl.

DER DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir verbindlichst für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Darstellung des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats* (—I) erfolgt in gleicher Weise wie bei den Reduktionen der Hexacarbonyle der Chromgruppe⁶⁾ beschrieben. Im Gegensatz hierzu wird jedoch das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus einem Meßrohr in das Reaktionsgefäß überdestilliert und dadurch dessen Menge bestimmt; anschließend wird NH_3 aufkondensiert. Um Schwierigkeiten bei der später erfolgenden Filtration zu vermeiden, geht man zweckmäßig von nicht mehr als 10 mMol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus (etwa 1.2 ccm $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei -23°). Die in einem Frittgefäß befindliche blaue *Alkali-* bzw. *Erdalkalilösung* gibt man nun portionsweise zum $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und schüttelt gut durch, wobei man vor jeder weiteren Zugabe das Verschwinden der blauen Farbe abwartet. Unter schwacher Gasentwicklung (CO) entsteht eine tiefrote Lösung des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats und ein äußerst feiner Niederschlag der Amide und der Kohlenoxydverbindungen der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Um einen Überschuß an Metall zu vermeiden, gibt man so lange Alkali- bzw. Erdalkalimetall-Lösung zu, bis nur noch ein kleiner Rest nicht umgesetztes $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vorhanden ist, das sich im Aussehen deutlich von dem entstehenden Niederschlag unterscheidet. Dieser geringe Rest $\text{Ni}(\text{CO})_4$ läßt sich leicht aus dem Reaktionsprodukt entfernen, indem man das NH_3 kurze Zeit aufsieden läßt, wodurch das beim Sdp. des NH_3 bereits leicht flüchtige $\text{Ni}(\text{CO})_4$ schnell mit fortgeführt wird. Die Reaktionen verlaufen außer beim Kalium mit mäßiger Geschwindigkeit, die sich durch

Temperaturerhöhung beschleunigen läßt. Das flüssige NH_3 darf dabei aber nicht siedend, weil dann, wie schon erwähnt, das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sehr schnell mit dem NH_3 abdampfen würde.

Um den äußerst feinen Niederschlag von Amid und Kohlenoxydverbindung des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls in eine filtrierbare Form zu bringen, hält man die Suspension einige Zeit in schwachem Sieden und läßt sie über Nacht im Kältebad stehen. Sollte die Filtration nicht zum Erfolg führen, so empfiehlt sich der Weg des Dekantierens.

Läßt man das Lösungsmittel abdunsten, so erhält man einen tief dunkelroten, zerfließlichen Rückstand, der sich bei Raumtemperatur bereits unter NH_3 - und CO -Abgabe zersetzt. Verreibt man jedoch gegen Ende des Abdunstens das restliche Lösungsmittel im Kältebad bei -30° mit einem absolut trockenen Stickstoffstrom, so erhält man das bei dieser Temperatur beständige, zinnoberrote *Ammoniakat des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats*.

Quantitative Untersuchung des Reaktionsablaufs: Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs bei der Bildung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ werden mehrere Umsetzungen zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Alkalimetall (Na bzw. Li) quantitativ verfolgt, wobei

1. die Menge des umgesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$,
2. die verbrauchte Menge Alkalimetall,
3. das Volumen der freiwerdenden Gase

bestimmt werden. Die zwei Umsetzungen mit Natrium werden bei weitgehend unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ausgeführt. Im 1. Versuch wird nahezu die gesamte zur Umsetzung benötigte Natriummenge auf einmal zugesetzt und die Temperatur immer etwas unter dem Sdp. des NH_3 gehalten. Im 2. Versuch wird die Natriumlösung dagegen in mehreren kleinen Portionen zugegeben und die Temperatur tiefer als im 1. Versuch gehalten. Im 1. Versuch (große Natriumkonzentration und höhere Temperatur) ist der Verbrauch an Natrium höher als im 2. Versuch (geringe Natriumkonzentration und tiefe Temperatur), wogegen die gefundene CO -Menge im ersten Fall kleiner ist als im zweiten. Bei beiden Umsetzungen beträgt die Menge des verbrauchten Na mehr als 1 g-Atom/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Die über 1 g-Atom hinausgehende Menge an verbrauchtem Na wirkt sich in einem entsprechenden Defizit an freiem CO aus, da das bei der Reaktion freiwerdende CO (1 Mol $\text{CO}/\text{Ni}(\text{CO})_4$) mit Na zu NaCO zusammentritt.

<i>Ergebnisse</i>	Umsetzungen mit Na		Umsetzungen mit Li	
<i>Umgesetztes Ni(CO)₄</i>				
ccm bei -23°	0.66	0.42	0.45	0.40
entspr. mMol $\text{Ni}(\text{CO})_4$	5.45	3.47	3.75	3.30
<i>Verbrauchtes Metall</i>				
mg Na (bzw. Li)	200.8	110.0	39.4	31.1
entspr. mg-Atom Me	8.73	4.78	5.68	4.48
<i>Freies CO</i>				
ccm (0° , 760 Torr) CO	50.15	49.0	43.2	58.3
entspr. mMol CO	2.24	2.19	1.97	2.60
<i>Freier H₂</i>				
ccm (0° , 760 Torr) H_2	—	—	1.7	2.7
entspr. mMol H_2			0.08	0.12
<i>Molverhältnis</i>				
$\text{Ni}(\text{CO})_4$:Me: $\text{CO}_{(\text{gas})}$: $\text{H}_2_{(\text{gas})}$	1:1.60:0.41	1:1.38:0.63	1:1.51: 0.53:0.04	1:1.36: 0.79:0.07

*Alkalimetallverbrauch**berechnet*

a) Zur Reduktion (g-Atom)	1.00	1.00	1.00	1.00
b) Zur Bildung von NaCO bzw. LiCO (g-Atom)	0.59	0.37	0.47	0.21
c) Zur Bildung von H ₂ :*) (g-Atom)	—	—	0.04	0.07
Summe (g-Atom)	1.59	1.37	1.51	1.28

*Alkalimetallverbrauch**gefunden*

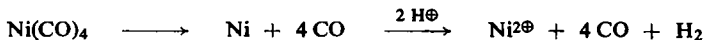
(g-Atom)	1.60	1.38	1.51	1.36
----------	------	------	------	------

*) Nach der Gleichung: $2 \text{Li} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$, entsprechen 2 g-Atome Li 1 Mol H₂

Die zur Umsetzung benötigte Menge Alkalimetall ergibt sich aus der für den Versuch eingewogenen und der nicht verbrauchten Menge Alkalimetall, die durch Zugabe von NH₄Cl in flüssigem NH₃ zu NaCl bzw. LiCl umgesetzt und als Sulfat bestimmt wird. Das bei der Reaktion entstandene Gas erweist sich bei Verwendung von Na als reines CO, bei Anwendung von Li enthält es dazu geringe Mengen H₂.

Säurezersetzung des Dihydrogen-hexacarbonyl-dinickols(-I): Die Zersetzung mit HCl wird i. Hochvak. in der Weise durchgeführt, daß dabei sämtliche Zersetzungsprodukte quantitativ erfaßt werden. Hierzu wird ein Teil der in flüss. Ammoniak gelösten Substanz in ein hochevakuiertes Zersetzungsgefäß mit Trichteraufsatz einfiltriert, das Lösungsmittel abgedunstet und die letzten Reste desselben bei -30° im peinlichst getrockneten Stickstoffstrom entfernt. Nach dem Evakuieren wird aus dem Trichter Salzsäure (1:2) auf die noch kalte Substanz gegeben, das gebildete Ni(CO)₄ in einer angeschlossenen, vorher evakuierten Falle mit flüssiger Luft ausgefroren und die entstandenen Gase, in der Hauptsache H₂, abgepumpt und gemessen. Die Temperatur des Zersetzungskolbens wird langsam gesteigert und schließlich bei 35 bis 40° noch so lange erwärmt, bis eine klare, grüne Lösung von NiCl₂ entstanden ist. Das ausgefrorene Ni(CO)₄ wird bei -40° in einer angeschlossenen Glasspirale, die im Salzbad auf etwa 200° erhitzt wird, thermisch zersetzt und das abgeschiedene Nickel nach dem Lösen in Königswasser mit Dimethylglyoxim bestimmt.

Die geringe Menge CO, die bei der Zersetzung frei wird, entsteht durch sekundären Zerfall von Ni(CO)₄ im erwärmten Zersetzungsgefäß, was durch eine deutlich erkennbare Nickelabscheidung an den Glaswänden des Gefäßes erwiesen ist. Bei der rechnerischen Auswertung der Analysenergebnisse ist also das gefundene CO entsprechend:



im Molverhältnis 1 CO = 1/4 Ni(CO)₄ = 1/4 Ni^{2⊕} = 1/4 H₂ dem gefundenen Ni(CO)₄ hinzuzufügen, jedoch vom gefundenen Ni^{2⊕} und H₂ abzuziehen.

Ergebnisse

	Versuch I	Versuch II
<i>Kohlenoxyd</i>		
ccm CO (0°, 760 Torr)	3.65	2.70
entsprechend mMol CO	0.1631	0.1205
1. entsprechend mMol Ni(CO) ₄ *)	0.0408	0.0301
entsprechend mMol Ni ^{2⊕} **)	0.0408	0.0301
entsprechend mMol H ₂ ***)	0.0408	0.0301

	<i>Nickelcarbonyl</i>		
2.	g Ni-Dimethylglyoxim	0.2442	0.1856
	g Ni	0.0496	0.0377
	entsprechend mMol Ni(CO) ₄	0.8450	0.6424
	korrig. mMol Ni(CO) ₄	0.8858	0.6725
	<i>Nickel(II)-Salz</i>		
3.	g Ni-Dimethylglyoxim	0.0968	0.0735
	g Ni	0.0197	0.0149
	entsprechend mMol Ni ^{2⊕}	0.3350	0.2544
	korrig. mMol Ni ^{2⊕}	0.2942	0.2243
	<i>Wasserstoff</i>		
4.	ccm H ₂ (0°, 760 Torr)	20.56	15.72
	entsprechend mMol H ₂	0.9166	0.7008
	korrig. mMol H ₂	0.8758	0.6707
5.	<i>Molverhältnis</i>		
	Ni(CO) ₄ :Ni ^{2⊕} :H ₂	3.01:1:2.98	2.99:1:2.99

*) Dem gefundenen Ni(CO)₄-Wert hinzuzuaddieren (Abschn. 2.)

**) Vom gefundenen Ni^{2⊕}-Wert abzuziehen (Abschn. 3.)

***) Vom gefundenen H₂-Wert abzuziehen (Abschn. 4.)

Verhältnis Ni:CO im Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat(-I): Der Nickelwert ergibt sich aus der Summe der Nickelwerte von Ni(CO)₄ und Ni^{2⊕}-Salz; das Gesamt-CO setzt sich zusammen aus dem freien CO und demjenigen, das im gefundenen Ni(CO)₄ gebunden ist.

		Versuch I	Versuch II
<i>Nickel</i>			
aus Ni(CO) ₄	mMol	0.8450	0.6424
aus Ni ^{2⊕}	mMol	0.3350	0.2544
Summe	mMol	1.1800	0.8968
<i>Kohlenoxyd</i>			
freies CO	mMol	0.1631	0.1205
CO ber. aus Ni(CO) ₄	mMol	3.3800	2.5696
Summe	mMol	3.5431	2.6901
Verhältnis	Ni:CO	1:3.003	1:2.999

Bestimmung des Ammoniaks: Wegen der erheblichen Zersetzlichkeit des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats oberhalb von -30° kann der NH₃-Gehalt dieser Verbindung nur durch die Bestimmung des Verhältnisses Ni:NH₃ ermittelt werden.

		Analyse I	Analyse II
<i>Nickel</i>			
g Ni-Dimethylglyoxim		0.2069	0.3212
g Ni		0.0420	0.0653
<i>Ammoniak</i>			
ccm HCl (0.1 n)		14.90	22.70
g NH ₃		0.0254	0.0387
Verhältnis Ni:NH ₃		1:2.08	1:2.04
		entspr. der Formel H ₂ Ni ₂ (CO) ₆ ·4 NH ₃	

Zur Analyse: Die Substanz wird bei -30° mit HCl versetzt, wobei das NH₃ in NH₄Cl übergeht. Wichtig ist dabei die quantitative Erfassung des gebildeten Ni(CO)₄. Dieses wird nach der thermischen Zersetzung zusammen mit dem Ni(OH)₂ aus der Kjeldahl-Bestimmung als Ni-Dimethylglyoxim gefällt.

Mol.-Gewichtsbestimmung: Zur Bestimmung des Mol.-Gew. wird die von A. STOCK und E. POLAND¹³⁾ beschriebene tensimetrische Methode in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel herangezogen, die das Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Unterdruck in der Apparatur, also bei Temperaturen unterhalb von -33° gestattet.

Gegenüber der von Stock benutzten Apparatur werden, den speziellen Verhältnissen Rechnung tragend, einige Änderungen vorgenommen¹⁴⁾. Die Temperatur des Kältebades wird mit einem NH_3 -Tensionsthermometer gemessen und hierauf der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bestimmt. Um zu gewährleisten, daß das Kältebad gleichmäßig temperiert ist, erfolgt intensive Durchmischung mit Hilfe eines Intensivmischers. Nach dem Eindestillieren des Lösungsmittels muß die gesamte Apparatur noch einmal völlig evakuiert werden, weil nach dem Eindestillieren immer noch eine geringe H_2 -Tension herrscht, die vom Trocknen des NH_3 mit Na herrührt.

Zur Messung gelangt das bei -30° gewonnene Ammoniakat des Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolats. Durch eine Nickelbestimmung wird die Substanzmenge unter Zugrundelegung der Formel $\text{HNi}(\text{CO})_3$ berechnet. Das Molekulargewicht ergibt sich gemäß:

$$M = \frac{17 \cdot S \cdot p}{L_k \cdot \Delta p}$$

Es bedeuten:

M = Molekulargewicht der gelösten Substanz

17 = Molekulargewicht des Lösungsmittels

S = Gewicht der gelösten Substanz

p = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

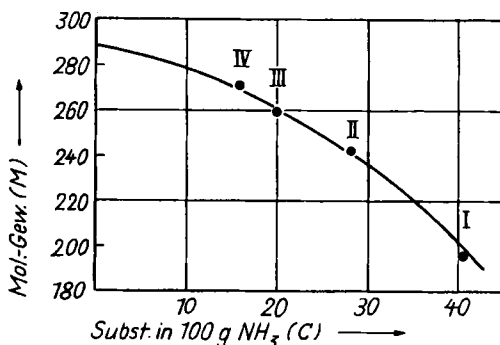
Δp = Dampfdruckdifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösung

L_k = Gewicht des Lösungsmittels (korrigiert)

Als Substanzgewicht S wird das Gewicht der ammoniakfreien Verbindung zu Grunde gelegt. Der Ammoniakgehalt — 2 Mol NH_3 pro 1 $\text{HNi}(\text{CO})_3$ — findet seine Berücksichtigung in einer entsprechenden Korrektur des Lösungsmittelgewichtes, indem sein Gewicht zum Gewicht des Lösungsmittels hinzuaddiert wird.

Die zeichnerische Extrapolation der für vier verschiedene Konzentrationen berechneten Molekulargewichte auf unendliche Verdünnung liefert das Molekulargewicht für das ammoniakfreie Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat.

Die Extrapolation auf unendliche Verdünnung (Abbild.) ergibt ein Mol.-Gew. von 288, was der dimeren Struktur gemäß der Formel $[\text{HNi}(\text{CO})_3]_2$ entspricht.



Zeichnerische Extrapolation der für vier Konzentrationen ber. Mol.-Gewichte von Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat auf unendliche Verdünnung

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 657 [1925].

¹⁴⁾ F. LOHÖFER, Dissertat. Techn. Hochsch. München, 1953.

*Meßergebnisse*Gewicht der Substanz *S*:

0.4913 g Ni-Dimethylglyoxim

entspr. 0.3022 g HNi(CO)₃ · 2 NH₃entspr. 0.2444 g HNi(CO)₃Gewicht des gebund. NH₃: 0.0578 galso *S* = 0.2444 g HNi(CO)₃

Korrektur für das Lösungsmittelgewicht: 0.0578 g

	I	II	III	IV
<i>V</i> = Vol. NH ₃ (fl) bei -38.3° (ccm)	0.79	1.20	1.68	2.18
<i>L</i> = Gew. von <i>V</i> ccm NH ₃ (fl) (g) (<i>L</i> = <i>V</i> · <i>d</i> _{NH₃} , <i>d</i> _{NH₃} = 0.688, bei -38.3°)	0.5435	0.8256	1.1562	1.5002
<i>L_k</i> = korrig. Gew. d. Lösungsmittels (<i>L_k</i> = <i>L</i> + 0.0578) (g)	0.6013	0.8834	1.2140	1.5580
<i>S</i> = Gew. d. NH ₃ -freien HNi(CO) ₃ (g)	0.2444	0.2444	0.2444	0.2444
<i>p</i> = Dampfdruck d. reinen Lösungsmittels bei -38.3° (Torr)	590	590	590	590
Δp = Dampfdruckdifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösung (Torr)	20.9	11.5	7.8	5.8
<i>M</i> = ber. Mol.-Gew. $(M = \frac{17 \cdot S \cdot p}{L_k \cdot \Delta p})$	195.5	241.8	259.4	271.8
<i>C</i> = g Substanz in 100 g fl. NH ₃ $(C = \frac{100 \cdot S}{L_k})$	40.6	27.7	20.1	15.7

© Verlag Chemie, GmbH. 1961 - Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage),
Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04 - 65 516 chemieverl wkn.

Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. - Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. - Preis jährlich DM 190. - zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.-. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. - Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. - Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. - Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Hardy & Co. GmbH., Berlin W 30, Konto Nr. 820 26 - Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. - Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. -

Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.