

HELMUT BEHRENS, HANS ZIZLSPERGER
und RUDOLF RAUCH *)

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, VIII¹⁾

Über Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat(-I), 2. Teil

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

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Das in flüssigem Ammoniak durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Natrium darstellbare Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat(-I), $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$, wird zwecks Ermittlung der Oxydationszahl des Nickels und des Verhältnisses von Nickel zu Kohlenoxyd mit Wasser, mit Alkalicyanid im Aquo- und Ammonosystem sowie mit Jod in flüssigem Ammoniak umgesetzt.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde die Darstellung von Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat(-I) durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak beschrieben. Es wurde insbesondere dargelegt, daß die Zusammensetzung der Verbindung wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht unmittelbar bestimmt werden kann, vielmehr auf indirektem Weg, z. B. durch Säurezerersetzung, festgestellt werden muß.

Im folgenden werden nun die Umsetzungen von Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat(-I) mit Wasser, mit Lösungen von Alkalicyanid in Wasser und flüssigem Ammoniak sowie mit Jod in flüssigem Ammoniak dargelegt, um die Zusammensetzung des $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ auch noch auf andere Weise zu stützen.

I. Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ mit Wasser

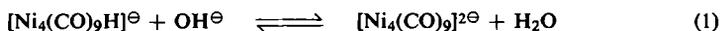
H. BEHRENS und F. LOHÖFER²⁾ konnten früher bereits zeigen, daß $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oxydiert wird, wobei eine tiefrote, relativ beständige wäßrige Lösung entsteht, die, wie anschließend dargelegt, höher aggregierte Carbonylniccolat-Anionen enthält. Ferner trat bei dieser Reaktion fast die Hälfte des Gesamtnickels als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf. Eine Reihe neuer Versuche bestätigten diese Ergebnisse und erwiesen weiterhin, daß die Anteile von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ stets deutlich unter 50%, d. h. durchschnittlich bei 45–46.7% liegen. Bei diesen Zahlenangaben ist berücksichtigt, daß die geringen Mengen von gasförmigem CO (ca. 1.5% des Gesamt-CO) auf einen minimalen Zerfall des durch die Umsetzung mit Wasser entstandenen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zurückzuführen sind.

*) Die unter Abschnitt I. beschriebene Wasserreaktion wurde von R. RAUCH durchgeführt und von H. ZIZLSPERGER ergänzt. Die Reaktionen mit KCN im Aquo- und Ammonosystem sowie mit J_2 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ im Ammonosystem wurden von H. ZIZLSPERGER bearbeitet.

¹⁾ VII. Mittel.: H. BEHRENS und F. LOHÖFER, Chem. Ber. **94**, 1391 [1961].

²⁾ F. LOHÖFER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1953.

Die tiefrote wäßrige Lösung enthält vierkernige Carbonylniccolat-Anionen, die sich von dem bisher nicht bekannten vierkernigen Nickelcarbonyl $\text{Ni}_4(\text{CO})_{10}$ ableiten. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen – die Lösung ist schwach ammoniakalisch – entstehen gemäß dem Gleichgewicht:



$[\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^\ominus$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2\ominus}$ nebeneinander. Schließlich treten bei der Wasserzersetzung noch geringe Mengen von metallischem Nickel und 0.35 Mol $\text{H}_2/^{1/2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ auf.

Auf Grund dieser experimentellen Befunde läßt sich die Umsetzung des Dihydrogenhexacarbonyl-diniccolats mit Wasser in befriedigender Weise durch die Gleichung: $16 \text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 + 4 \text{OH}^\ominus \longrightarrow 15 \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{Ni} + 4 [\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^\ominus + 12 \text{H}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (2) ausdrücken, wobei die geringen Mengen von gasförmigem CO entsprechend $1 \text{CO} = 1/4 \text{Ni}(\text{CO})_4$ berücksichtigt sind. Nach dieser Gleichung sind 46.8% des Gesamtnickels als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 0.375 Mol $\text{H}_2/^{1/2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ zu erwarten, was mit den obigen Versuchsergebnissen recht gut übereinstimmt. Eine größere Genauigkeit ist in Anbetracht der Tatsache, daß von dem Ausgangsprodukt keine Einwaage gemacht werden kann, auch kaum zu erwarten.

Von entscheidender Bedeutung ist naturgemäß in diesem Zusammenhang die eindeutige Identifizierung der bei der Wasserzersetzung gebildeten vierkernigen Carbonylniccolat-Anionen $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^\ominus$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2\ominus}$, die gemäß Gleichung (1) im pH-Bereich 7–9 nebeneinander vorliegen. Fällt man die tiefrote wäßrige Lösung mit einer solchen von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$, so werden die Verbindungen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ ausgefällt. Das IR-Spektrum dieses Verbindungsgemisches ist identisch mit demjenigen des gleichen Verbindungsgemisches, das W. HIEBER, W. KRODER und E. ZAHN³⁾ auf einem grundsätzlich anderen Weg, nämlich bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Pyridin und Alkalilauge, erhalten haben.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ lassen sich verhältnismäßig leicht voneinander trennen, da die Hydrogenverbindung in Aceton erheblich besser löslich ist. So ist es möglich, durch Reindarstellung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ und $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]_2$ den Nachweis für die Bildung von Hydrogen-enneacarbonyl-tetraniccolat-Anionen bei der Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ mit Wasser zu erbringen.

II. Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ mit wäßriger KCN-Lösung

Nachdem qualitative Versuche ergeben hatten, daß sich $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ mit wäßrigen Kaliumcyanidlösungen sowohl in der Kälte wie auch in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung oxydieren läßt, schien es uns interessant, durch quantitative Verfolgung dieser Reaktionen die Existenz des zweikernigen Dihydrogenhexacarbonyl-diniccolats(–I) auf einem grundsätzlich anderen Wege zu bestätigen.

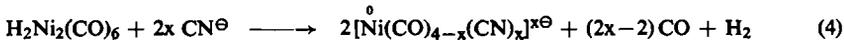
Setzt man $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ mit KCN in wäßriger Lösung bei etwa 60° um, so wird unter H_2 - und CO-Entwicklung $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ gebildet:



³⁾ Z. Naturforsch. 15 b, 325 [1960].

Die erwartete H_2 -Menge (3 Mol/Mol $H_2Ni_2(CO)_6$) wird praktisch quantitativ gefunden, während die postulierte CO-Menge wegen geringer Formiatbildung, infolge der starken Alkalität der Lösung und der langen Reaktionszeit auftretend, nicht ganz erreicht wird.

Nimmt man die eben beschriebenen Versuche bei 20° vor, so läßt sich nach Beendigung der Reaktion (ca. 2 Wochen) etwa 1 Mol H_2 /Mol $H_2Ni_2(CO)_6$ abpumpen; außerdem werden durchschnittlich 2.4 Mol CO/Mol $H_2Ni_2(CO)_6$ entwickelt. Die Gasanalysen zeigen somit, daß die Oxydation bei 20° gemäß



unter Bildung von Cyanocarbonylniccolaten(0) verläuft, wobei x die Werte 2 oder 3 annehmen kann. Obwohl auch hier festgestellt werden muß, daß ein Teil des freierwährenden CO zu Formiat gebunden wird und sich daher der Gasanalyse entzieht, kann mit Sicherheit die Bildung von $[Ni(CO)_3CN]^\ominus$ und $[Ni(CN)_4]^{4\ominus}$ ausgeschlossen werden, da im ersteren Fall kein CO gefunden werden dürfte, im letzteren dagegen beim anschließenden Erhitzen — entgegen den Ergebnissen der durchgeführten Versuche — kein weiteres CO entwickelt werden könnte. Infolgedessen dürfte es sich bei den entstandenen Verbindungen um ein Gemisch der beiden Cyanocarbonylniccolate $[Ni(CO)_2(CN)_2]^{2\ominus}$ und $[Ni(CO)(CN)_3]^{3\ominus}$ handeln, die von R. NAST und H. ROOS⁴⁾ sowie von A. B. BURG und J. CH. DAYTON⁵⁾ früher bereits beschrieben worden sind.

Wie oben dargelegt, wird $H_2Ni_2(CO)_6$ durch reines Wasser spontan oxydiert, wobei fast die Hälfte des Gesamtnickels als $Ni(CO)_4$ anfällt (Rk. 2). Auch bei der Umsetzung mit wäßrigen Cyanidlösungen lassen sich intermediär gewisse Mengen $Ni(CO)_4$ nachweisen. Es war daher von Interesse, wie sich $Ni(CO)_4$ gegenüber Alkalicyanidlösung bei Raumtemperatur und beim Erwärmen verhält, da bis jetzt solche Untersuchungen noch nicht vorliegen. Bezeichnenderweise wird bei Raumtemperatur lediglich CO, aber kein H_2 frei. Somit steht es außer Zweifel, daß hierbei keinerlei Oxydation stattfindet, d. h. die Oxydationszahl des Ni(0) erhalten bleibt. Da bei sämtlichen Versuchen stets mehr als 1 Mol CO/Mol $Ni(CO)_4$ entbunden wird, ist auch hier die Bildung von $[Ni(CO)_2(CN)_2]^{2\ominus}$ bevorzugt:



Beim Erwärmen auf $60-70^\circ$ erhält man fast 1 Mol H_2 /Mol $Ni(CO)_4$ sowie weiteres CO. Die quantitative Oxydation zu $[Ni(CN)_4]^{2\ominus}$ erfolgt also erst bei erhöhter Temperatur, so daß die Gesamtreaktion der Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit wäßrigen KCN-Lösungen nach der Gleichung



vor sich geht, wonach 1 Mol H_2 /Mol $Ni(CO)_4$ und 4 Mol CO/Mol $Ni(CO)_4$ entstehen müssen. Daß die zu erwartende CO-Menge nicht quantitativ gefunden wird, ist wiederum auf die Bildung von Formiat zurückzuführen.

Durch diese Versuche ist somit eindeutig bewiesen, daß das bei den Umsetzungen von $H_2Ni_2(CO)_6$ mit wäßrigen Alkalicyanidlösungen intermediär auftretende $Ni(CO)_4$ bei Raumtemperatur wie bei erhöhter Temperatur zu denselben Endprodukten reagiert

4) Z. anorg. allg. Chem. 272, 242 [1953].

5) J. Amer. chem. Soc. 71, 3233 [1949].

und sich somit ohne Schwierigkeit in den Gang der Umsetzung einfügt. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß auch die vierkernigen Carbonylniccolat-Anionen mit wäßrigem KCN in der gleichen Weise reagieren.

III. Umsetzung von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ mit KCN in flüssigem Ammoniak

Weiterhin wurde noch die Umsetzung von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ in flüssigem Ammoniak mit KCN bei 35° im Einschlußrohr untersucht. Nach einer Woche ist die Reaktion beendet, und über der hellgelben Lösung läßt sich 1 Mol H_2 /Mol $H_2Ni_2(CO)_6$ abpumpen. Da bei dieser Reaktion kein CO und $Ni(CO)_4$ entsteht, liegt es nahe, daß die Reaktion nach der Gleichung



unter Bildung von $[Ni(CO)_3CN]^\ominus$ abläuft. Selbstverständlich besteht auch hier die Möglichkeit, daß, besonders nach längeren Reaktionszeiten, das CO im $[Ni(CO)_3CN]^\ominus$ teilweise durch CN^\ominus ersetzt wird und mit NH_3 zu Formamid reagiert:

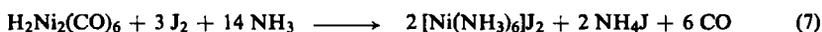


Die anschließende Umsetzung der gebildeten Cyanocarbonylniccolat(0)-Verbindung mit einer wäßrigen KCN-Lösung bei 60° ergibt ein H_2 -Volumen von 1 Mol H_2 /Mol Cyanocarbonylniccolat entsprechend dem Übergang von Nickel(0) zu Nickel(+II) im $[Ni(CN)_4]^{2\ominus}$. Außerdem wird hier selbstverständlich noch CO gefunden, allerdings, infolge Formiatbildung, wiederum nicht quantitativ.

Die Reaktionen von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ mit Alkalicyanid im Aquo- und Ammoniumsystem sind demnach in besonderer Weise geeignet, die Oxydationszahl $-I$ des Nickels im Dihydrogen-hexacarbonyl-diniccolat nachzuweisen. Bezüglich des Verhältnisses von Nickel zu Kohlenoxyd sind die Ergebnisse allerdings nicht befriedigend, da infolge der starken Alkalität der wäßrigen Cyanidlösungen bzw. durch das flüssige Ammoniak besonders bei höheren Reaktionstemperaturen Anteile des CO zu Formiat bzw. Formamid umgesetzt und daher gasanalytisch nicht erfaßt werden.

IV. Umsetzung von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ mit Jod in flüssigem Ammoniak

Das im $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ gebundene CO läßt sich jedoch quantitativ in Freiheit setzen, wenn man elementares Jod in flüssigem Ammoniak einwirken läßt. Zu diesem Zweck gibt man in einem Einschlußrohr zu einer mit flüssiger Luft ausgefrorenen Lösung von $H_2Ni_2(CO)_6$ in NH_3 elementares Jod. Nach dem Abschmelzen des Rohres läßt man den Inhalt auftauen, wobei unter Entfärbung der roten Lösung eine heftige Reaktion einsetzt. Dabei scheidet sich schwach violette $[Ni(NH_3)_6]J_2$ ab, und es lassen sich fast genau 6 Mol CO/Mol $H_2Ni_2(CO)_6$ abpumpen; somit ist das Verhältnis $Ni:CO = 1:3$. Die Reaktion des $H_2Ni_2(CO)_6$ mit Jod in flüssigem Ammoniak läßt sich demnach durch die Gleichung



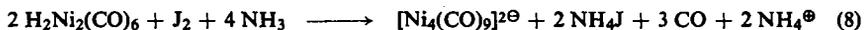
beschreiben. Die von verschiedenen Autoren⁶⁾ untersuchte Reaktion von Jod in flüssigem Ammoniak spielt hierbei faktisch keine Rolle.

⁶⁾ G. W. WATT und D. R. FOERSTER, J. inorg. nucl. Chem. 13, 313 [1960], und die dort angegebene Literatur.

Nimmt man die gleiche Reaktion mit einem Unterschluß an Jod vor, so erfolgt nur *partielle* Oxydation. Nach Zugabe von Wasser läßt sich aus der tiefroten Lösung mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ das bereits früher erwähnte Gemisch von



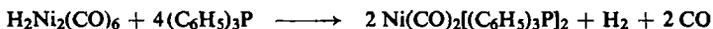
ausfällen, das IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte:



Ist die zugegebene Jodmenge ausreichend, um auch bereits eine teilweise Oxydation zu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2\oplus}$ zu bewirken, so fällt gleichzeitig ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}_2]$ aus:



Schließlich wurde noch versucht, $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ mit *Triphenylphosphin* im Einschlußrohr zur Reaktion zu bringen. Zu diesem Zweck wird das in flüssigem NH_3 gelöste $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ mit einer Lösung von Triphenylphosphin in Petroläther bei 20° zusammengebracht. Obwohl die Lösungsmittel nicht mischbar sind, tritt doch an der Grenzzone schon nach kurzer Zeit eine Reaktion ein, die allerdings nach 2 Wochen immer noch nicht vollständig abgelaufen ist. Überraschenderweise entsteht als Reaktionsprodukt nicht das von W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK⁷⁾ beschriebene $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, sondern das von den gleichen Autoren dargestellte $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, das sich durch Analyse und Schmelzpunkt identifizieren läßt. Die nach der Gleichung



zu erwartenden Gasmengen von 1 Mol H_2 /Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ und 2 Mol CO /Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ werden jedoch nicht gefunden. Es läßt sich keinerlei CO und nur eine äußerst geringe Menge H_2 abpumpen. Infolgedessen muß angenommen werden, daß sich — wahrscheinlich unter der Katalysatorwirkung des $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ — eine CO und H_2 verbrauchende Sekundärreaktion abspielt. Deshalb ist die Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ mit aromatischen Phosphinen nicht geeignet, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindung $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ zu ziehen.

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 $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$* erfolgt, wie von BEHRENS und LOHÖFER¹⁾ beschrieben, durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak.

I. Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ mit Wasser

a) *Quantitative Bestimmung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, H_2 und CO* : Die Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ erfolgt in einer Zersetzungsfalle, die mit einem Tropftrichter zur Zugabe von Wasser versehen ist und an die sich eine weitere Falle zum Kondensieren des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ anschließt. Zur Verwendung gelangt eine Lösung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ in flüssigem Ammoniak, weshalb

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 104 [1948].

es zunächst notwendig ist, das Lösungsmittel i. Hochvak. bei -35° vorsichtig abzuziehen. Nach Zugabe von N_2 -gesättigtem Wasser, die unter weiterer Kühlung erfolgt, steigert man die Temperatur langsam auf 0° . Unter Gasentwicklung setzt nun die Reaktion ein, wobei das entstehende $Ni(CO)_4$ in der sich anschließenden Falle mit flüssiger Luft ausgefroren wird. Nach etwa 12 Stdn. werden die gebildeten Gase (H_2 und etwas CO) abgepumpt und ihr Volumen bestimmt. Der Anteil des gebildeten $Ni(CO)_4$ wird nach Zersetzung mit Brom und Eisessig durch eine Nickelanalyse bestimmt. In der Zersetzungsfalle hinterbleibt eine tiefrote Lösung von $[Ni_4(CO)_9H]^{\ominus}$ und $[Ni_4(CO)_9]^{2\ominus}$ neben etwas metallischem Nickel. Da eine Abtrennung des metallischen Nickels nicht möglich ist, wird dieses mit dem Enneacarbonyl-tetranickolat zusammen der Analyse unterzogen. Das gesamte Nickel, d. h. die eingesetzte Menge von $H_2Ni_2(CO)_6$, ergibt sich additiv aus den Nickelanalysen $Ni(CO)_4 + [Ni_4(CO)_9H]^{\ominus} + Ni_{met.}$. Die geringe CO -Menge (Tab. 1, Zeile 2), die auf einen minimalen Zerfall des gebildeten $Ni(CO)_4$ zurückzuführen ist, wird gemäß $1 CO = 1/4 Ni(CO)_4$ dem gefundenen $Ni(CO)_4$ -Wert (Zeile 3) zugerechnet, wodurch sich ein korrigierter Wert für $Ni(CO)_4$ ergibt (Zeile 4). In der gleichen Weise muß der etwas zu hoch gefundene Nickelwert aus $[Ni_4(CO)_9H]^{\ominus}$ und $Ni_{met.}$ korrigiert werden (Zeile 5). Die Ergebnisse sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tab. 1. Einzelwerte zu Rk. 2

	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3
1 H_2 gef. (mMol)	3.19	1.72	—
2 CO gef. (mMol) entspr. mMol zersetztem $Ni(CO)_4$	0.44 0.11	0.21 0.05	0.08 0.02
3 Ni gef. als $Ni(CO)_4$ (mg-Atom)	3.98	2.17	0.70
4 Ni gef. als $Ni(CO)_4$ Korrigierter Wert (mg-Atom)	4.09	2.22	0.72
5 Ni gef. als $[Ni_4(CO)_9H]^{\ominus}$ und $Ni_{met.}$ Korrigierter Wert (mg-Atom)	4.97	2.66	0.82
6 Gesamt-Nickel, Zeile 4 + 5 (mg-Atom)	9.06	4.88	1.54
7 % $Ni(CO)_4$; % $[Ni_4(CO)_9H]^{\ominus}$ + $Ni_{met.}$	45.2 : 54.8	45.5 : 54.5	46.7 : 53.3
8 Mol $H_2^{1/2}$ Mol $H_2Ni_2(CO)_6$	0.35	0.35	—

b) Identifizierung von $[Ni_4(CO)_9H]^{\ominus}$ und $[Ni_4(CO)_9]^{2\ominus}$: Die bei der Umsetzung von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ mit Wasser entstehende tiefrote Lösung enthält die Carbonylnickolat-Anionen $[Ni_4(CO)_9H]^{\ominus}$ und $[Ni_4(CO)_9]^{2\ominus}$ nebeneinander. Bei Zugabe von $N(CH_3)_4J$ fällt ein Gemisch der beiden Verbindungen $[N(CH_3)_4][Ni_4(CO)_9H]$ und $[N(CH_3)_4]_2[Ni_4(CO)_9]$ aus.

$[N(CH_3)_4][Ni_4(CO)_9H]$ (562.0)	Ber. Ni 41.77	C 27.78	H 2.34	N 2.49
$[N(CH_3)_4]_2[Ni_4(CO)_9]$ (635.2)	Ber. Ni 36.99	C 32.12	H 3.78	N 4.40
	Gef. Ni 40.06	C 28.30	H 2.82	N 3.14
		28.25	2.95	3.43
		27.98	3.01	3.53
		27.94	2.78	2.90

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des gleichen Verbindungsgemisches, das bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Pyridin und Alkalilauge erhalten wurde^{3,8)}.

Durch Umkristallisieren aus Aceton gelingt die Reindarstellung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$, da das Neutralsalz in dem genannten Lösungsmittel erheblich schwerer löslich ist.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ (562.0) Ber. Ni 41.77 C 27.78 H 2.34 N 2.49
Gef. Ni 41.76, 41.65 C 27.05, 28.60 H 2.78 N 2.79

Auf die gleiche Weise läßt sich mit $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ die Verbindung $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]_2$ erhalten.

$[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]_2$ (1214.5) Ber. Ni 43.51 C 23.78 N 6.92
Gef. Ni 43.66 C 24.55 N 7.05

II. Umsetzung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4\text{NH}_3$ mit wäßr. KCN-Lösung

Aus einem Vorratsgefäß werden jeweils gewisse Anteile einer Lösung von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ in flüssigem Ammoniak entnommen, in ein Schlenk-Rohr einfiltriert und unter Kühlung auf -40° das Lösungsmittel i. Hochvak. völlig entfernt. Unter Beibehaltung der Kühlung wird nun kaltgesättigte wäßr. KCN-Lösung zugegeben und langsam auf $60-70^\circ$ erwärmt. Innerhalb weniger Minuten wechselt die Farbe von Rot nach Gelb, um im Verlauf der einwöchigen Reaktionsdauer schließlich intensiv orangerot zu werden. Als Endprodukt entsteht hierbei $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, das nach Abdunsten des Wassers IR-spektroskopisch identifiziert werden kann (charakteristische Absorptionsbanden bei 2117 und 2077/cm). Die bei der Reaktion entstehenden Gase, H_2 und CO , werden volumetrisch bestimmt und die für die Versuche eingesetzte Menge an $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ durch eine Nickelanalyse des gebildeten $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ festgestellt. Hierbei entspricht 1 g-Atom Ni einem halben Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$.

Tab. 2. Einzelwerte zu Rk. 3

	gef. mg-Atome Ni, entspr. $\frac{1}{2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$	H_2 -Analyse		CO -Analyse			
		mMol H_2	entspr. Mol H_2 / $\frac{1}{2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$	H_2 theor.	mMol CO	entspr. Mol CO/ $\frac{1}{2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$	CO theor.
Vers. 1	2.83	3.93	1.39	1.50	8.15	2.88	3.00
Vers. 2	3.74	5.39	1.44	1.50	9.87	2.64	3.00

Die Versuchsergebnisse einer bei 20° durchgeführten Reaktion von $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ mit einer konzentrierten wäßr. KCN-Lösung gehen aus Tab. 3 hervor.

Tab. 3. Einzelwerte zu Rk. 4

gef. mg-Atome Ni, entspr. $\frac{1}{2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$	H_2 -Analyse		H_2 theor.	CO -Analyse	
	mMol H_2	entspr. Mol H_2 / $\frac{1}{2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$		mMol CO	entspr. Mol CO/ $\frac{1}{2}$ Mol $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$
2.81	1.36	0.48	0.50	3.40	1.21

In analoger Weise wird auch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit einer konzentrierten wäßr. KCN-Lösung bei 20° und anschließend bei 60° umgesetzt. Bei 20° wird lediglich CO , aber kein H_2 gefunden.

⁸⁾ Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. W. Beck vom hiesigen Institut.

Beim anschließenden Erwärmen auf 60° erfolgt unter H₂- und weiterer CO-Entwicklung vollständige Umsetzung zu K₂[Ni(CN)₄], das zur Ermittlung der eingesetzten Ni(CO)₄-Menge einer Nickelanalyse unterworfen wird. Die Gesamtvolumina an H₂ und CO, bezogen auf 1 Mol Ni(CO)₄, gehen aus Tab. 4 hervor.

Tab. 4. Einzelwerte zu Rk. 5

gef. mg-Atome Ni	H ₂ -Analyse			CO-Analyse		
	mMol H ₂	entspr. Mol H ₂ / Mol Ni(CO) ₄	H ₂ theor.	mMol CO	entspr. Mol CO/ Mol Ni(CO) ₄	CO theor.
9.50	8.80	0.93	1.00	23.49	2.47	4.00

III. Umsetzung von H₂Ni₂(CO)₆·4NH₃ mit KCN in flüssigem Ammoniak

Setzt man eine Lösung von H₂Ni₂(CO)₆·4NH₃ in flüssigem Ammoniak mit dem in diesem Lösungsmittel ebenfalls löslichen KCN im Einschlußrohr bei 35° um, so erhält man nach wenigen Tagen eine zitronengelbe Lösung und ein H₂-Volumen von 0.93 Mol H₂/Mol H₂Ni₂(CO)₆; das Verhältnis Ni:H beträgt also 1:0.93 (theor. 1:1). Dem bei der Reaktion entstandenen Cyanocarbonylnickolat(0) (Rk. 6, S. 1500) setzt man nach dem Abdampfen des flüssigen NH₃ Wasser und weiteres KCN zu und erwärmt in einem Schlenk-Rohr auf 60°. Entsprechend der Oxydation zu K₂[Ni(CN)₄] werden die in Tab. 5 angegebenen Gasmengen in Freiheit gesetzt.

Tab. 5

	gef. mg-Atome Ni	H ₂ -Analyse		CO-Analyse		
		mMol H ₂	entspr. Mol H ₂ /g-Atom Ni	H ₂ theor.	mMol CO	entspr. Mol CO/g-Atom Ni
Vers. 1	1.28	1.15	0.90	1.00	2.33	1.8
Vers. 2	0.65	0.62	0.96	1.00	1.22	1.9

IV. Reaktion des H₂Ni₂(CO)₆·4NH₃ mit Jod in flüssigem Ammoniak

In ein mit flüssiger Luft gekühltes Einschlußrohr, in dem sich ein Überschub an Jod und etwas Petroläther befindet, wird eine Lösung von H₂Ni₂(CO)₆ in NH₃ eingebracht. Nach dem Abschmelzen läßt man den Inhalt auftauen; es setzt eine heftige Reaktion unter Entfärbung

Tab. 6. Einzelwerte zu Rk. 7

	gef. mg-Atome Ni	CO-Analyse		
		mMol CO	entspr. Mol CO/1/2 Mol H ₂ Ni ₂ (CO) ₆	CO theor.
Vers. 1	0.86	2.51	2.90	3.00
Vers. 2	1.86	5.38	2.89	3.00

der roten Lösung ein. Gleichzeitig fällt dabei [Ni(NH₃)₆]J₂ aus. Das gemäß Rk. 7 gebildete CO wird abgepumpt und gemessen, während das entstandene [Ni(NH₃)₆]J₂ einer Nickelanalyse unterzogen wird. Die Ergebnisse sind aus Tab. 6 zu ersehen.

Umsetzung von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ mit Triphenylphosphin

Bei der Umsetzung einer Lösung von $H_2Ni_2(CO)_6$ in flüssigem Ammoniak und einer solchen von Triphenylphosphin in Petroläther bei 20° im Einschlußrohr bilden sich nach einem Tag farblose Kristallblättchen von $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$, deren Menge rasch zunimmt. Die Umsetzung ist jedoch auch nach wochenlangen Reaktionszeiten nicht vollständig. Überraschenderweise läßt sich hierbei die Bildung von H_2 und CO nicht nachweisen. Das gebildete $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ wird aus Benzol umkristallisiert und der Zers.-P. zu 207–209° bestimmt. Dies zeigt, ebenso wie die nachfolgende Analyse, daß es sich nur um die reine Dicarbonyl-diphosphin-Verbindung handeln kann.

$Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ (639.3) Ber. Ni 9.18 C 71.33 H 4.69 Gef. Ni 9.19 C 71.59 H 4.72

HEINRICH NÖTH und HANS-JOACHIM VETTER

Dialkylamino-phosphane, I

Darstellung und Eigenschaften von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 12. Januar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg, unserem hochverehrten Lehrer, zu seinem
60. Geburtstag in Dankbarkeit zugeeignet*

Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan, $P_2(NMe_2)_4$, und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan, $P_3(NMe_2)_5$ (Me = CH_3), erhält man bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan, $(Me_2N)_2PCl$, mit Natrium. Die Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans mit O_2 , S_8 , $(BH_3)_2$, Br_2 , CS_2 , CH_3J , HCl und PCl_3 werden beschrieben.

Die bisher bekannten anorganischen Derivate des Diphosphans¹⁾, P_2H_4 , sind Tetrachlor-diphosphan, P_2Cl_4 ²⁾, und Tetrajod-diphosphan, P_2J_4 ³⁾. Hingegen kennt man eine größere Zahl organischer Diphosphanderivate⁴⁾, deren aliphatische Vertreter erst in den letzten Jahren dargestellt wurden^{5–9)}.

¹⁾ Wir betrachten und bezeichnen Verbindungen der Zusammensetzung PX_3 als Derivate des Phosphans, Verbindungen P_2X_4 als Derivate des Diphosphans, etc.

²⁾ A. BESSON und L. FOURNIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 102 [1910]; A. FINCH, Canad. J. Chem. **37**, 1793 [1959].

³⁾ M. BAUDLER, Z. Naturforsch. **13b**, 266 [1958].

⁴⁾ C. DÖRKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1509 [1888]; W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **92**, 2871 [1959].

⁵⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **71**, 162 [1959].

⁶⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 [1959].

⁷⁾ A. B. BURG, J. inorg. nucl. Chem. **11**, 253 [1959].

⁸⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. **15b**, 327 [1960].

⁹⁾ F. W. BENNET, H. J. EMELÉUS und R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1565.