

Mitteilung aus dem Institut für biochemische Technologie  
der Technischen Hochschule Wien

## Über Gesetzmäßigkeiten bei den Organometallen

Von R. Garzuly-Janke

(Eingegangen am 6. Januar 1935)

Gleiches physikalisches und chemisches Verhalten verschiedener Elemente war der Anlaß zur Aufstellung des periodischen Systems, in dem die ähnlichen Elemente zu Gruppen geordnet ihre Verwandtschaft augenfällig zum Ausdruck bringen. Bei den organischen Verbindungen kann sich ebenfalls eine Ähnlichkeit im chemischen Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften ergeben, wenn die Verbindungen in sogenannten homologen Reihen aufgestellt sind.

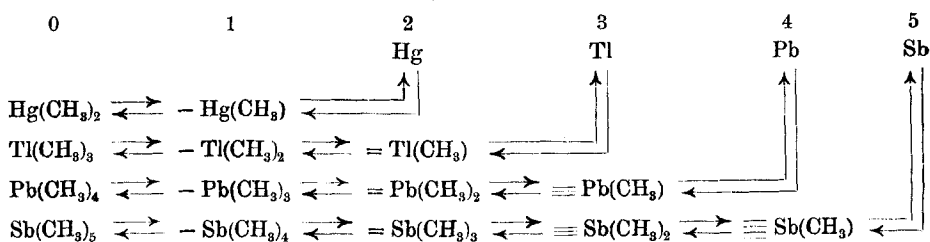
Die Organometalle, die als Verbindungsglieder zwischen rein anorganischen und organischen Stoffen betrachtet werden können, zeigten, bei steigender Kenntnis dieser Art Substanzen, ebenfalls gewisse Regelmäßigkeiten. So hat Anschütz<sup>1)</sup> die vorliegenden Beobachtungen zusammengefaßt: „In hohem Grade bemerkenswert ist das Verhalten der von den Molen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radikale, wie  $-\text{HgCH}_3$ ,  $-\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{Sb}(\text{CH}_3)_4$ , welche gleich allen anderen einwertigen Radikalen nicht isolierbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{TlOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ , welche sich den Ätzalkalien ähnlich verhalten usw.“

Die Zusammenfassung dieser und noch weiterer Erfahrungen über das Verhalten der Organometalle führte zu folgender Tabelle<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen I, 237 (1928).

<sup>2)</sup> R. Garzuly, Organometalle, Bd. 29 d. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Stuttgart 1927.

Tabelle 1



Die in Tab. 1 durch die linksgerichteten Pfeile dargestellte Verschiebung besagt, daß die Verbindung ihre Eigenschaften durch Aufnahme von x-Alkyl- oder Arylresten (x gleich 1, 2, 3, 4, 5) in der Form ändert, daß die entstandenen Verbindungen in ihren Eigenschaften einem im System um x-Gruppen linksstehenden Element ähnlich werden. In dieser Tabelle tragen die Elemente ihre Maximalvalenz; so steht in der dritten Gruppe nur die Verbindung des dreiwertigen Thalliums. Mit der Verschiebung nach links ist keineswegs eine solche in der gleichen Horizontalreihe des periodischen Systems gemeint, vielmehr soll nur zum Ausdruck gebracht werden, daß das fragliche Radikal im Vergleich zu dem in ihm enthaltenen Element in eine andere, und zwar vorgeordnete Gruppe (Vertikalreihe) zu stehen kommt. Eine Verbindung der allgemeinen Form  $\text{Me}(\text{CH}_3)_x\text{OH}$  kann daher entweder dem Hydroxyd bzw. Oxyd eines Alkalimetalls oder des Silbers ähnlich sein. Z. B. zeigt Tetramethyl-antimon-hydroxyd viel größere Ähnlichkeit mit Kaliumhydroxyd als mit dem, der horizontalen Reihe entsprechenden, Silberoxyd.

Geht man andererseits von den durch organische Reste ganz abgesättigten Verbindungen aus, so ergibt sich für je einen fehlenden Alkyl- oder Arylrest eine Rechtsverschiebung um je eine Stelle im periodischen System, wie das durch die rechtsgerichteten Pfeile in der Tab. 1 zum Ausdruck gebracht wird. Eine ähnliche Rechtsverschiebung wurde von Grimm<sup>1)</sup> bei der Bildung wasserstoff-haltiger Pseudoatome festgestellt. (Hybridverschiebungssatz.)

<sup>1)</sup> G. H. Grimm, Naturw. 17, 535, 557 (1927).

Nach Erlenmeyer<sup>1)</sup> ist die Verschiebungsregel bei den Organometallen mit dem Pseudohalogencharakter der Radikale Methyl-, Äthyl- usw. zu erklären.

Die von Plätz<sup>2)</sup> auf Grund einer Zusammenstellung der Eigenschaften festgestellte Ähnlichkeit der zwischen den Salzen der Dialkylverbindungen des dreiwertigen Thalliums mit jenen des einwertigen Elementes bildet nicht nur keine Ausnahme von der in Tab. 1 dargestellten Regel, sondern im Gegenteil eine Erfüllung derselben, da die Salze des einwertigen Thalliums mit jenen der Alkalimetalle große Ähnlichkeit aufweisen. So heißt es bei Gmelin<sup>3)</sup> „Thallosalze krystallisieren gut, gewöhnlich wasserfrei, wie die Salze des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums und sind isomorph mit diesen. Die Löslichkeit ist durchweg geringer als bei den Alkalisalzen; Jodid, Chromat, Sulfocyanid sind praktisch unlöslich in Wasser wie die entsprechenden Silbersalze; Sulfit, Thiosulfat, Chlorid sind wenig löslich, leichter aber als die korrespondierenden Silbersalze. Leicht löslich wie die entsprechenden Alkalisalze sind Nitrat, Sulfat, Fluorid. Schwer löslich ist das Salz der Platinchlorwasserstoffsäure, ähnlich den Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen.“

Die Einwände gegen die Einreihung der  $R_2TlX$ -Verbindungen in die erste Gruppe des periodischen Systems beruhen anscheinend auf einer mißverständlichen Deutung der in Tab. 1 gebrachten Ausführungen. Die große Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den Salzen der Thalloreihe, wie es aus der Aufstellung von Plätz ersichtlich ist, und die oben erwähnten Eigenschaften der Thallosalze rechtfertigen die Einreihung beider Verbindungsreihen in die Gruppe der Alkalimetalle und des Silbers.

Die Eigenschaften des von Perret und Perrot<sup>4)</sup> beschriebenen Methylmercurisulfids, wie Farblosigkeit und Löslichkeit in Alkohol, zeigen Ähnlichkeit mit den Alkalisulfiden,

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer u. M. Leo, *Helv. chim. Acta* 15, 1171 (1932); H. Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta* 17, 1558 (1934).

<sup>2)</sup> v. Plätz, *Helv. chim. Acta* 17, 1073 (1934).

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1911. Bd. Thallium.

<sup>4)</sup> A. Perret u. R. Perrot, *Helv. chim. Acta* 16, 848 (1933).

die farblos und in Alkohol löslich sind<sup>1)</sup>. Mercurohalogenide sind zur Komplexbildung nicht besonders befähigt<sup>2)</sup>, was das Fehlen einer Methyl-mercuri-rhodanid-Komplexverbindung verständlich macht.

Der größte Teil der auf dem Gebiet der Organometalle vorliegenden Arbeiten hat bloß deren Darstellung zum Ziele; erst die Bestimmung physikalischer Konstanten (von Dipolmomenten unabhängiger Größen) wird die in der Tab. 1 angedeutete Zusammengehörigkeit erkennen lassen.

---

<sup>1)</sup> Ephraim, Anorg. Chem. 1922, 404—405.

<sup>2)</sup> Ephraim, Anorg. Chem. 1922, 188.