

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak. IX ¹⁾

Über die Reaktionen von Nickelcarbonyl mit flüssigem Ammoniak und mit Natriumtetrahydridoborat in flüssigem Ammoniak

VON HELMUT BEHRENS UND HANS ZIZLSPERGER

Mit 2 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Ni(CO)₄ und fl. NH₃ reagieren zwischen -25° und +110° unter Abgabe von CO zu Verbindungen wechselnder Zusammensetzung, deren CO- und NH₃-Anteile sich zu 4 Mol/g-Atom Ni ergänzen. Die Natur derselben wird auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und ihrer chemischen Eigenschaften diskutiert und ihr thermisches Verhalten nach Entfernen des Lösungsmittels oberhalb -60° beschrieben. Je nach CO-Gehalt dieser Verbindungen führt die Reduktion mit NaBH₄ bei 60° zu zwei- oder vierkernigen Carbonylniccolaten.

In früheren Arbeiten dieser Publikationsserie wurden die Reaktionen der Carbonyle des Eisens, Kobalts²⁾ und Nickels¹⁾³⁾ sowie der Hexacarbonyle der Chromgruppe⁴⁾ mit den tiefblauen Alkalimetalllösungen in flüssigem NH₃ untersucht. Diese Reaktionen wurden sämtlich bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Ammoniaks (-33°) durchgeführt. Insbesondere ist es bei den mehrkernigen Carbonylen des Kobalts, [Co(CO)₄]₂ und [Co(CO)₃]₄, unbedingt erforderlich, die Reduktionen zum Natriumcarbonylkobaltat (-I) bei möglichst tiefen Temperaturen durchzuführen, da sie sonst vorher mit dem flüssigen NH₃ unter CO-Abgabe der Disproportionierung zu [Co(NH₃)₆][Co(CO)₄]₂ unterliegen. Ebenso erfolgt auch bei den mehrkernigen Carbonylen des Eisens Fe₂(CO)₉

¹⁾ VIII. Mitteilung: H. BEHRENS, H. ZIZLSPERGER u. R. RAUCH, Chem. Ber. **94**, 1497 (1961).

²⁾ H. BEHRENS u. R. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 190 (1955).

³⁾ H. BEHRENS u. F. LÖHÖFER, Z. Naturforschg. **8b**, 691 (1953); Chem. Ber. **94**, 1391 (1961).

⁴⁾ H. BEHRENS u. R. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 122 (1957).

und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ in noch nicht völlig geklärten Reaktionen⁵⁾ Valenzdisproportionierung unter Bildung von mehr oder weniger aggregierten Carbonylferratanionen, so daß auch in diesen Fällen die Reduktion mit Alkalimetall zum $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ unterhalb -70° vorgenommen werden muß. Im Gegensatz hierzu gehen die einkernigen Carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und die Hexacarbonyle der Chromgruppe mit flüssigem NH_3 bis zu dessen Siedepunkt keinerlei Reaktion ein.

Das Ammonosystem ist im übrigen speziell für die Reduktion der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit NaBH_4 geeignet, die bei 60° in guten Ausbeuten zu den zweikernigen Carbonylmetallaten $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ⁶⁾ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) führt. Die Carbonyle erweisen sich gegenüber flüssigem NH_3 bis zu dieser Temperatur als völlig resistent.

Im Rahmen dieser Problemstellung erscheint es von Interesse, das Verhalten des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gegenüber flüssigem NH_3 oberhalb dessen Siedepunkts zu untersuchen und festzustellen, wie weit es sich mit NaBH_4 im gleichen Medium reduzieren läßt.

A. Über die Reaktionen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3

Bringt man $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Einschlußrohr mit flüssigem NH_3 zusammen, so ist, wie oben dargelegt, bis -33° keinerlei Reaktion zu beobachten. Beim Schmelzpunkt des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (-25°) erfolgt unter langsamer CO-Entbindung eine deutliche Gelbfärbung des Lösungsmittels. Bei Steigerung der Temperatur auf 20° findet schnelle Umsetzung statt. Trotzdem lassen sich auch nach mehrtägiger Reaktionsdauer nach dem Öffnen des Einschlußrohres häufig noch kleine Anteile von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nachweisen. Bezeichnenderweise läßt sich bei der im Temperaturbereich zwischen 20° und 110° durchgeführten Reaktion keinerlei Gesetzmäßigkeit zwischen den entbundenen CO-Mengen und der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer feststellen. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, liegen die freigesetzten CO-Mengen zwischen etwa 1 Mol und etwas über 2 Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Es ist weiterhin charakteristisch, daß nach dem Entfernen des gasförmigen CO und des bei der Reaktion nicht umgesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus dem System bei erneutem Erwärmen des Reaktionsprodukts in flüssigem NH_3 kein weiteres CO freigesetzt wird, auch dann nicht, wenn man durch Erhöhung der Temperatur die Versuchsbedingungen verschärft. Das gilt insbesondere auch für solche Versuche, bei denen die zunächst entstandene CO-Menge nur den niedrigen Wert von etwa 1 Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erreicht.

⁵⁾ W. HIEBER u. R. WERNER, Chem. Ber. **90**, 1116 (1957).

⁶⁾ H. BEHRENS u. W. HAAG, Z. Naturforschg. **14b**, 600 (1959); Chem. Ber. **94**, 312 (1961).

Zieht man aus der gelben Reaktionslösung das Lösungsmittel bei -60° vorsichtig ab, so bleibt eine kristalline gelbe Substanz zurück, die sich, wie später noch dargelegt wird, oberhalb -50° unter Abspaltung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ zersetzt. Zur Kontrolle, ob die in Tab. 1, Spalte 3 angegebenen Volumina auch wirklich dem jeweils entbundenen CO entsprechen – besonders bei höheren Temperaturen muß stets mit der Bildung von Formamid gerechnet werden – wird bei einigen Umsetzungen das im entstandenen Reaktionsprodukt noch gebundene CO nach der von uns früher¹⁾ beschriebenen Methode mit Jod in flüssigem NH_3 in Freiheit gesetzt (Spalte 4). Da sich die Werte für das freigesetzte und noch gebundene CO ziemlich genau zu 4 Mol/g-Atom Ni ergänzen (Spalte 5), ist erwiesen, daß bei den Reaktionen sämtliches im eingesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gebundenes CO praktisch quantitativ erfaßt wird. Das schließt insbesondere aus, daß hierbei ein Teil des CO zur CO_2 -Stufe oxydiert wird, wie dies bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit flüssigem NH_3 der Fall ist. Hier spielt sich nämlich eine Basenreaktion in dem Sinne ab, daß 1 Molekül CO zu Harnstoff oxydiert wird, wobei als Reduktionsprodukt $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ gebildet wird⁷⁾.

Tabelle 1
Kohlenoxydbilanz bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3

1 t ($^\circ\text{C}$)	2 Reaktionsdauer in Tagen	3 Entbundenen CO in Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$	4 CO im Reaktions- produkt Mol/g-Atom Ni	5 Gesamt-CO Mol/g-Atom Ni (Spalte 3 + 4)
20°	2	2,09	—	—
20°	4	1,79	—	—
20°	4	2,29	—	—
20°	4	1,55	—	—
20°	7	1,13	2,67	3,80
20°	14	1,01	2,90	3,91
40°	2	2,17	—	—
60°	1	0,95	3,00	3,95
60°	4	1,49	—	—
60°	5	1,27	—	—
60°	6	1,13	2,87	4,00
60°	6	1,12	2,69	3,81
110°	5	1,05	3,05	4,10

Die geringen Abweichungen sind bei den Werten in Spalte 5 in Anbetracht der schwierigen analytischen Arbeitsmethodik durchaus ver-

⁷⁾ Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von H. WAKAMATSU, über die in Kürze berichtet wird.

ständig, wobei nicht ausgeschlossen werden soll, daß sich vielleicht, besonders nach längeren Reaktionszeiten, kleine Mengen CO doch zu Formamid umsetzen⁸⁾.

Wie qualitative Versuche ergeben haben, enthalten die entstandenen gelben Reaktionsprodukte außer CO noch NH_3 . Da oberhalb -50° Zersetzung eintritt, stößt die gleichzeitige quantitative Bestimmung des in der Verbindung gebundenen CO und NH_3 auf erhebliche Schwierigkeiten. Durch eine besondere experimentelle Technik, die im Versuchsteil näher beschrieben wird, ist es jedoch möglich zu zeigen, daß sich das im Reaktionsprodukt gebundene CO und NH_3 zu insgesamt 4 Mol/g-Atom Ni ergänzen. Hieraus ergibt sich, daß bei den Umsetzungen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in flüssigem NH_3 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Versuchszeiten Verbindungsgemische entstehen, die die Bruttozusammensetzung gemäß der Formel $\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}(\text{NH}_3)_x$ besitzen, wobei x zwischen 1 und 2,2 liegt.

Selbstverständlich ist die Natur dieser Verbindungen von Interesse, insbesondere die Frage, ob es sich bei diesen um nichtionogene Substitutionsprodukte des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})(\text{NH}_3)_3$] oder um salzartige Disproportionierungsprodukte mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kationen und Carbonylnickolat anionen wie $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$, $[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]^{2-}$, $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ handelt. Speziell das vierkernige Carbonylnickolat konnte von W. HIEBER und Mitarbeitern⁹⁾ bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit methanolischer Alkalilauge und Aminen festgestellt werden. Es sei erwähnt, daß sich lediglich in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ NH_3 und CO auf 4 Mol/g-Atom Ni ergänzen, wie es bei den erhaltenen Reaktionsprodukten der Fall ist. Bei der Annahme der Bildung solcher Verbindungen sind minimal noch 1,5 Mol CO/g-Atom Ni (beim $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CO})_3]$), maximal dagegen 2,0 Mol CO/g-Atom Ni (im $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}_3(\text{CO})_8]$) gebunden. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, überschreiten jedoch die in Spalte 4 wiedergegebenen CO-Werte der entstandenen Reaktionsprodukte selbst diesen Maximalwert von 2,0 Mol CO/g-Atom Ni recht erheblich. Somit erscheint die Bildung dieser Verbindungstypen von vornherein zweifelhaft, da trotz der schwankenden Zusammensetzung der entstandenen Reaktionsprodukte deren CO-Gehalt in den überwiegenden Fällen der durchgeführten Versuche erheblich höher liegt. Solche salzartigen Typen wären nur dann diskutabel, wenn auch das Kation noch CO enthalten würde.

⁸⁾ Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß aus HCONH_2 mit Jod in flüssigem NH_3 kein CO entwickelt wird.

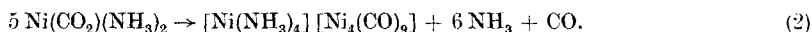
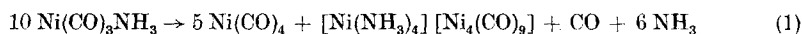
⁹⁾ W. HIEBER, W. KRODER u. E. ZAHN, Z. Naturforschg. 15b, 325 (1960).

Zur Entscheidung der Natur der entstandenen Verbindungen wurde daher versucht, trotz der außerordentlichen thermischen Empfindlichkeit und der wechselnden Zusammensetzung der entstandenen Verbindungen, Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem NH_3 durchzuführen. Da die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigen NH_3 nur im Einschlußrohr vorgenommen werden kann und eine Überführung der Reaktionsprodukte in ein Leitfähigkeitsgefäß nicht möglich ist, muß zur Durchführung der Messungen ein Einschlußrohr verwendet werden, in dem die Platinelektroden von vornherein eingebaut sind. Es zeigt sich nun, daß beim Einkondensieren des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei -78° eine sprunghafte Zunahme der Leitfähigkeit des flüssigen NH_3 eintritt, obwohl bei dieser Temperatur noch keine sichtbare Reaktion zwischen den beiden Substanzen stattfindet. Beim Einsetzen der Reaktion oberhalb -25° bzw. beim vollständigen Durchreagieren bei $+23^\circ$ läßt sich eine weitere Leitfähigkeitszunahme beobachten. Wegen der unbekanntenen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist eine Berechnung der molaren Leitfähigkeit nicht möglich. Die Werte für die spezifische Leitfähigkeit lassen die Annahme von schwach dissoziierten Carbonylnickolaten jedoch durchaus zu. Die Leitfähigkeitsmessungen erscheinen aber deswegen nicht unbedingt zuverlässig, weil sich bei der thermischen Zersetzung vierkernige Carbonylnickolate bilden, die, wie später noch dargelegt wird, in flüssigem NH_3 die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten zeigen. Durch minimale Zersetzungserscheinungen kann daher eine Leitfähigkeit vorgetäuscht werden, die tatsächlich nicht vorhanden ist. Jedenfalls ist eine Entscheidung, ob ionogene oder nichtionogene Produkte gebildet werden, auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen nicht exakt möglich, zumal die Eigenschaften der Substanz eine Reinigung durch Umkristallisation ausschließen. Allerdings weist die Löslichkeit in Petroläther auf einen unpolaren Charakter der Verbindungen hin. Gegen einen salzartigen Bau spricht auch der Umstand, daß die gelbe Lösung in flüssigem NH_3 keinerlei Fällungsreaktionen gibt; so läßt sich z. B. mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$, das in flüssigem NH_3 löslich ist, kein kationisches Nickel als unlösliches $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$ ausfällen.

Auf Grund der angegebenen analytischen Befunde sei nun im folgenden, ohne daß die Struktur der wechselnd zusammengesetzten Reaktionsprodukte damit endgültig entschieden werden soll, das entstandene Substanzgemisch der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}(\text{NH}_3)_x$ durch die beiden Grenzverbindungen $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$ präzisiert, nachdem x bei fast sämtlichen in Tab. 1 wiedergegebenen Versuchen Werte zwischen 1 und 2 einnimmt.

Wie bereits erwähnt, sind die gelben Reaktionsprodukte nach dem Abziehen des flüssigen NH_3 nur bis -60° stabil; oberhalb dieser Tempe-

ratur erfolgt unter Dunkelfärbung und Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sofortige Zersetzung. Der ockerbraune Rückstand, dessen IR-Spektrum eindeutig das Vorliegen von vierkernigen Carbonylnickolat-Anionen $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ aufweist, ist in Aceton mit dunkelroter Farbe löslich. Hieraus kann man mit einer wäßrig-essigsäuren Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ die Verbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ ausfällen. Im Filtrat lassen sich eindeutig Ni^{2+} -Ionen nachweisen, wobei die quantitative Bestimmung des kationischen und anionischen Nickels ein Verhältnis von 1:4 ergibt. Auf Grund dieser Befunde und der analytischen Daten kommt daher dem ockerfarbenen Zersetzungsprodukt die Formel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ zu. Die Verbindung ist in flüssigem NH_3 mit roter Farbe gut löslich und zeigt hierin die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten ($\kappa_{-78^\circ} = 2,51 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu_{-78^\circ} = 238,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$). Bezeichnend für die Zersetzung oberhalb -60° ist weiterhin die Tatsache, daß diejenigen Verbindungen, die auf Grund der gasanalytischen Befunde bei der Darstellung fast der Bruttoformel $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ entsprechen, bei der Zersetzung etwa 50% des Gesamtnickels als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ abspalten, während diejenigen Verbindungen, die auf Grund der gasanalytischen Untersuchungen sich mehr der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$ nähern, erheblich weniger $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entwickeln (Tab. 4, Versuchsteil). Auf Grund dieser Befunde erfolgen die Zersetzungen oberhalb -60° etwa nach den beiden Gleichungen:

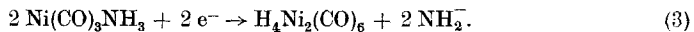


B. Über die Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NaBH_4 in flüssigem NH_3

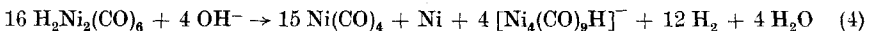
Die beschriebenen Reaktionen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3 sind die Grundlage für das Verständnis der Vorgänge, die sich bei der Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NaBH_4 abspielen. Bekanntlich ist NaBH_4 in flüssigem NH_3 ohne Zersetzung sehr gut löslich und, wie eingangs erwähnt, in besonderer Weise für die Reduktion der Hexacarbonyle der Chromgruppe zu zweikernigen Carbonylmetallaten geeignet⁶⁾. Analoge Versuche mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ergeben nun, daß NaBH_4 bei Raumtemperatur keine reduzierende Wirkung zeigt und daher auch keinerlei H_2 als Oxydationsprodukt nachgewiesen werden kann. Vielmehr spielen sich die unter A. beschriebenen Reaktionen zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und flüssigem NH_3 ab, die zu Verbindungen wechselnder Zusammensetzung führen, die zwischen den Grenzformeln $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$ liegen. Wie bereits erwähnt, hat man es auch beim Vorliegen völlig gleicher Reaktionsbedingungen nicht in der Hand, wie weit hier mehr CO-reichere oder CO-

ärmere Verbindungen anfallen. Ob nun unter CO-Entbindung $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ entsteht oder ob sich Verbindungen bilden, die sich mehr der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$ annähern, ist für die Umsetzung mit NaBH_4 , die erst bei 60° unter Rotfärbung der Lösung einsetzt, von grundsätzlicher Bedeutung.

Im ersteren Falle, in dem das Verhältnis $\text{Ni}:\text{CO} = 1:3$ beträgt, führt die Reaktion mit NaBH_4 zu Dihydrogen-hexacarbonyl-dinickolat $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot x\text{NH}_3$, also dem gleichen Reduktionsprodukt, das sich bei der Einwirkung von Natrium auf $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bildet³⁾:



Die Versuche werden in der Weise durchgeführt, daß $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und NaBH_4 in flüssigem NH_3 bei 60° 2–40 Tage erwärmt und die entstandenen Volumina an CO (aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$) und H_2 (aus NaBH_4) gemessen werden. Mit zunehmender Reaktionszeit werden die gefundenen CO-Mengen geringer, während die H_2 -Volumina ansteigen. Nach etwa 14tägiger Reaktionsdauer wird bei vielen Versuchen überhaupt kein CO mehr gefunden, da sich dieses offenbar quantitativ mit dem flüssigen NH_3 zu Formamid umsetzt. Da dieses im Ammonosystem als Säure fungiert, setzt es, wie besondere diesbezügliche Versuche ergeben haben, aus überschüssigem NaBH_4 langsam H_2 frei, so daß, im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen bei den Hexacarbonylen⁶⁾, aus den entstandenen H_2 -Volumina keine Rückschlüsse auf die Reduktionsäquivalente gezogen werden können. Der Beweis dafür, daß in manchen Fällen die Reaktion tatsächlich im Sinne der Gleichung (3) vor sich geht, läßt sich aber erbringen, wenn man das tiefrote Reaktionsprodukt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels Wasser zur Reaktion bringt. Wie bereits früher¹⁾ beschrieben, setzt sich $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot x\text{NH}_3$ mit Wasser nach der Gleichung:



um, wobei 46,8% des Gesamtnickels als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auftreten. Bei einem mit NaBH_4 erhaltenen tiefroten Reduktionsprodukt konnten bei der Umsetzung mit Wasser etwa 45% des Gesamtnickels als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nachgewiesen und in der zurückbleibenden tiefroten wäßrigen Lösung $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ bzw. $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^-$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{J}$ ausgefällt und identifiziert werden. Bei der Reduktion mit NaBH_4 war bei diesem Versuch also tatsächlich $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot 4 \text{NH}_3$ entstanden; die Primärreaktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3 hatte demgemäß weitestgehend zu $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ geführt.

Bei anderen Versuchen, bei denen die Reduktion mit NaBH_4 unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird, ergibt die anschließende Wasserzersetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts erheblich geringere

Werte für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (33,8%, 20,1%). Dies zeigt eindeutig, daß keine vollständige Reduktion zur Stufe des $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ mehr möglich ist, vielmehr teilweise $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ entsteht, weil die bei der Primärreaktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3 erhaltenen Produkte nicht mehr genügend CO enthalten, d. h. das Verhältnis $\text{Ni}:\text{CO}$ nicht mehr 1:3 ist. Hier handelt es sich um Versuche, bei denen die gemäß Tab. 1 bei der Primärreaktion entbundenen CO-Mengen zwischen 1 und 2 Mol CO liegen.

Nähern sich die entstandenen CO-Mengen mehr dem Wert von 2 Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$, so ist im wesentlichen nur noch die Bildung von $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ zu erwarten. Das stimmt mit Versuchsergebnissen überein, bei denen die Wasserzersetzung des mit NaBH_4 erhaltenen Reduktionsprodukts überhaupt kein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mehr ergibt und in der wäßrigen Lösung nur $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^-$ Ionen auftreten.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die Reduktion mit NaBH_4 infolge der wechselnden Zusammensetzung der bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NH_3 erhaltenen primären Reaktionsprodukte zu $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6 \cdot x\text{NH}_3$, zu vierkernigen Carbonylnickolaten bzw. zu Gemischen von beiden Verbindungen führt.

Beschreibung der Versuche

A. Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3

a) Bestimmung des freigesetzten und gebundenen CO

Um $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3 zur Reaktion zu bringen, wird in vier Einschlußrohre, die mit Schliften an einem Rechen verbunden sind, je etwa 15 ml NH_3 einkondensiert und nach dem Einfrieren etwa 0,3 ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eindestilliert. Eine genaue Bestimmung des eingesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erfolgt, wie später noch beschrieben wird, erst nach Beendigung der Versuche. Nach dem Abschmelzen der Einschlußrohre läßt man die Reaktion, die bei verschiedenen langen Reaktionszeiten und -temperaturen zwischen Raumtemperatur und 110° *) untersucht wird, ablaufen. Hierauf werden dieselben nach Einfrieren des flüssigen NH_3 an einer TÖPLERpumpe geöffnet, das entwickelte CO abgepumpt und gasanalytisch bestimmt. Da sich in den meisten Ansätzen noch wechselnde Mengen an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ befinden, die nach Beendigung der Reaktionszeit noch nicht mit dem flüssigem NH_3 reagiert haben, läßt man dieses kurz aufsieden, wobei das Carbonyl, das sonst die Ergebnisse verfälschen würde, mit dem NH_3 -Gas entweicht.

Bei einem Teil der Versuche wird das in der Substanz noch enthaltene CO durch Zugabe von überschüssigem Jod auf die erneut in NH_3 eingefrorene Substanz bestimmt¹⁾. Nach der Jodzugabe wird das Einschlußrohr nochmals abgeschmolzen, da erst bei Raumtemperatur eine rasche Oxydation unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$ und quantitativer Freisetzung des CO erfolgt, das, wie oben beschrieben, volumetrisch bestimmt wird. In diesen Fällen gestaltet sich die anschließende Nickelbestimmung sehr einfach, da sie nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unmittelbar aus wäßriger Lösung mit Dimethylglyoxim durchgeführt werden kann.

*) Der Versuch bei 110° muß im Autoklaven durchgeführt werden.

Bei den restlichen Versuchen, bei denen das im Reaktionsprodukt enthaltene CO nicht untersucht wurde, wird zur Nickelbestimmung an das geöffnete Einschlußrohr eine auf 200° erwärmte Zersetzungsspirale angeschlossen und dann das NH₃ langsam zum Absieden gebracht. Gegen Ende dieses Vorgangs zersetzt sich das Reaktionsprodukt gemäß Gl. (1) unter Bildung von Ni(CO)₄, das als metallisches Nickel in der heißen Spirale abgeschieden und anschließend bestimmt wird. Der im Einschlußrohr verbleibende braune Rückstand wird mit Brom aufoxydiert und ebenfalls eine Nickelanalyse durchgeführt. Aus den beiden Nickelanalysen läßt sich somit die genaue Ni(CO)₄-Menge feststellen, die mit NH₃ bei dem Versuch reagiert hat und die zu dem hierbei entbundenen CO-Volumen in Beziehung zu setzen ist.

In Tab. 2 (Einzelangaben zu Tab. 1) sind die Ergebnisse mehrerer derartiger Versuche, geordnet nach steigender Reaktionstemperatur und -zeit, zusammengestellt.

Tabelle 2
Kohlenoxydbilanz bei der Umsetzung von Ni(CO)₄ mit flüssigem NH₃

Vers.	Reaktionsdauer und -temperatur	Ni(CO) ₄ in mMol bzw. Ni, in mg-Atom	Entbundenenes CO		CO im Reaktions- produkt	
			CO gef. in mMol	entspr. Mol CO/ Mol Ni(CO) ₄	CO gef. in mMol	entspr. Mol CO/ g-Atom Ni
1	2d 20°	1,087	2,263	2,09	—	—
2	4d 20°	1,852	3,313	1,79	—	—
3	4d 20°	0,653	1,498	2,29	—	—
4	4d 20°	0,776	1,203	1,55	—	—
5	7d 20°	1,577	1,782	1,13	4,230	2,67
6	14d 20°	1,567	1,602	1,01	4,567	2,90
7	2d 40°	1,058	2,298	2,17	—	—
8	1d 60°	2,034	1,934	0,95	6,105	3,00
9	4d 60°	1,362	2,021	1,49	—	—
10	5d 60°	1,444	1,827	1,27	—	—
11	6d 20—60°	1,815	2,048	1,13	5,199	2,87
12	6d 20—60°	2,027	2,278	1,12	5,444	2,69
13	5d 110°	1,191	1,250	1,05	3,633	3,05

Bei den Versuchen 11 und 12 wird die bei 20° abgelaufene Reaktion nach 2 Tagen abgebrochen, das entbundene CO abgepumpt und dann die Reaktion weitere 2 Tage bei der gleichen Temperatur fortgesetzt. Hierbei kann keine CO-Entwicklung mehr festgestellt werden, auch dann nicht, wenn man anschließend noch weitere 2 Tage auf 60° erwärmt.

b) Gemeinsame Bestimmung des entbundenen CO und des CO- und NH₃-Gehalts der Substanz

Um die Menge des bei der Reaktion entbundenen CO und den CO- und NH₃-Gehalt des gebildeten Reaktionsproduktes in Beziehung setzen zu können, müssen bei einem Ansatz alle diese Werte bestimmt werden. Zu diesem Zweck verwendet man ein Reaktions-

gefäß (Abb. 1), das aus 2 miteinander verschmolzenen Einschlußrohren besteht. Nach dem Einkondensieren des NH_3 und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ läßt man die Reaktion in Rohr 1 bei 20° über 3 Tage

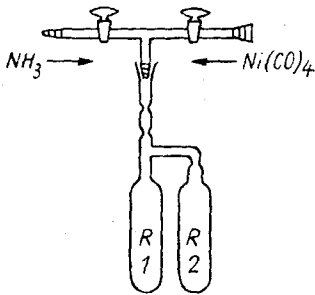


Abb. 1

hinweg ablaufen. Dann wird die Lösung gleichmäßig auf beide Röhre verteilt und nach dem Einfrieren des Inhalts das entbundene CO analysiert. Nun werden die beiden Röhre durch Abschmelzen getrennt und in Rohr 1 das in der Substanz enthaltene CO mit Jod freigesetzt und in Rohr 2 der NH_3 -Gehalt bestimmt. Anschließend wird in beiden Röhren eine getrennte Nickelbestimmung durchgeführt, wodurch sich sowohl das Verhältnis $\text{Ni}:\text{CO}$ (gebunden) (Rohr 1) wie auch das Verhältnis $\text{Ni}:\text{NH}_3$ (Rohr 2) bestimmen läßt. Die beiden Nickelanalysen (Rohr 1 + 2) zusammen mit den anfänglich abgepumpten CO-Mengen ergeben das Verhältnis von Nickel zu entbundenem CO.

Verhältnis $\text{Ni}:\text{CO}_{\text{gebunden}}$

In der Substanz enthaltene CO (mMol)	2,06
Ni, gef. (mg-Atom)	0,764
entspr. Mol CO/g-Atom Ni	2,64

Verhältnis $\text{Ni}:\text{NH}_3_{\text{gebunden}}$

In der Substanz enthaltene NH_3 (mMol)	1,03
Ni, gef. (mg-Atom)	0,813
entspr. Mol NH_3 /g-Atom Ni	1,27

Verhältnis $\text{Ni}:\text{CO}_{\text{entbunden}}$

Bei der Reaktion zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und NH_3 entbundenen CO (mMol)	1,78
Gesamtnickel (Rohr 1 + 2) (mg-Atom)	1,577
entspr. Mol CO/g-Atom Ni	1,13

Das Ergebnis entspricht der formalen Summenformel $\text{Ni}(\text{CO})_{2,64}(\text{NH}_3)_{1,27}$, in der sich CO- und NH_3 -Gehalt auf 3,91 ergänzen.

Zur NH_3 -Bestimmung sei noch erwähnt, daß hierzu das flüssige NH_3 im Vakuum bei -60° vorsichtig abgezogen und anschließend noch mehrere Stunden bei der gleichen Temperatur getrocknet wird. Dadurch ist es möglich, das Lösungsmittel ohne Zersetzung der Substanz quantitativ zu entfernen. Anschließend wird durch Zugabe von Natronlauge zu Rohr 2 und Erwärmen das zu bestimmende NH_3 freigesetzt und in vorgelegte $n/10$ HCl eingeleitet.

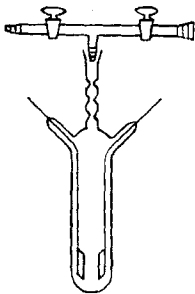


Abb. 2

c) Leitfähigkeitsmessungen

Da die Zersetzlichkeit der Substanz eine Überführung in ein Leitfähigkeitsgefäß unmöglich macht, wird die Änderung der Leitfähigkeit während der Reaktion zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und NH_3 in einem mit Pt-Elektroden versehenen Einschlußrohr, das mit 3 Abschmelzstellen versehen ist, verfolgt. Hierzu wird in das nebenstehend abgebildete Gefäß (Abb. 2) zweimal über Natrium getrocknetes NH_3 einkondensiert, abgeschmolzen und dessen Leitfähigkeiten bei -78 und bei $+23^\circ$ bestimmt (Tab. 3, Spalte 1). Dann wird nach Einfrieren des NH_3 das Reaktionsgefäß geöffnet und über P_2O_5 getrocknetes, dreimal destilliertes $\text{Ni}(\text{CO})_4$ einkondensiert und erneut abgeschmolzen. Nach dem Auftauen

des Lösungsmittels wird wieder bei -78° die Leitfähigkeit der noch farblosen Reaktionslösung bestimmt (Tab. 3, Spalte 2), bei einer Temperatur also, bei der das fest vorliegende $\text{Ni}(\text{CO})_4$ noch nicht mit NH_3 reagiert. Nun läßt man bei Raumtemperatur stehen und mißt noch zweimal bei -78 und bei $+23^\circ$ die Leitfähigkeiten der inzwischen gelben Reaktionslösung (Tab. 3, Spalte 3 und 4), bis nach 2 Tagen die Reaktion zum Abschluß gekommen ist.

Tabelle 3
Spezifische Leitfähigkeiten ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
(Verdünnung: 17,161/g-Atom Ni)

	Reines Lösungsmittel NH_3	Nach Einkondensieren des $\text{Ni}(\text{CO})_4$	Nach 1tägiger Reaktion	Nach 2tägiger Reaktion
-78°	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$
$+23^\circ$	$6,89 \cdot 10^{-5}$	—	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$7,12 \cdot 10^{-4}$

d) Thermische Zersetzung

Das bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und flüssigem NH_3 gebildete Reaktionsprodukt ist nach dem Abdampfen des flüssigen NH_3 nur unterhalb -60° stabil. Bei Temperaturerhöhung bis auf -40° bildet sich unter $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Abspaltung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$ $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$.

Charakterisierung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$ $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$:

Die Verbindung ist bei 20° wenig stabil und zersetzt sich unter NH_3 - und Nickelabscheidung.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$ $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ (613,5) ber.: Ni 47,8; N 9,1; C 17,6;
gef.: Ni 48,1; N 9,1; C 17,2.

Das Anion $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ läßt sich durch sein IR-Spektrum eindeutig charakterisieren. In einem besonderen Versuch wird das Verhältnis von kationischem zu anionischem Nickel bestimmt. Zu diesem Zweck versetzt man die Verbindung, die in Aceton mit roter Farbe löslich ist, mit einer wäßrig-essigsäuren Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$, wobei rotes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ ausfällt, das IR-spektroskopisch identifiziert wird¹⁾. Nach der Zersetzung mit Brom ergibt die Nickelanalyse 21,94 mg, entsprechend 79,8% des Gesamt-Nickels (theor. 80%). Aus dem nach dem Abfiltrieren des $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]$ erhaltenen grünen Filtrat wird das kationische Nickel bestimmt: 5,55 mg, entsprechend 20,3% des Gesamt-Nickels (theor. 20%). Die Leitfähigkeitsmessung in flüssigem NH_3 , in dem die Verbindung mit roter Farbe löslich ist, ergibt unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels:

$\kappa_{-78^\circ} = 2,51 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $V = 95,11/\text{Mol}$; $\mu_{-78^\circ} = 238,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

In 2 besonderen Versuchen wird die thermische Zersetzung des bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3 gebildeten Reaktionsprodukts nach Messung des hierbei entbundenen CO quantitativ verfolgt, wobei die Anteile an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$ durch Nickelanalysen ins Verhältnis gesetzt werden.

Tabelle 4

Entbundenen CO		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$ $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	
CO in mMol	entspr. Mol CO/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$	Ni, in mg-Atomen	Ni, in mg-Atomen	entspr. % $\text{Ni}(\text{CO})_4$ am Gesamtnickel
1,526	0,93	0,842	0,802	48,7%
1,827	1,27	1,107	0,304	21,6%

B. Reduktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NaBH_4 in flüssigem NH_3

Die Reaktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NaBH_4 in flüssigem NH_3 wird wieder in Einschlußrohren durchgeführt. Dazu werden je Ansatz 2 mMol NaBH_4 (76,5 mg) eingewogen und sodann im Vakuum durch Kühlung mit flüssiger Luft über Natrium getrocknetes NH_3 und 2 mMol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (0,23 ml bei -23°) eindestilliert und nach dem Abschmelzen auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten ist. Diese beruht auf der unter A. beschriebenen Umsetzung des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit flüssigem NH_3 , bei der wiederum CO-Mengen zwischen 1 und 2 Mol/Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auftreten. H_2 wird hierbei nicht gefunden, weil die Reduktionswirkung des NaBH_4 erst bei 60° einsetzt. Erwärmt man gleich auf 60° , ohne das CO vorher abzupumpen, so nehmen, wie Tab. 5 zeigt, mit zunehmender Reaktionsdauer die CO-Volumina ab, die H_2 -Volumina dagegen zu.

Tabelle 5

Reaktionsdauer	Ni, gef. in mg-Atom	CO-Analysen		H ₂ -Analysen	
		CO, in mMol	Mol CO/ Mol Ni(CO) ₄	H ₂ in mMol	Mole H ₂ / g-Atom Ni
2d	1,73	1,56	0,90	2,75	1,60
8d	1,65	0,94	0,56	4,35	2,63
14d	1,13	0,56	0,49	3,12	2,77
14d	1,19	—	—	3,83	3,22
40d	1,88	—	—	6,67	3,53

Umsetzung der Reduktionsprodukte mit Wasser

Wie im allgemeinen Teil näher dargelegt, führt die Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NaBH_4 in flüssigem NH_3 bei 60° zu wechselnd zusammengesetzten Reduktionsprodukten, wobei $\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_6$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ bzw. Gemische aus beiden entstehen können. Die bei der Umsetzung mit Wasser freigesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Anteile ermöglichen ihre Identifizierung. Die Ergebnisse von 5 Versuchen, die in der früher beschriebenen Weise¹⁾ vorgenommen wurden, sind aus Tab. 6 ersichtlich.

Tabelle 6

Versuch	Ni, gef. als $\text{Ni}(\text{CO})_4$	Anteil am Gesamt-Nickel in %	Ni, gef. als $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^-$	Anteil am Gesamt-Nickel in %
1	0,94	44,8%	1,16	56,2%
2	0,33	33,8%	0,65	66,2%
3	0,197	20,1%	0,78	79,9%
4	nicht best.	etwa 1%	0,94	etwa 99%
5	—	—	2,00	100%

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir verbindlichst für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1961.