

Über Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe des Chrms, Molybdäns und Wolframs

Von E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL

Mit 8 Abbildungen

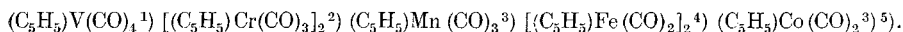
Professor Walter Hieber zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

In Bestätigung des Bildungsgesetzes der Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonyle gelang die Darstellung von leicht flüchtigem, diamagnetischem, gelbem $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$. Homologes $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ und $(C_5H_5)W(CO)_3H$ schließen sich ihm an. Alle drei Hydride sind schwache, in wässrigen Alkalien lösliche Säuren, diejenigen des Cr und Mo neigen zur H-Abspaltung unter Dimerisierung der verbleibenden Radikale. $(C_5H_5)W(CO)_3H$ läßt sich mit Diazomethan zu stabilem, leicht flüchtigem, orangem $(C_5H_5)W(CO)_3CH_3$ umsetzen.

Untersuchungen über das System der Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonyle in der ersten Übergangsmetallreihe hatten uns in letzter Zeit zu dem Schluß geführt, daß für diese Komplexe ein einfaches Bildungsgesetz vorliegt: Übergangselemente ungerader Ordnungszahl liefern solche einfachen Typs der allgemeinen Formel $(C_5H_5)Me(CO)_x$, während geradzahlige Dimere der Zusammensetzung $[(C_5H_5)Me(CO)_x]_2$ bilden. Die jeweilige Zahl „x“ der CO-Liganden ergibt sich hierbei aus der bis zur Erreichung der Kryptonkonfiguration noch erforderlichen Anzahl an einsamen C-Elektronenpaaren, wenn der aromatisierte, primär anionische Fünfring mit der Gesamtheit seiner 6π -Elektronen in das zentrale Metall als einbezogen angenommen wird. Im Fall der dimeren Verbindungen ist zusätzlich noch eine Metall-Metall-bindung einzurechnen. Die Möglichkeit von Brücken-CO mit Ketostruktur ist hier gegeben.

Diesen Verhältnissen entspricht die Komplexreihe



¹⁾ E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforschg. **9b**, 500 (1954).

²⁾ E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforschg. **10b**, 140 (1955).

³⁾ E. O. FISCHER u. R. JIRA, Z. Naturforschg. **9b**, 618 (1954).

⁴⁾ P. L. PAUSON, persönl. Mitteil. sowie eigene Untersuchungen mit R. BÖTTCHER.

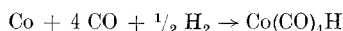
⁵⁾ E. O. FISCHER u. R. JIRA, Z. Naturforschg. **10 b**, 355 (1955).

Die Aufklärung der zunächst irrtümlich als Verbindungen der Zusammensetzung $(C_5H_5)Cr(CO)_5Cr(C_5H_5)$ ⁶⁾ und $(C_5H_5)Fe(CO)_5Fe(C_5H_5)$ ⁶⁾ beschriebenen Komplexe des Chroms und Eisens als dimere Typen obiger Formel hatte uns in diesem Zusammenhang nun bald auch dazu geführt, Untersuchungen über ihre Aufspaltbarkeit in die zu vermutenden, zugrunde liegende monomeren Radikale $(C_5H_5)Cr(CO)_3$ und $(C_5H_5)Fe(CO)_2$ zu beginnen. Ihre Absättigung mit geeigneten anderen Atomen und Atomgruppen erschien als möglich; vor allem Wasserstoff versprach hierfür eine gewisse Eignung und ließ zudem auch leicht flüchtige und damit bevorzugt gut isolierbare Verbindungen erwarten.

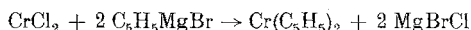
Die Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

1. Darstellung

Die Versuche zur Darstellung solcher Hydride wurden mit Chrom begonnen. Der Weg über eine unmittelbare Druckbehandlung des von uns vor zwei Jahren erstmals durch thermischen Abbau von $[Cr(NH_3)_6](C_5H_5)_3$ erhaltenen Di-cyclopentadienyl-chroms $Cr(C_5H_5)_2$ ⁷⁾ mit Kohlenoxyd und Wasserstoff erschien hier als besonders aussichtsreich. Schon früher war von HIEBER gezeigt worden, daß z. B. im Sinne der Reaktion



bei 200° und H_2 -Drucken von 50 Atm. sowie CO-Drucken von 200 Atm. unmittelbar aus Kobaltmetall $Co(CO)_4H$ erhalten werden kann⁸⁾. So schien es verlockend, das inzwischen durch Ausarbeitung einer präparativ einfachen und ergiebigen Vorschrift nach



bequem erhältliche $Cr(C_5H_5)_2$ ¹⁾ einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen. Das eigentlich das Metall in die Reaktion einführende wasserfreie Chrom(III)-chlorid wird bei dem Verfahren durch überschüssiges GRIGNARD-Reagens primär reduziert.

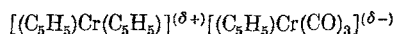
Es lagen bei $Cr(C_5H_5)_2$ zudem auch bereits wertvolle eigene Erfahrungen über sein Verhalten gegenüber CO unter Druck vor. Versuche hatten ergeben, daß bei 100 Atm. CO-Druck und Temperaturen von

⁶⁾ F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Z. Naturforschg. **9b**, 453 (1954).

⁷⁾ E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforschg. **8b**, 444 (1953); vgl. hierzu auch Anm. ⁹⁾.

⁸⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 261 (1939).

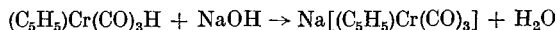
100°—110° zunächst hauptsächlich schwarzbraunes $(C_5H_5)_3Cr_2(CO)_3^2$ entsteht, dem eine salzartige Struktur, wohl im Sinne von



zukommt. Es bildet sich durch Reaktion von noch unverändertem $Cr(C_5H_5)_2$ mit $(C_5H_5)Cr(CO)_3$ -Radikalen, welche durch Abspaltung eines Ringes und dessen Substitution mit 3 CO-Molekeln entstehen. Mit Erhöhung der Temperatur auf 150—170° wächst die Konzentration der Radikale rasch an und sie dimerisieren vornehmlich zu blaugrünem $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$. Steigert man schließlich die Bedingungen bis auf 250°, so entsteht unter CO-Substitution auch der restlichen C_5H_5 -Ringe in unmittelbarer trockener Hochdruckreaktion $Cr(CO)_6^2$). Demgemäß war es auch von diesen Erfahrungen her wohl denkbar, daß bei mittleren Temperaturbereichen die dort gegebenen radikalartigen $(C_5H_5)Cr(CO)_3$ -Reste bei gleichzeitiger Anwesenheit von H_2 unmittelbar zu $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ reagieren könnten.

Bei zahlreichen Versuchen in dieser Richtung, welche zunächst bei Temperaturen oberhalb 120° durchgeführt wurden, ließ sich jedoch jedesmal nur die Bildung von $Cr(CO)_6$ feststellen. Erst als schließlich die Reaktionstemperatur bis auf 75° ermäßigt wurde, konnte in guter Ausbeute ein äußerst leicht flüchtiges, goldgelbes Kristallisat erhalten werden. Es erwies sich als außerordentlich oxydationsempfindlich. Auf Grund seiner Sublimierbarkeit bei niederen Temperaturen von nicht über 40°—45° im Hochvakuum ließ es sich von dem teilweise durch Zersetzung wieder mit entstehenden, schwerer flüchtigen Dimeren abtrennen und schließlich rein isolieren. Eine Analyse stellte es als den gesuchten Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoff des Chroms $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ sicher.

Es war besonders überraschend, daß sich das Hydrid bei näherer Untersuchung als Säure erwies. Während es selbst in H_2O nahezu unlöslich ist, läßt es sich in wässrigen Alkalien z. B. Natronlauge rasch gemäß

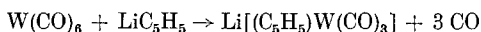
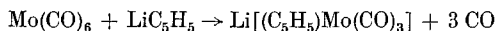


zu einem kurzzeitig luftbeständigen, gelben $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$ -Anion lösen. Einfaches Ansäuern führt wieder zur Ausfällung, so daß damit auch sofort eine sehr wirksame Reinigungsmethode zur Abtrennung von organischen, durch die Druckreaktion gegebenen Verunreinigungen zur Verfügung stand.

Die Erkenntnis der salzbildenden Eigenschaft des Hydrids des Chroms eröffnete zugleich auch Möglichkeiten zur Darstellung der ebenfalls als existenzfähig anzunehmenden entsprechenden Verbindungen

des Molybdäns und Wolframs. Für diese kam ein Reaktionsweg, wie er bei Chrom zum Erfolg geführt hatte, von vornherein nicht in Frage, da bisher die ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyle $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ noch nicht erhalten werden konnten.

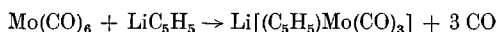
Es erschien jedoch denkbar, daß die entsprechend dem Verhalten des Chroms zu erwartenden komplexen Anionen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]^-$ aus den Hexacarbonylen zugänglich sein könnten, wenn es gelang, durch Umsetzung der letzteren mit homogen gelösten Alkalisalzen des Cyclopentadiens nach



eine Substitution des Kohlenoxyds durch den typische Donatoreigenschaften aufweisenden Cyclopentadienylring zu erzwingen. Ein Ansäuern mußte dann unmittelbar die freien Hydride, wenn immer sie die erforderliche Stabilität überhaupt aufwiesen, zugänglich machen. Ein direkter Umsatz der Carbonyle mit freiem Cyclopentadien kam demgegenüber nicht in Frage, da hier schon früher festgestellt worden war, daß bei den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen rote, schwer flüchtige Produkte entstehen, denen die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ⁹⁾ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_6\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ⁹⁾ zugeschrieben wurde. Dies ließ darauf schließen, daß die freien Hydride unter den scharfen Bedingungen nicht existenzfähig sein würden.

Für die Umsetzung wurde peinlichst getrocknetes N-Dimethylformamid als Lösungsmittel gewählt. Es stellt nach früheren Erfahrungen ein brauchbares protoneninaktives, stark polares Solvens für die außerordentlich hydrolysenempfindlichen Alkalisalze des Cyclopentadiens dar. Zudem erlaubt es Umsetzungen auch bei höheren Temperaturen bis zu 150°, während das gleichfalls als Lösungsmittel hervorragend geeignete Tetrahydrofuran diese durch seinen niedrigen Siedepunkt auf 64° beschränkt.

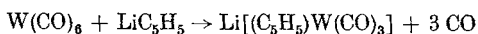
Bereits der erste Versuch zeigte, daß $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit LiC_5H_5 in Dimethylformamid bei 70°–75° in Reaktion trat. Es entwickelte sich rasch CO, das zuvor noch teilweise heterogen vorliegende Hexacarbonyl in Lösung und diese nahm einen braunroten Farbton an. Offensichtlich war die erwartete Reaktion nach



eingetreten. Sie läßt sich, wie spätere Versuche ergaben, auch in Dioxan noch durchführen.

⁹⁾ G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 (1954).

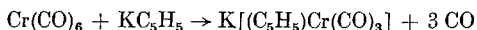
$W(CO)_6$ zeigte unter denselben Bedingungen noch keinerlei Veränderung. Die Temperatur mußte hier bis auf 110° gesteigert werden, bevor gleichfalls CO-Entbindung und damit Reaktion nach



eintrat.

Die die gebildeten komplexen Alkalisalze gelöst enthaltenden Reaktionsmedien wurden unter schonenden Bedingungen im Vakuum abgezogen und der verbleibende unansehnliche bräunliche Rückstand jeweils unter peinlichstem Luftausschluß in N_2 -Wasser aufgenommen. Nach dem Absaugen von wenig ungelöst Verbleibendem gaben die klaren Filtrate beim Ansäuern sofort gelblich graue Fällungen. Diese ließen sich nach dem Trocknen bereits bei Temperaturen von 40° – 50° sublimieren. Die dabei erhaltenen hellgelben Kristalle wiesen bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung der Hydride, $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ und $(C_5H_5)W(CO)_3H$, auf.

Die Einfachheit des Verfahrens führte dann dazu, dasselbe auch für die Darstellung des Hydrids des Chroms anzuwenden. Ganz entsprechend den vorigen Reaktionen, jedoch diesmal zur Abwechslung mit Cyclopentadien-kalium, ließ sich auch hier bei Temperaturen von 100° – 130° die Substitution des $Cr(CO)_6$ gemäß



einleiten und durch langsames Steigern der Temperatur bis nahezu zum Siedepunkt vervollständigen. Die analog durchgeführte Aufarbeitung machte dann $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ zu einer nun auch auf diesem Weg leicht zugänglichen Verbindung. Das Verfahren erlaubt für alle drei Hydride Ausbeuten von bis zu 60 %, so daß ihre eingehendere Untersuchung wie auch der Einsatz in geplante weitere Reaktionen keinen Schwierigkeiten mehr begegnet.

2. Eigenschaften

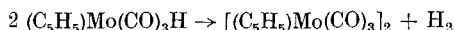
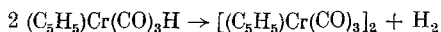
Alle drei Hydride sind leicht flüchtige, oxydationsempfindliche Verbindungen. Die Farbe hellt sich von goldgelb bei Chrom über hellgelb bei Molybdän nach nur mehr ganz schwach gelb bei Wolfram im Gang der Homologen stetig auf. Demgegenüber zeigen die Schmelzpunkte ein ausgeprägtes Minimum im Falle der Molybdänverbindung:

$(C_5H_5)Cr(CO)_3H$	$(C_5H_5)Mo(CO)_3H$	$(C_5H_5)W(CO)_3H$
Fp. mit Zers. 57° – 58°	Fp. mit Zers. 50° – 52°	Smp. 66° – 67°

Die thermische Stabilität weist ein Maximum auf bei Wolfram. Während $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ und noch stärker $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ bereits

unterhalb ihrer Schmelzpunkte, an welchen sie nur mehr ganz kurz als äußerst rasch unter Blaugrün- bzw. Dunkelrotfärbung sich weiterverändernde Schmelzen vorliegen, zum langsamen Zerfall unter H_2 -Entwicklung neigen, bildet $(C_5H_5)W(CO)_3H$ selbst noch weit oberhalb seines Erstarrungspunktes eine hellgelbe, beständige Flüssigkeit.

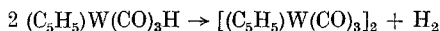
Eine Untersuchung der Zerfallsprodukte von $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ und $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ ergab, daß hier offensichtlich nach



aus den Hydriden unmittelbar die Dimeren der zugrunde liegenden Radikale entstehen. Auch im Falle des Molybdäns führt eine Metallanalyse zu einem solchen Schluß, so daß damit zugleich auch, ebenso wie im Falle des Chroms und Eisens, zu folgern sein dürfte, daß ein Komplex der Zusammensetzung $(C_5H_5)Mo(CO)_5Mo(C_5H_5)^9$, wie er bei einer anderen Reaktion als Endprodukt zuerst formuliert worden war, wohl kaum existiert.

Die H_2 -Abspaltung stellt im übrigen im bereits durchuntersuchten Falle des Chroms einen reversiblen Vorgang dar. Es ließ sich in Druckversuchen zeigen, daß das blaugrüne $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ mit H_2 bei Drucken von 150 Atm. und 70° wieder zum gelben Hydrid reagiert. Damit dürfte in dieser Verbindung möglicherweise ein vorzüglicher Hydrierkatalysator gegeben sein, bei welchem vielleicht auch das komplexe CO mit in Reaktion zu treten vermag. Analoge Versuche mit Molybdän erwiesen den wesentlich stabileren Charakter von dessen rotem Dimeren. Man könnte hier annehmen, daß die Metall-Metallbindung wesentlich fester ist. Es ist jedoch auch denkbar, daß etwa strukturelle Unterschiede in der Art der Bindungsbetätigung der CO-Liganden gegeben sind. So könnten diese möglicherweise bei Cr jeweils nur koordinativ kovalent an ein Metallatom gebunden vorliegen, während bei Mo und W Brücken-CO mit Ketostruktur vielleicht die Ursache der erheblichen Verfestigung der Gesamtmolekel ist. Ultrarotspektren sollen hier weiteren Aufschluß geben.

Im Falle des Wolframs schließlich zeigt bereits das freie Hydrid eine ganz erhebliche Stabilitätssteigerung. Hier konnte unter Luftabschluß bisher selbst bei Temperatursteigerung bis auf 180° keinerlei H_2 -Abspaltung, welche sich in Rotfärbung entsprechend dem Vorgang

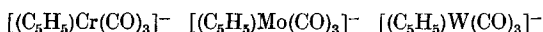


anzeigen müßte, beobachtet werden. Das Hydrid ist jedoch in ganz charakteristischem Maße lichtempfindlich. Läßt man im Hochvakuum

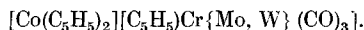
oder auch unter N_2 die Verbindung längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, so zeigt sie nach einigen Stunden langsame Rotfärbung, die wohl dem obigen, durch Temperatursteigerung nicht ohne weiteres erreichbaren Vorgang zuzuschreiben sein dürfte. Eine graduell wesentlich abgeminderte Lichtempfindlichkeit scheint im übrigen auch bei den beiden anderen Hydriden vorzuliegen. Eingehendere Untersuchungen sind hierüber im Gange.

Die Oxydationsneigung nimmt bei $(C_5H_5)W(CO)_3H$ gegenüber Cr und Mo erheblich ab. Es zeigt selbst an offener Luft für kurze Zeit leidliche Beständigkeit, während bei den Hydriden dieser Metalle sofortige Oxydation, bei Chrom gelegentlich sogar Entflammung eintritt.

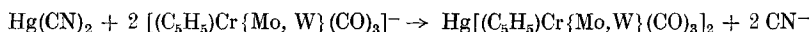
Allen drei Verbindungen ist eine schon bei ihrer Darstellung benutzte schwache Säurenatur des Wasserstoffs eigen. Sie zeigt sich in der augenblicklichen Salzbildung der sonst nur in organischen Solventien vorzüglich löslichen freien Hydride mit wässrigen Alkalien. Die hierbei gebildeten gelben komplexen Anionen



sind charakteristischen Fällungsreaktionen zugänglich. So fallen etwa mit dem sehr beständigen $[Co(C_5H_5)_2]^+$ -kation jeweils schwer lösliche braune Niederschläge von



Mit $Hg(CN)_2$ lassen sich nach



hellgelbe, völlig stabile, in organischen Medien, insbesondere Aceton, vorzüglich lösliche Komplexe ausfallen, in welchen wohl zentrales Hg in sechsfacher Koordinierung mit CO-Liganden und gestreckte $Cr(Mo, W)-Hg-Cr(Mo, W)$ -bindungen anzunehmen sein dürften.

Alle drei Anionen fallen bereits beim Ansäuern mit 2 n-Essigsäure wieder aus, so daß die Säurestärke der Hydride $K^s < 10^{-5}$ sein sollte.

3. Molekelgestalt und Bindungsverhältnisse

Die Darstellung der Hydride wirft die Frage auf, welche räumliche Lage der Wasserstoff in den Molekel einnimmt und wie er gebunden ist. Sie erscheint als besonders reizvoll, wenn man an das viel diskutierte Problem des gleichfalls ein saures H-Atom enthaltenden Kobaltcarbonyl-wasserstoffes $Co(CO)_4H$ denkt, der von HIEBER entdeckt wurde¹⁰⁾. An

¹⁰⁾ W. HIEBER, F. MÜHLBAUER u. E. A. EHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1090 (1932); W. HIEBER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 158 (1934).

diese Verbindung erinnert auch die seltsam ähnelnde Tendenz zur H-Abspaltung.

Man könnte daran denken, daß der Wasserstoff in den neu dargestellten Hydriden in der Mulde des Fünfringes sitzt oder seitlich zwischen dem Ring und den drei entgegengesetzt zu diesem trigonal pyramidal

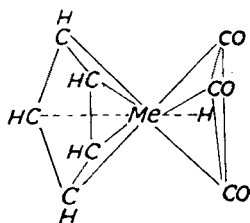


Abb. 1.

Strukturvorschlag
für $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ u.
 $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$

herausragenden CO-Liganden. Näher liegt uns jedoch die Hypothese, den Wasserstoff im Kegel inmitten derselben, möglicherweise mit einer direkten Bindung am Metall, anzunehmen. Damit erscheint uns die vor allem bei Cr und Mo so ausgeprägte Tendenz zur Wasserstoffabspaltung, die die Labilität der Bindung aufzeigt, am ehesten erklärlich. Eine demgegenüber gleichfalls noch als Möglichkeit zu diskutierende Bindung an Kohlenoxydsauerstoff möchten wir hingegen eher für das sehr stabile Hydrid des Wolframs vermuten. Die Abb. 1 zeigt anschaulich im

Sinne einer Hypothese unsere Vorstellung der Molekelgestalt für Co und Mo. Kommende Untersuchungen sollen der Klärung gelten.

Magnetische Untersuchungen ergaben für alle drei Hydride Diamagnetismus. Es wurden die folgenden molaren Suszeptibilitäten gefunden¹¹⁾.

$$(C_5H_5)Cr(CO)_3H: \chi_{Mol}^{292 \text{ } ^\circ K} = -150 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}; \chi_{Mol}^{90 \text{ } ^\circ K} = -103 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$(C_5H_5)Mo(CO)_3H: \chi_{Mol}^{292 \text{ } ^\circ K} = -130 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}; \chi_{Mol}^{90 \text{ } ^\circ K} = -123 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$(C_5H_5)W(CO)_3H: \chi_{Mol}^{291 \text{ } ^\circ K} = -143 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}; \chi_{Mol}^{90 \text{ } ^\circ K} = -171 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

Legt man, wie dies seit Beginn der eigenen Arbeiten über Cyclopentadienverbindungen von uns postuliert wird, allen Verbindungen desselben mit Übergangselementen eine Durchdringungskomplexstruktur¹²⁾ zugrunde, nach welcher die aromatisierten C_5H_5 -Anionen mit jeweils drei Elektronenpaaren koordinative Kovalenzen ausbilden, so ergibt sich für den Diamagnetismus eine zwanglose Erklärung im Sinne des Vorliegens edelgaskonfigurierter Komplexe. Die folgende Abb. 2 gibt anschaulich unsere Auffassung wieder.

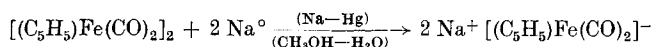
¹¹⁾ Für die Durchführung der Messungen sind wir Herrn Dipl.-Phys. H. LEIPFINGER, Physik. Inst. der T. H. München, zu besonderem Dank verpflichtet.

¹²⁾ E. O. FISCHER u. W. PFAB, Z. Naturforsch. **7b**, 377 (1952); E. RUCH u. E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. **7b**, 676 (1952); E. RUCH, S.-B. Akad. Wiss. (1954), Sonderdruck Nr. 20.

Es resultieren ihr zufolge 6 trigonal antiprismatisch gerichtete, angenähert oktaedrische koordinative Kovalenzen, während eine 7. normal homöopolare Bindung, zu welcher beide Atome je ein Elektron beitragen, den Wasserstoff an das Metall bzw. einen CO-Sauerstoff binden dürfte.

Die Überlegenheit der Deutung als Durchdringungskomplex zeigt sich unseres Erachtens unmittelbar, wenn man die von anderer Seite für die Bindung zwischen Cyclopentadienyl und Übergangsmetall vorgeschlagene einfache d_{π} - p_{π} -Bindung¹³⁾ für die Hydride im Besetzungsschema der zentralen Metalle einsetzt. Hier würden jeweils 32, 50 und 82 als Gesamtelektronenzahlen resultieren. Sie sind in der gesamten sonstigen Chemie dieser Metalle ohne reale Bedeutung und hätten zudem erst den Diamagnetismus zu erklären. Auch die saure Natur der Wasserstoffe, die durch die Anionisierungstendenz der eigentlich den Hydriden zugrunde liegenden Radikale begründet ist, da diese dann unmittelbar Edelgaskonfiguration erreichen, erscheint bei einer solchen Auffassung schwer deutbar.

Es ist im übrigen anzunehmen, daß auch von anderen Dimeren, vor allem von $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$, gleichfalls noch Hydride oder zumindest entsprechende Anionen zugänglich sein werden. So läßt sich nach unseren Ergebnissen dieses nach



zu einem wiederum gelben, diesmal jedoch außerordentlich oxydationsempfindlichen $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$ -Anion reduktiv spalten, welches mit $Hg(CN)_2$ als schwerlösliches gelbes $Hg[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ¹⁴⁾ ausgefällt werden kann. Auch mit Nickel scheint ein rotes komplexes Cyclopentadienyl-carbonyl-anion durch Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit LiC_5H_5 in Di-

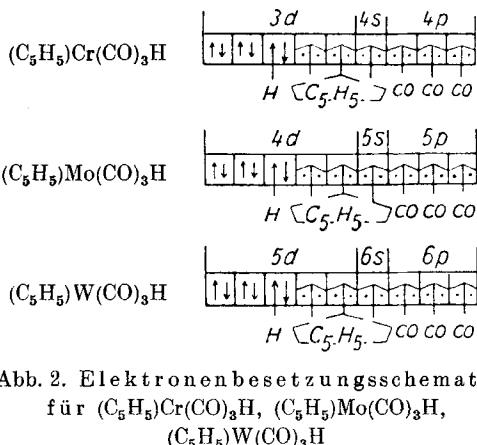


Abb. 2. Elektronenbesetzungsschemata für $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$, $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$, $(C_5H_5)W(CO)_3H$

¹³⁾ J. D. DUNITZ u. L. E. ORGEL, Nature **171**, 121 (1953); W. MOFFIT, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3386 (1954); F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Z. Naturforsch. **9b**, 453 (1954).

¹⁴⁾ Noch unveröffentlichte Untersuchungen mit R. BÖTTCHER.

methylformamid erhältlich zu sein. Soweit die Verhältnisse bereits zu überblicken sind, nimmt die Labilität und vor allem auch die Oxydationsempfindlichkeit in all diesen Fällen jedoch bereits außerordentlich zu.

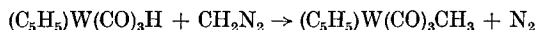
4. Methylierung

Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-methyl

Die Frage nach der Bindung und räumlichen Lagerung des Wasserstoffes in den neu erhaltenen Verbindungen ließ zugleich, besonders auch in Hinsicht auf das noch offenstehende Problem der Veresterungsmöglichkeit des Kobaltcarbonylwasserstoffs, Versuche zur Darstellung derartiger Derivate bei den neuen Cyclopentadienyl-carbonyl-hydriden als aufschlußreich erscheinen¹⁵⁾.

Die erheblich gegenüber $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ gesteigerte Stabilität des Wasserstoffes vor allem im Falle der Wolframverbindung sprach am ehesten für ein Gelingen mit dieser. Aus präparativen Gründen wurde für den Versuch die Methylgruppe gewählt.

Es zeigte sich alsbald, daß bei der Umsetzung von Diazomethan mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ in Äther sofort N_2 -Entwicklung eintrat. Die nach



entstandene Methylverbindung ließ sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels und vorsichtigem Herauslösen des zum Teil im Rückstand noch mit verbliebenen, nicht umgesetzten Hydrids mit Alkalilauge, als ein durchaus stabiler, sehr leicht flüchtiger, orangefarbener Komplex durch Sublimation bei 40° im Hochvakuum isolieren. Er färbt sich erst bei 120° dunkel, um dann bei 140° zu schmelzen.

Im Gang befindliche Untersuchungen werden erweisen müssen, ob hier tatsächlich in engerem Sinne ein „Ester“ des Hydrids vorliegt oder ob sich nicht etwa vielleicht eine ätherartige COCH_3 -Gruppe gebildet hat, bei welcher der CO-Kohlenstoff in einer Dreifachbindung am Metall gebunden ist.

Experimenteller Teil

I. Di-cyclopentadienyl-chrom $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Schliffen, auf welchen ein KPG-Rührer, ein Rückflußkühler und ein Tropftrichter aufgesetzt sind, werden in der üblichen Weise 8 g (0,33 Mol) Mg-Späne mit 36,0 g (24,7 ml, 0,33 Mol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in 250 ml abs. Äther umgesetzt,

¹⁵⁾ Nach theoretischen Überlegungen von E. RUCH, Physik.-chem. Inst. der T. H. München, war hier im Gegensatz zu den reinen Carbonylhydriden bevorzugt eine „Veresterung“ zu erwarten.

¹⁶⁾ Nach Versuchen von W. HAFNER.

hierauf 21,8 g (27,3 ml, 0,33 Mol) frisch destilliertes C_5H_6 zugegeben und nun etwa 3 Stunden am Rückfluß gekocht.

Anschließend wird die Luft im Reaktionsraum durch längeres Einleiten von Stickstoff durch den Rückflußkühler völlig verdrängt. Dieser ist über aktivem Kupfer zuvor peinlichst von Sauerstoff zu reinigen und zu trocknen. Dann nimmt man im Gegenstrom des Schutzgases den Tropftrichter ab und setzt unter guter Kühlung mit Eiswasser und lebhaftem Rühren 13,0 g (0,08 Mol) wasserfreies $CrCl_3$ (mit verd. HCl ausgekocht, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 150° getrocknet) in kleinen Portionen zu. Um größere Ätherverluste zu vermeiden, ist wegen der jeweils unter Aufsieden erfolgenden Reaktion der Kolben hierbei möglichst verschlossen zu halten. Nach Beendigung der Zugabe setzt man mit einem entsprechenden Schliffstück eine N_2 -Leitung an die Stelle des Tropftrichters, schließt an den Kühler ein Quecksilber-Überdruckventil an und hält nun etwa 8–10 Stunden unter kräftigem Rühren und Sieden am Rückfluß die Umsetzung in Gang. Alle Schliffverbindungen sind zweckmäßig mit Federn gegen Überdruck zu sichern, eventuell entstehender Unterdruck in der Apparatur ist mit N_2 auszugleichen. Eindringen von Luft zeigt sich durch Blaufärbung der braunroten Reaktionslösung.

Über Nacht wird die Reaktion am besten stillgelegt. Am nächsten Morgen ersetzt man Rührer und Rückflußkühler im Stickstoff-Gegenstrom durch Schliffstopfen, zieht mit einer gut wirksamen Wasserstrahlpumpe mit Rückschlagventil ohne Erwärmen bei Zimmertemperatur den Äther über das Einleitstück erschöpfend ab, zerkleinert im N_2 -Gegenstrom vorsichtig mit einem langen Spatel den noch etwas feuchten Rückstand und überführt ihn schließlich unter Luftausschluß in die beistehend abgebildete Sublimationsapparatur (Abb. 3).

Das Produkt wird darin nach Abdeckung mit einem lockeren Glaswollepfropfen an der verengten Stelle und sorgfältiger Reinigung des nachher zur Aufnahme des Sublimats dienenden langen Rohrteils im Wasserstrahlpumpenvakuum einer sich langsam bis auf etwa 200° steigenden, gleichmäßigen Beheizung unterworfen. Zunächst destilliert der restliche Äther ab, anschließend sublimiert in rasch steigender Menge ein rotes Kristallgemenge von $Cr(C_5H_5)_2$ und $Mg(C_5H_5)_2$, welches sich in langen Nadeln an den Rohrwandungen absetzt. Das vorgelegte Rohprodukt ist während dieser Zeit öfters durch Drehen und Schütteln aufzulockern. Ist schließlich nach etwa 4 Stunden die Sublimation beendet, was man am einfachsten durch vorsichtiges Kühlen einer kleinen Stelle am herausgezogenen, noch heißen Kolbenteil kontrollieren kann, wird nochmals für eine Stunde Hoch-

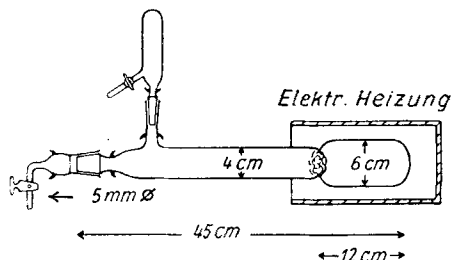


Abb. 3. Sublimationsapparatur

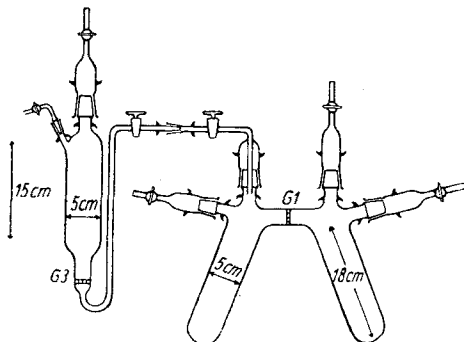


Abb. 4. Apparatur zur Reinigung von $Cr(C_5H_5)_2$

vakuum angelegt und dann das Sublimat unter N_2 -Schutz mit Hilfe eines langen Spatels in das seitlich angeschlossene SCHLENK-Rohr überführt.

Die Abtrennung des im Sublimat noch mitenthaltenen $Mg(C_5H_5)_2$ wird in der Apparatur Abb. 4 ausgeführt. In dem Frittengefäß löst man unter Luftausschluß das Kristallgemenge in 200 ml mit Stickstoff gesättigtem abs. Äther und leitet dann durch ein von oben eingehängtes, etwa 8–10 mm weites Glasrohr O_2 -freies, über P_2O_5 getrocknetes CO_2 ein. In wenigen Minuten flockt unter leichter Erwärmung der Lösung cyclopentadiencarbonsaures Magnesium aus. Nach 10 Minuten wird der CO_2 -Strom abgestellt und das Gefäß im ständig weiter unterhaltenen N_2 -Strom verschlossen. Beim Herausnehmen des Einleitrohres ist mit Vorsicht zu verfahren, da das anhaftende $Cr(C_5H_5)_2$ bei Berührung mit der Luft in Brand geraten kann. Man filtriert nach halbstündigem Stehen die tiefrote Lösung durch die Fritte mit schwachem Unterdruck in das angeschlossene Zweischlenkelgefäß, das zuvor mit Stickstoff gefüllt wurde und wäscht zweimal mit je 25 ml stickstoffgesättigtem Äther nach. Dort werden im Vakuum drei Viertel des Lösungsmittels entfernt und nach Kühlung auf -80° die ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge durch entsprechendes Drehen des Gefäßes und Drücken mit N_2 getrennt. Zum zweimal durchzuführenden Auswaschen kondensiert man durch Kühlung mit Methanol-Trockeneismischung einen Teil des Äthers wieder in den ersten Schenkel zurück, nachdem zuvor der Stickstoff wieder abgepumpt worden ist. Endlich wird das $Cr(C_5H_5)_2$ nach der gänzlichen Entfernung des Äthers in ein Sublimationsgefäß gebracht und im Hochvakuum bei $80-100^\circ$ sublimiert (erforderlichenfalls Wiederholung).

Man erhält auf diese Weise etwa 7 g reines $Cr(C_5H_5)_2$, während man aus der Mutterlauge noch weitere 2–3 g mit organischen Produkten verunreinigtes $Cr(C_5H_5)_2$ gewinnen kann, was einer Ausbeute von 60–70% der Theorie entspricht.

Die Verbindung schmilzt unter Stickstoff bei 173° . An der Luft erfolgt schnell Oxydation unter Dunkelfärbung, größere Mengen geraten mitunter ins Brennen. Da sich auch Lösungen in organischen Medien wie Benzol oder Äther mit Sauerstoff augenblicklich zersetzen, ist bei der gesamten Darstellung peinlichster Stickstoffschutz unbedingt erforderlich. Ebenso ist auf völlige Wasserfreiheit aller verwendeten Lösungsmittel zu achten.

Analyse: Zur jodometrischen Cr-Bestimmung wurden die organischen Bestandteile durch längeres Erhitzen mit H_2O_2 und konzentrierter H_2SO_4 zerstört.

$Cr(C_5H_5)_2$: ber.: Cr 28,55%, C 65,90%, H 5,53%;
 gef.: 28,60%, 65,93%, 5,67%.

II. Darstellung von Cyclopentadienyl-alkaliverbindungen in flüssigem Ammoniak¹⁷⁾

1. Cyclopentadienylkalium

In einem 250 ml fassenden Frittengefäß (G2 oder G3) kondensiert man etwa 120 ml über Natrium getrocknetes Ammoniak auf 3 g (0,077 Mol) von Krusten befreites Kalium. Nach Filtration in das zweite Frittengefäß (G3) (vgl. Abb. 5) läßt man unter Umschütteln zu der eben siedenden blauen Lösung so lange frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen, bis die blaue Farbe gerade verschwindet. Die Zugabe ist so zu regeln, daß sich kein Cyclopentadien unten auf der Fritte ansammelt. Der Endpunkt ist scharf zu erkennen und ein Überschuß ist zu vermeiden, da er braunrote Verunreinigungen erzeugt. Um zu heftiges

¹⁷⁾ Vgl. hierzu E. O. FISCHER u. R. JIRA, Z. Naturforschg. Sb, 217 (1953).

Sieden und größere Lösungsmittelverluste zu verhindern ist es notwendig, immer wieder etwas zu kühlen, aber nicht zu tief, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird. Die Reaktion nimmt etwa 15–20 Minuten in Anspruch, die verbrauchte Cyclopentadienmenge ist ungefähr doppelt so groß, wie theoretisch zu erwarten wäre.

Die zum Teil bereits während der Reaktion ausgefallenen weißen Nadeln von Cyclopentadienylkalium werden nach Kühlung auf -78° durch Filtration von der Lösung getrennt, zweimal mit 20–30 ml zurückkondensiertem Ammoniak ausgewaschen, eine halbe Stunde im Hochvakuum getrocknet und schließlich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt rund 7 g, was 87% der Theorie entspricht.

KC_5H_5 : ber. K: 37,5%;
gef. K: 37,4%.

2. Cyclopentadienylnatrium und Cyclopentadienyllithium

In grundsätzlich gleicher Weise, wie eben für das Kalium beschrieben, lassen sich auch die Cyclopentadienylverbindungen des Natriums und Lithiums in guter Ausbeute erhalten. Nur ergibt sich wegen der besseren Löslichkeit der beiden zuletzt genannten Substanzen in flüssigem Ammoniak eine kleine Änderung des Arbeitsganges.

Die Zugabe des Cyclopentadiens erfolgt hier zweckmäßigerweise bereits im ersten Frittengefäß (Fr. 1) (Abb. 5) und wenn kein besonderer Wert auf Reinheit des Produktes gelegt wird, kann man unter Weglassen der zweiten Fritte (Fr. 2) die Lösung direkt in die Filtratfalle F filtrieren und dort zur Trockene eindampfen lassen. Sonst engt man in Fr. 2 die Lösung weitgehend ein bis der größte Teil der weißen Substanz ausgefallen ist, kühlt auf -78° , filtriert und wäscht zweimal mit wenig zurückkondensiertem Ammoniak. Die bei der Natrium- und Lithiumverbindung anfallenden Ammoniakate verlieren durch dreistündiges Abpumpen mit der Hochvakuumpumpe bei 40° ihren Ammoniak. Die Pumpenfalle ist dabei nicht zu eng zu wählen, da sie sonst leicht durch ausgefrorenes NH_3 verlegt wird.

NaC_5H_5 : ber. Na 26,1%; gef. Na 25,8%.
 LiC_5H_5 : ber. Li 9,6%; gef. Li 9,4%.

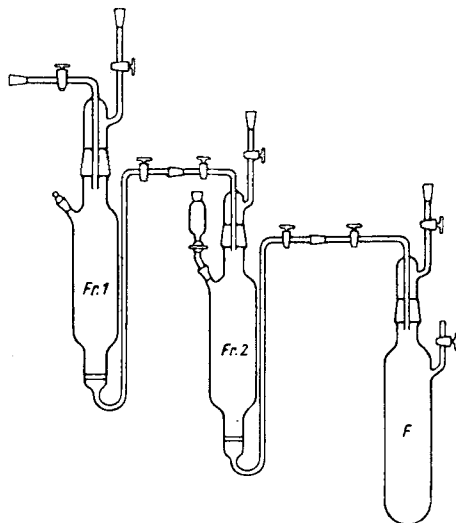


Abb. 5. Apparatur zur Darstellung von Alkalicyclopentadienylen

III. Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff (C_5H_5) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ aus Di-cyclopentadienyl-chrom¹⁶⁾

Unter möglichstem Luftausschluß bringt man in einem Glaseinsatz 2 g $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in einen Rotierautoklaven mit etwa 40 ml Druckraum, preßt 50 at H_2 und weitere 150 at CO auf und erwärmt 15 Stunden auf 70° . Nach dem Erkalten werden die überschüssigen Gase abgebrannt und das Reaktionsprodukt rasch mit ungefähr 50 ml N_2 -gesättigter

1n-NaOH aufgenommen. Mit der so erhaltenen Lösung verfährt man in gleicher Weise wie es nachfolgend bei der Darstellung der Cyclopentadienyl-carbonylwasserstoffe aus den Hexacarbonylen beschrieben ist.

Die Ausbeute beträgt hier etwa 1 g, was 45% der Theorie entspricht.

Während die alkalische Carbonylatlösung für kurze Zeit ohne nennenswerte Zersetzung an der Luft gehalten werden kann, ist die Wasserstoffverbindung unter Licht- und Luftausschluß bei tiefer Temperatur aufzubewahren. Bereits bei Zimmertemperatur erfolgt langsam H_2 -Abspaltung unter Bildung von blaugrünem $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$. Dieselbe Verbindung entsteht daher auch immer bei der Sublimation des $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ und außerdem bei beschränktem Zutritt von O_2 . An der Luft kann die Carbonylwasserstoffverbindung ins Brennen geraten.

IV. Darstellung der Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe des Chroms¹⁶⁾, Molybdäns¹⁸⁾ und Wolframs¹⁸⁾ aus ihren Hexacarbonylen

Ein 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Einleitrohr für Stickstoff und Rührer wird mit äquimolaren Mengen (z. B. 0,02 Mol) eines Carbonyls (4,4 g $Cr(CO)_6$ ¹⁹⁾ 5,3 g $Mo(CO)_6$ ²⁰⁾, 7,0 g $W(CO)_6$ ²¹⁾ und eines Cyclopentadienyl-alkalisalzes (1,4 g LiC_5H_5 ,

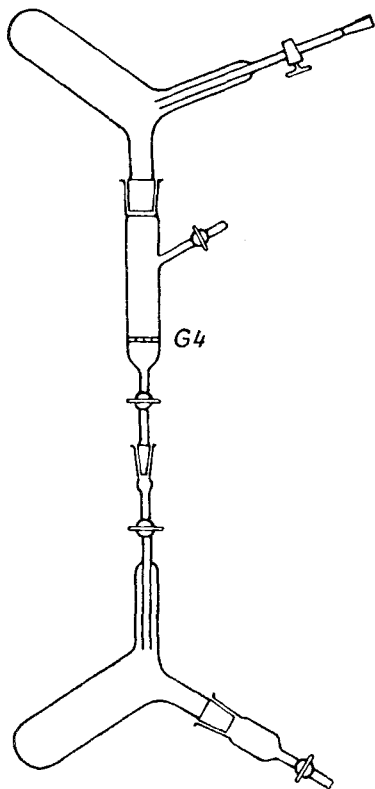


Abb. 6. Apparatur zur Darstellung von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-hydriden

1,8 g NaC_5H_5 , 2,1 g KC_5H_5) in peinlichst getrocknetem N-Dimethylformamid (etwa 70 ml) als Lösungsmittel beschickt und mit N_2 durchgespült. Auf den Rückflußkühler wird ein Hg-Ventil aufgesetzt. Alle Schliffverbindungen sind wegen des entstehenden Überdruckes mit Stahlfedern zu sichern. Man stellt dann den N_2 -Strom ab, erwärmt im Verlauf einer halben Stunde unter gutem Rühren auf etwa 130° und hält diese Temperatur 2 Stunden bei. Der Beginn der CO-Abspaltung ($Cr(CO)_6 \sim 110^\circ$, $Mo(CO)_6 \sim 75^\circ$, $W(CO)_6 \sim 110^\circ$) sowie ihr Ablauf läßt sich am Überdruckventil beobachten.

Nach Abkühlung der hellbraun gewordenen Lösung entfernt man Rührer und Rückflußkühler unter N_2 -Schutz und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum bei etwa 100° ab. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wird in etwa 25 ml 0,5 n N_2 -gesättigter Alkalilauge

¹⁸⁾ H. O. STAHL, Diplomarbeit, T. H. München 1955.

¹⁹⁾ Über ein einfaches, ergiebiges Verfahren zu seiner Darstellung wird demnächst gesondert berichtet werden.

²⁰⁾ W. HIEBER, „Metallcarbonyle“ in „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946“ Bd. 24, Teil II, S. 133.

²¹⁾ W. HIEBER, „Metallcarbonyle“ in „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946“, Bd. 24, Teil II, S. 132.

gelöst und unter N_2 durch eine G3-Fritte filtriert. Zur Entfernung organischer Verunreinigungen wird die Lösung noch zweimal mit Äther ausgezogen und dann in eine Carbonylbirne überführt. Dort wird diese unter sorgfältigstem Luftausschluß und Eiskühlung mit N_2 -gesättigter 2 n- CH_3COOH angesäuert. Den sofort ausfallenden voluminösen Niederschlag an freiem Hydrid saugt man über eine G4-Fritte ab (vgl. Abb. 6) und wäscht ihn einmal unter N_2 mit 10 ml N_2 -gesättigtem H_2O .

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man, statt zu filtrieren, das freie Hydrid mit Äther aufnimmt, mit $CaCl_2$ trocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Nach sorgfältiger Trocknung im Hochvakuum überführt man das Rohprodukt unter N_2 -Schutz in ein geeignetes Mehrzweck-Sublimationsgefäß (Abb. 7) und unterwirft es bei 45° der Sublimation im Hochvakuum.

Die Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe scheiden sich hierbei analysenrein in Form gelber Kristalle ab, die sowohl in Äther und Aceton als auch in Benzol und Petroläther leicht löslich sind. Ausbeute 30–60%.

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ Zsp. $57-58^\circ$

(unter N_2)

$(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ Zsp. $50-52^\circ$

$(C_5H_5)W(CO)_3H$ Smp. $65,5-67^\circ$

Zur Analyse wurden die Substanzen in einem geschlossenen System zersetzt:

	$(C_5H_5)Cr(CO)_3H$	$(C_5H_5)Mo(CO)_3H$	$(C_5H_5)W(CO)_3H$
Me ber.	25,73%	39,02%	55,09%
gef.	25,84%	39,29%	55,22%
C ber.	47,53%	39,02%	28,81%
gef.	47,42%	38,97%	29,08%
H ber.	2,99%	2,46%	1,81%
gef.	2,99%	2,20%	1,79%

Die durch H-Abspaltung aus $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ und $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ entstehenden dimeren Produkte ergaben bei der Analyse: $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ Cr ber. 25,86%, gef. 25,93%; $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ Mo ber. 39,18%, gef. 39,30%.

V. Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-methyl¹⁸⁾

Der nach IV) erhaltene Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-wasserstoff wird nach sorgfältiger Trocknung im Hochvakuum unter N_2 in einer Carbonylbirne in 20 ml abs. peroxydfreiem Äther gelöst. Die klare gelbrötliche Lösung wird auf etwa 0° abgekühlt.

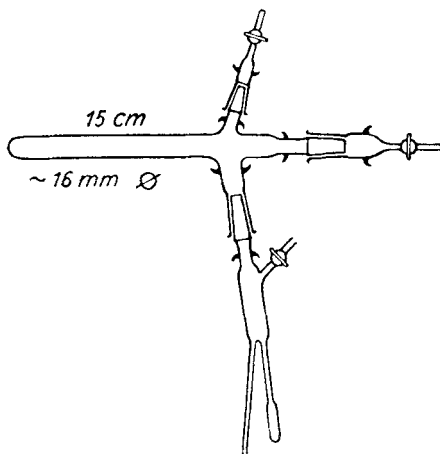


Abb. 7.

Mehrzweck-Sublimationsgefäß

Dann setzt man auf das Gefäß einen Tropftrichter mit seitlichem Ansatzrohr auf (Abb. 8) und spült gut mit N_2 durch. Anschließend läßt man eine frisch bereitete ätherische Lösung

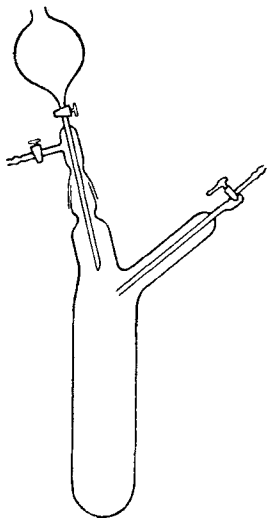
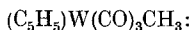


Abb. 8. Carbonylbirne
mit Tropftrichter

von Diazomethan zutropfen. Es setzt sofort N_2 -Entwicklung ein, und die Lösung färbt sich allmählich dunkler. Nach etwa einer halben Stunde und Zugabe eines geringen Überschusses an CH_2N_2 destilliert man den Äther ab. Der zurückbleibende braune Rückstand wird mit stark verdünnter Alkalilauge kurz behandelt, um das nicht umgesetzte Hydrid herauszulösen. Die schwach gelbe Lösung mit der braunen Suspension wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht wird der Äther abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Alle diese Arbeiten haben unter N_2 -Schutz zu erfolgen.

Das Rohprodukt wird dann in ein Sublimationsgefäß überführt. Zwischen 45° und 50° sublimieren im Hochvakuum orangerot gefärbte Kristalle, die sich in Äther und Aceton lösen. Sie färben sich bei 126° schwarz, um dann bei 140° zu schmelzen.



W ber. 52,82%, C ber. 31,05% H ber. 2,32%;
gef. 52,38%, gef. 30,82%, gef. 2,37%.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1955.