

PETER W. SCHENK und WALTER MÜLLER¹⁾

Schwermetallkomplexboranate

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Februar 1964)

Darstellung und Eigenschaften von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{BH}_4)_2$ werden beschrieben. Die Verbindungen können aus wäßrigen ammoniakalischen Lösungen bei niedrigen Temperaturen gefällt und mit Ausnahme der Kupfer- und Silbersalze auch isoliert werden. Die beiden letzteren Salze sind ziemlich zersetzlich. Beim Abpumpen des Ammoniaks tritt Zersetzung unter Abgabe von Borwasserstoff und Wasserstoff ein. Die pyrophoren Rückstände, die auch bei höherer Temperatur nicht mehr verändert werden, enthalten noch etwa 90% des ursprünglich vorhandenen Bors und ein Grammatom Stickstoff pro Grammatom Metall.

Seit der Entdeckung des Aluminiumboranats durch H. J. SCHLESINGER, R. T. SANDERSON und A. B. BURG²⁾ sind zahlreiche derartige Verbindungen bekannt geworden. Sie bilden teils Ionenkristalle, bei denen das Boranat-Anion in das Gitter eingebaut ist, teils flüchtige Verbindungen mit Dreizentrenbindungen, wie etwa das Aluminiumboranat. Boranate mit komplexem Kation sind erstmals von E. WIBERG³⁾ und R. W. PARRY und Mitarbb.⁴⁾ dargestellt worden. WIBERG erhielt beim Zusatz von Pyridin zu einer Kupferboranatlösung in Tetrahydrofuran den grünen, kristallinen Niederschlag eines Kupferkomplex-Boranates, PARRY aus Natriumborant in flüssigem Ammoniak und Kobalt(III)-fluorid $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$ und mit CrF_3 die entsprechende Chromverbindung. Bei Reduktionsversuchen mit Natriumborant an Kobaltacetatlösungen beobachteten wir kristalline, rosafarbene Fällungen, deren Analyse auf Hexamminkobalt(II)-borant wies. Die Darstellung eines blauviolettten, analogen Nickelsalzes, das sich als etwas beständiger erwies, gelang gleichfalls⁵⁾.

Nachträglich wurde in einer Patentschrift von E. ZIRNGIEBEL und A. BÜRGER⁶⁾ die Darstellung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BH}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_2$ bekannt, während es uns inzwischen gelungen war, diese und noch einige andere Komplexboranate darzustellen, über die wir im folgenden kurz berichten, da der Vergleich mit einigen entsprechenden Boranaten mit nicht komplexem Kation hinsichtlich der Stabilität interessant erscheint.

Wir haben daher auch noch die thermische Zersetzung dieser Boranate studiert. Es handelt sich vornehmlich um die Ammin-Boranate von Cu, Ag, Zn und Cd, von

¹⁾ Dissertat., Freie Univ. Berlin [1961].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 536 [1939]; **62**, 3421 [1940].

³⁾ Z. Naturforsch. **7b**, 582 [1952].

⁴⁾ R. W. PARRY, D. R. SCHULTZ und P. R. GIRARDOT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1 [1958].

⁵⁾ P. W. SCHENK und W. MÜLLER, Angew. Chem. **71**, 457 [1959].

⁶⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: E. ZIRNGIEBEL und A. BÜRGER), DAS 1 070 148 [1958], C. 1961, 14047.

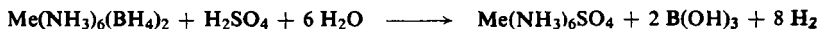
denen auch die nicht komplexen Boranate bekannt sind, während man von Nickel und Kobalt bisher nur die von uns erstmalig beschriebenen, oben erwähnten Komplexboranate kennt.

Die Abbauprobe wurden von Fräulein Dipl.-Chem. E. HUSCHENBETH ausgeführt. Der KALI-CHEMIE AG, Hannover, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

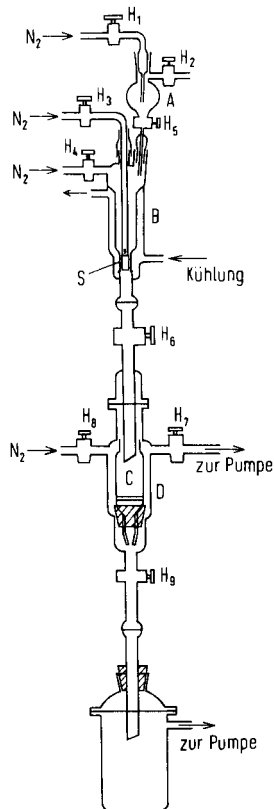
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Fällung der Komplexboranate erfolgte direkt aus wäßr.-ammoniakal. Medium bei niedriger Temperatur in Stickstoffatmosphäre. Wir bedienen uns in Abwandlung bekannter Vorrichtungen der abgebildeten Apparatur. Die Boranatlösung befand sich in A und wurde zunächst durch hindurchperlegenden Stickstoff („Kupferturm“), der durch H₁ geleitet wurde, entlüftet. Das Fällgefäß B enthält die Metallsalzlösung, die in gleicher Weise durch über H₃ einströmenden N₂ luftfrei gemacht worden war. Nun wurde durch einen Umlaufkryostaten heruntergekühlt und dann, während durch H₃ weiter N₂ perlte, die Boranatlösung aus A über H₅ zugegeben. Nach beendeter Fällung lüftete man das unten mit einem Schliff S versehene Einleitungsrohr, so daß die Lösung in das mit Schliffen versehene Frittgefäß C lief, das in dem von Stickstoff durchströmten Mantelgefäß D angebracht war. Aus ihm wurde die Mutterlauge über H₉ in den Wirtschens Topf abgesaugt. Anschließend wusch man über den Tropftrichter mit gekühltem Aceton und dann mit absol. Äther nach. Schließlich wurde durch Evakuieren über H₇ getrocknet. Danach ließ man durch H₈ Stickstoff einströmen und konnte das Frittgefäß herausnehmen. Es wurde mit Stopfen versehen gewogen.

Es wurden meist 0.01 Mol der Acetate in 50 ccm konz. Ammoniak mit einer Lösung von 0.02 Mol NaBH₄ in 50 ccm konz. Ammoniak, wie oben beschrieben, unter Kühlung gefällt. Bei Zink und Cadmium wurden 0.02 Mol in der gleichen Menge Ammoniak mit 0.04 Mol NaBH₄ umgesetzt, das für das Zinksalz nur in 5 ccm Ammoniak gelöst werden durfte, da andernfalls nur eine geringe Fällung zu erhalten war. Beim Silber wurde die entsprechende Menge Ag₂O und bei Nickel das Sulfat verwendet. Bei den Kupfer- und Silbersalzen mußte wegen ihrer Zersetzlichkeit bei -35° bzw. -42° gearbeitet werden, und die Analyse mußte ohne Einwaage durchgeführt werden. Die Komplexboranate der anderen Metalle sind stabiler. Sie wurden bei -10° gefällt, und entsprechende Einwaagen wurden zur Analyse in verd. Schwefelsäure gelöst und Bor nach der Methode von P. EHRLICH⁷⁾ bestimmt. Der beim Lösen nach



⁷⁾ P. EHRLICH und TH. KEIL, Z. analyt. Chem. 165, 189 [1959].



Apparatur zur Darstellung von Komplexboranaten

frei werdende Wasserstoff wurde in gesonderten Versuchen im CO₂-Strom über Kalilauge im Azotometer bestimmt.

Im folgenden sind die Mittelwerte von je 5 Einzelbestimmungen für die einzelnen Salze wiedergegeben.

			H	B	NH ₃	
Co(NH ₃) ₆ (BH ₄) ₂	CoH ₂₆ B ₂ N ₆ (190.8)	Ber. Co	30.88	4.23	11.34	53.55
		Gef. Co	32.00	4.23	11.45	52.41
Ni(NH ₃) ₆ (BH ₄) ₂	NiH ₂₆ B ₂ N ₆ (190.6)	Ber. Ni	30.79	4.24	11.35	53.62
		Gef. Ni	30.39	4.22	11.68	53.85
Cd(NH ₃) ₆ (BH ₄) ₂	CdH ₂₆ B ₂ N ₆ (244.3)	Ber. Cd	46.01	3.30	8.86	41.83
		Gef. Cd	45.50	3.10	8.90	40.90
Zn(NH ₃) ₄ (BH ₄) ₂	ZnH ₂₀ B ₂ N ₄ (163.2)	Ber. Zn	40.06	4.94	13.26	41.74
		Gef. Zn	39.10	4.80	12.70	40.80
Ag(NH ₃) ₂ BH ₄	AgH ₁₀ BN ₂ (156.8)	Ber. Ag	68.80	2.57	6.91	21.72
		Gef. Ag	69.8	2.5	6.6	21.1
Cu(NH ₃) ₄ (BH ₄) ₂	CuH ₂₀ B ₂ N ₄ (161.4)	Ber. Cu	39.39	4.99	13.41	42.21
		Gef. Cu	38.9	4.50	13.1	42.3

Im Falle von Kupfer und Silber konnten, da ohne Einwaage analysiert werden mußte, nur die Atomverhältnisse ermittelt werden. Sie betragen:

$$\text{Ag} : \text{NH}_3 : \text{B} : \text{H} = 1 : 1.91 : 0.94 : 3.78 \text{ bzw.}$$

$$\text{Cu} : \text{NH}_3 : \text{B} : \text{H} = 1 : 4.06 : 1.98 : 7.3$$

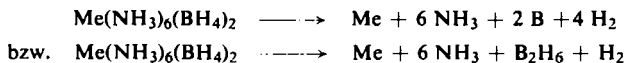
Aus ihnen wurden die angeführten Zusammensetzungen berechnet.

Es sei noch erwähnt, daß wir auch eine Reihe von Darstellungsversuchen in flüssigem Ammoniak mit Erfolg durchgeführt haben, doch boten sich für die vorliegenden Beispiele keine Vorteile, da man mit konz., wäßr. Ammoniaklösungen wegen deren niedrigen Schmelzpunkten bei ausreichend niedrigen Temperaturen arbeiten konnte. Wir haben weiterhin einige Versuche unternommen, Komplexboranate auch mit anderen Liganden als NH₃, z. B. Äthylendiamin, herzustellen, und ein rotviolettes Tris(äthylendiamin)-nickel(II)-boranat sowie mit CoCl₂ hellblaue und mit Kobaltacetat hellbraune Äthylendiamin-Boranatkomplexe erhalten, die wir aber nicht weiter untersuchten.

Eigenschaften der Komplexboranate

Die Komplexboranate zeigen durchweg nur geringe Beständigkeit. Hexamminnickel(II)- und -kobalt(II)-boranat zersetzen sich auch im geschlossenen Rohr unter Abgabe von Wasserstoff schon bei Raumtemperatur, gleichzeitig wird Diboran frei. Wir haben die Zersetzung der Komplexboranate durch tensimetrischen Abbau verfolgt. Zugleich mit dem Abbau des Ammoniaks werden auch Wasserstoff und Diboran abgegeben.

Die Vermutung, daß die Zersetzung durch die schematischen Gleichungen



zu beschreiben wäre, bestätigte sich nicht. Wie immer wir die Zersetzung auch vornahmen, waren weder das Bor noch der Stickstoff völlig aus der Substanz zu vertreiben. Sowohl beim Nickel- wie bei Kobalt-, Zink- und Cadmium-boranat war nach längerem Erhitzen i. Vak.

auf 60° nur noch ein Teil des Stickstoffs (meist zwischen 1 bis 2 g-Atom/Mol) vorhanden, die dann aber auch durch weiteres und höheres Erhitzen nicht mehr abgegeben wurden. Borwasserstoff entstand sehr viel weniger. Im Falle des ammoniakfrei bis 85° als beständig beschriebenen Zinkboranats werden beim Abbau des $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BH}_4)_2$ bei 60° 2 Moll. NH_3 , aber kein Borwasserstoff abgegeben. Aus Hexammincadmiumboranat entweichen 4 NH_3 , wobei auch eine kleine Menge Borwasserstoff mitgeht. Dies entspricht der geringeren Beständigkeit des $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$, dessen Zersetzung bereits bei 22° beginnt. Im Rückstand fanden wir noch etwa 90% des ursprünglich vorhandenen Bors. Etwas mehr Borwasserstoff gaben die Komplexboranate des Nickels und Kobalts beim Abbau ab. Es blieben aber doch noch fast 90% des Bors in dem sehr pyrophoren Rückstand, der außerdem noch je nach der Zersetzungstemperatur 1–2 g-Atom Stickstoff enthielt.
