

# Reaktionen mit molekularem Stickstoff

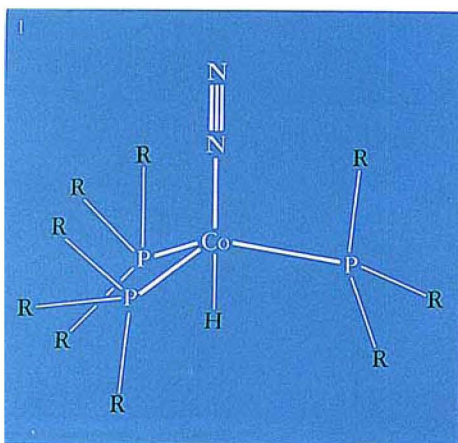


Abb. 1. Struktur eines Kobalt- $N_2$ -Komplexes. R steht für den  $C_6H_5$ -Rest; die sperrigen Triphenylphosphin-Gruppen beanspruchen wahrscheinlich so viel Raum in der Koordinationssphäre, daß die koordinative Bindung der schlanken Stickstoffmolekel gegenüber der von umfangreicheren Liganden bevorzugt ist. Der Wasserstoff ist als „Hydrid“-Wasserstoff gebunden; d. h. er trägt formal eine negative Ladung und greift mit einem freien Elektronenpaar ganz ähnlich wie die anderen Liganden in ein leeres Orbital des Kobaltatoms ein.

Eine stetig wachsende Reihe von Beobachtungen zeigt, daß die Stickstoffmolekel,  $N_2$ , viel reaktionsfreudiger ist, als man ihr früher zugetraut hätte. Normalerweise, so schien es, tritt Stickstoff, wenn überhaupt, dann erst bei Temperaturen von mehreren hundert Grad in chemische Reaktionen ein. Unter den relativ milden Bedingungen der „nassen“ (d. h. Lösungs-) Chemie schien  $N_2$  zu chemischen Umsetzungen nicht zu bewegen zu sein. Die enorm expandierende Forschung auf dem Gebiet metallorganischer Verbindungen\* stieß dann aber immer häufiger auf Reaktionssysteme mit überraschender Affinität für molekularen Stickstoff. Heute ist die Fähigkeit der  $N_2$ -Molekel, als Ligand in Metallkomplexe einzutreten, an Dutzenden von Beispielen dokumentiert. Wir stehen nun vor der Aufgabe, ein „chemisches Gefühl“ dafür zu entwickeln, unter welchen Bedingungen die Stickstoffmolekel ihre gewohnte Reaktionsträgheit verliert. Wir müssen, mit anderen Worten, untersuchen, wie und wo sich ihr Reaktionsverhalten in die allgemeine Theorie und Systematik der Komplexverbindungen einordnen läßt.

Hierzu unterscheiden wir zwei Typen von  $N_2$ -Reaktionen: (1) Solche, bei denen die inaktive  $N_2$ -Molekel auch im Komplex erhalten bleibt, und (2) Reaktionen, in denen die  $N_2$ -Molekel bei der Bindung an das Metall reaktiv gespalten wird.

## Die Stickstoffmolekel als Ligand in Komplexen der Übergangsmetalle

Mehrere Dutzend Komplexverbindungen sind heute bekannt, in denen eine  $N_2$ -Molekel als Ligand an ein Zentralatom aus der Reihe der Übergangsmetalle gebunden

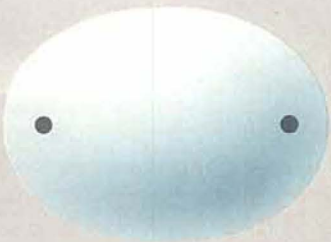
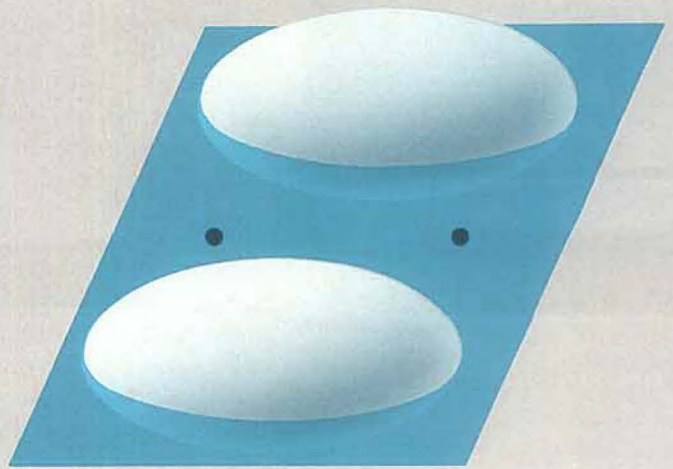
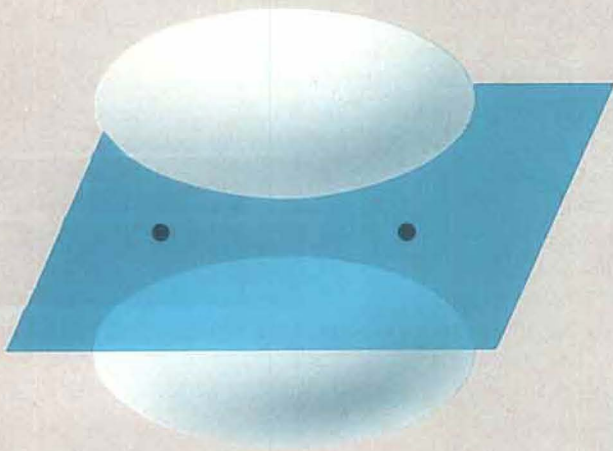
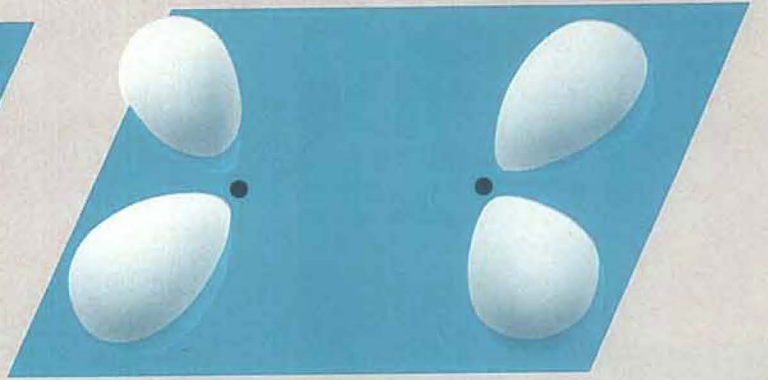
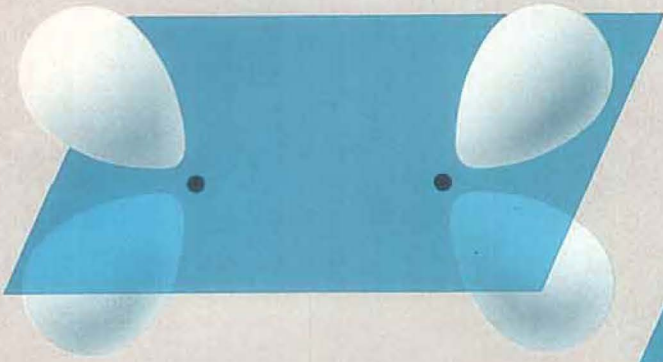
ist. Fast alle diese  $N_2$ -Komplexe enthalten ein Metall der 8. Nebengruppe; ebenso sind für fast alle Metalle der 8. Gruppe — mit Ausnahme von Palladium und Platin — bereits ein oder mehrere Vertreter dieses Komplextyps gefunden worden. Die Komplexe enthalten das Metall gewöhnlich in einer relativ niedrigen Oxidationsstufe, wie Ruthenium(II), Kobalt(I), Nickel(0). Andere Liganden, neben  $N_2$  an das Zentralatom gebunden, wirken häufig als Stabilisatoren solcher niedriger Wertigkeitsstufen; Phosphinliganden übernehmen in  $N_2$ -Komplexen diese Funktion mit bemerkenswerter Häufigkeit.

Abbildung 1 zeigt die Struktur eines typischen Stickstoffkomplexes, der von drei Forschergruppen beinahe gleichzeitig gefunden wurde. Das Bild ist im wesentlichen das Resultat einer Kristallstrukturbestimmung. Die  $N\equiv N$ -Molekülachse ist innerhalb der Fehlergrenze von einigen Grad linear auf das Kobalt-Zentralatom gerichtet; die  $Co-N_2$ -Bindungslänge von 1,8 Å liegt durchaus im Rahmen normaler Metall-Ligand-Abstände.

Angesichts dieser Struktur fragt man sich, welche Bindungskräfte die neutrale, unpolare und nicht leicht zu polarisierende  $N_2$ -Molekel an ihrem Platz in der Koordinationssphäre des Zentralatoms festhalten. Jedes der beiden N-Atome in der Stickstoffmolekel hat zwar wie in anderen Molekeln mit dreibindigem Stickstoff ein freies Elektronenpaar und könnte also prinzipiell als Elektronendonator-Ligand wirken, d. h. mit diesem freien Elektronenpaar in unbesetzte Orbitale des Zentralatoms eingreifen und so eine koordinative Bindung zustandebringen. Aber diese „basische“ Funktion der Stickstoffmolekel ist so schwach, daß sie zur Stabilität der  $N_2$ -Komplexe nicht viel beitragen

\*Vgl. diese Zeitschr. 3, 152 (1969).

2a



kann. Ein zweiter und wahrscheinlich wesentlichlicher Beitrag zur Stabilität kommt, so vermutet man, von einer anderen Art von Metall-Ligand-Wechselwirkung, gewöhnlich „back-donation“ genannt: Dabei entsteht — zusätzlich zu der koordinativen Bindung über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs — eine Art  $\pi$ -Bindung zwischen Metall und Ligand. Die Elektronen dazu werden aus d-Orbitalen des Zentralatoms geliefert. Für eine Wechselwirkung mit der Ligand-Molekel müssen in dieser leere Orbitale zur Verfügung stehen.

Das ist bei der Stickstoffmolekel der Fall. Jede Molekel mit Mehrfachbindungen besitzt außer den bindenden Molekülorbitalen, in denen sich die  $\pi$ -Elektronen aufhalten, sogenannte „antibindende“  $\pi^*$ -Molekülorbitale, die normalerweise nicht besetzt sind. Sie sind — auch von ihrer geometrischen Gestalt her — zur Überlappung mit den d-Orbitalen des Metalls tauglich, so daß ein „Überlaufen“ der nur lose gehaltenen Metall-d-Elektronen in ein  $\pi^*$ -Orbital möglich ist, wie es in Abbildung 2 angedeutet ist. Die auf diese Art entstehende  $\pi$ -Bindung gilt als wesentlicher stabilisierender Faktor in vielen Komplexverbindungen mit ungesättigten Liganden.

Man kann von der Notwendigkeit einer ausgiebigen „back-donation“ her wenigstens einige der Stabilitätsbedingungen der Stickstoffkomplexe verstehen: Das Metall muß ziemlich viele, gewöhnlich sechs oder mehr d-Elektronen besitzen und außerdem in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegen, damit diese Elektronen leicht zum Liganden hin abfließen können. Im Einklang hiermit dominieren unter den bisher bekannten Stickstoffkomplexen solche der Metalle der 8. Nebengruppe mit ihrer hohen d-Elektronenbesetzung.

Die  $N_2$ -Ligandmolekel zeigt große Ähnlichkeit mit der altbekannten Ligandmolekel CO, die ja fast die gleiche Elektronenanordnung wie  $N_2$  besitzt. Obgleich  $N_2$  infolge seiner höheren Symmetrie ein viel schwächerer Komplexbildner ist als das asymmetrische CO, können die beiden Molekeln einander bis zu einem gewissen Grad gegenseitig in ihren Komplexen vertreten. Der schwächere Ligand  $N_2$  ist jedoch offenbar wählerischer in Bezug auf seine Umgebung im Komplexverband:

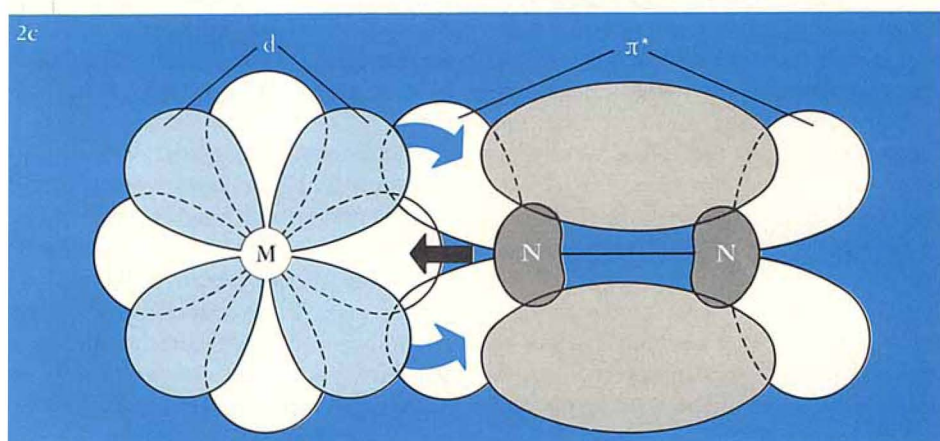
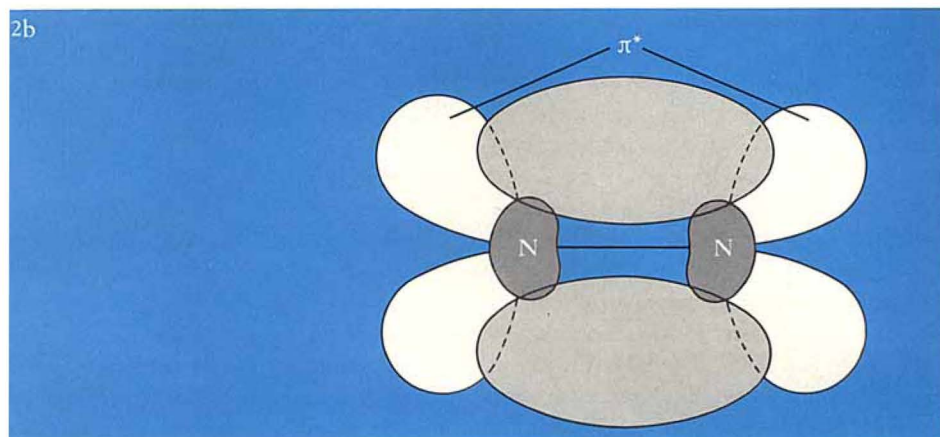


Abb. 2. a. (linke Seite) Die für die Bindungen in der Stickstoffmolekel und für die Koordinierung dieser Molekel in einem Metallkomplex wesentlichen Molekülorbitale (MOs, schematisch). Unten das MO der  $\sigma$ -Bindung, darüber die MOs der beiden freien Elektronenpaare (sie entsprechen weitgehend den 2s-Atomorbitalen), dann die beiden energiegleichen, nur in ihrer räumlichen Lage sich unterscheidenden MOs der  $\pi$ -Bindungen, schließlich die beiden, wieder energiegleichen, „antibindenden“  $\pi^*$ -Orbitale. Bis auf die letzteren ist jedes Orbital mit zwei Elektronen besetzt.

tibindenden  $\pi^*$ -Orbital („back-donation“, blaue Pfeile), so daß zusätzlich eine — für die Stabilität des Komplexes wahrscheinlich entscheidende —  $\pi$ -Bindung zwischen Zentralatom und Stickstoffligand entsteht.

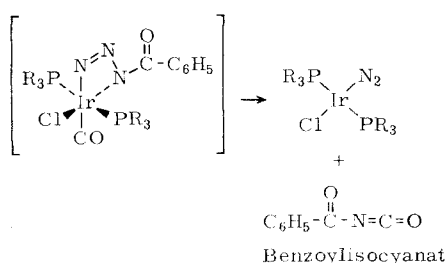
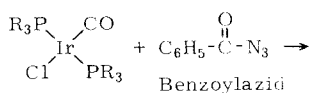
Oben:

b. Schematischer Längsschnitt durch das Elektronensystem der Stickstoffmolekel. Die  $\sigma$ -Bindung ist durch den Strich angedeutet.

c. Bindung der Stickstoffmolekel an ein Übergangsmetallatom, von dem je ein besetztes und ein leeres d-Orbital gezeichnet sind. In das leere Orbital kann eines der freien Elektronenpaare unter Bildung einer normalen koordinativen Bindung eingreifen (schwarzer Pfeil). Andererseits überlappt das besetzte Orbital mit dem an-

Andere Liganden, neben der Stickstoff-Molekel gebunden, müssen zwar genug vom Elektronen-Überschuß des Zentralatoms aufnehmen können, um dieses bei der Aufrechterhaltung einer niederen Oxidationsstufe zu unterstützen, dürfen aber doch darin nicht zu stark mit der Stickstoffmolekel konkurrieren, die diese Exzeß-Elektronen ja für ihre Bindung via „back-donation“ braucht. Phosphinliganden stellen offenbar gerade den richtigen Mittelweg dar. Daß allerdings die erforderliche Elektronenverteilung auch ganz anders zustande kommen kann, zeigt das Beispiel des Komplexes  $[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2]^{2+}$ , in dem die fünf  $\text{NH}_3$ -Liganden das Ru(II)-Zentralatom so vorteilhaft konditionieren, daß dieser Stickstoff-Komplex zum stabilen Endprodukt einer beinahe verwirrenden Vielfalt von Reaktionswegen wird, und daß sich im Komplex  $[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}=\text{NRu}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  sogar zwei solcher Metallzentren an eine  $\text{N}_2$ -Brücke anheften.

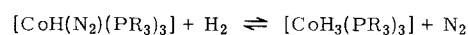
Auch in günstigen Fällen ist die Bindung der Stickstoffmolekel ans Metall jedoch relativ labil; alle  $\text{N}_2$ -Komplexe verlieren ihren Stickstoff bei mildem Erwärmen. Einige der Komplexe sind sogar bei Zimmertemperatur nur metastabil gegenüber Stickstoff-Verlust; sie können daher nicht durch direkte Aufnahme von gasförmigem Stickstoff synthetisiert werden, sondern der  $\text{N}_2$ -Ligand muß direkt im Koordinationsverband aus anderen Verbindungen (z. B. Aziden oder Hydrazin) freigesetzt werden. Ein Beispiel ist die Herstellung eines  $\text{N}_2$ -Iridiumkomplexes aus einem Komplex mit einem Säureazid:



R bedeutet dabei, wie in Abbildung 1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Andere Liganden verdrängen den molekularen Stickstoff häufig aus seinen Komplexen. Der Kobaltkomplex von Abbil-

dung 1 tauscht z. B. seinen Stickstoff reversibel gegen andere Ligandmolekeln wie Ammoniak, Äthylen oder sogar gegen eine Wasserstoffmolekel aus:



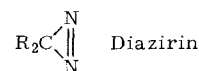
Während diese Liganden durch einen Überschuß an  $\text{N}_2$  wieder verdrängt werden, ist der Austausch gegen CO nicht wieder rückgängig zu machen. Die Struktur in Abbildung 1 läßt vermuten, daß die räumlich anspruchsvollen Phosphinliganden die meisten Liganden am Eintritt in die Koordinationssphäre hindern und dadurch der dünnen Stickstoffmolekel eine bessere Chance geben, ihren Platz in der Koordinationssphäre zu behaupten.

Außer diesem Verlust bzw. Austausch von Stickstoff ist bisher keine weitere typische Reaktionsweise der koordinierten  $\text{N}_2$ -Molekel gefunden worden. Der  $\text{N}_2$ -Ligand in den bisher besprochenen Stickstoff-Komplexen zeigt keine merkliche Reaktivität gegenüber Reduktionsmitteln. Weiter unten wird jedoch von einigen anderen Reaktionssystemen die Rede sein, in denen die Reduktion von molekularem Stickstoff im Vordergrund des Geschehens steht. Eine interessante Frage ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Elektronenanordnungen im Stickstoff und im Acetylen: Von letzterem sind viele Komplexe bekannt, in denen ein Metall quer zur Molekülachse gebunden ist, wobei vermutlich wiederum die back-donation der entscheidende Stabilitätsfaktor ist. Stabile Komplexe mit quer zur  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Molekülachse gebundenem Metall sind bisher nicht aufgefunden worden, wir werden uns im folgenden jedoch auch mit dieser Frage noch weiter befassen müssen.

### Molekularer Stickstoff als Ligand in Verbindungen der Hauptgruppen-Elemente

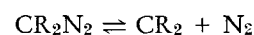
Lange vor der Auffindung der obengenannten Stickstoff-Komplexe sind bereits Verbindungen mit  $\text{N}_2$ -Liganden bekannt gewesen: Schließlich ist ein Diazoalkan,  $\text{R}_2\text{C}-\text{N}_2$ , auch nichts anderes als ein Stickstoff-Komplex eines Carbens\*,  $\text{R}_2\text{C}$ . Oder ein Diazoniumkation, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+$ , kann offenbar genauso gut als  $\text{N}_2$ -Kom-

plex des entsprechenden Kations,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , betrachtet werden. Offenbar läßt sich auch eine ganz ähnliche Beschreibung der  $\text{C}-\text{N}_2$ -Bindung geben, wie für die Übergangsmetall- $\text{N}_2$ -Komplexe: Das Carben stellt mit seinem leeren Orbital eine Elektronenlücke zur Aufnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff zur Verfügung sowie gleichzeitig ein gefülltes p-Orbital, von dem back-donation in das leere  $\pi^*$ -Orbital des  $\text{N}_2$ -Liganden ausgehen kann (Abbildung 3). Diese Beschreibung erklärt beispielsweise die ungewöhnliche Stabilität von Difluor-diazomethan ganz zwanglos: Die beiden F-Liganden am Carben besitzen ebenfalls gefüllte p-Orbitale, von denen aus ein zusätzlicher Elektronenschub zum  $\text{N}_2$ -Liganden hin die back-donation verstärkt. Die Hauptgruppen-Chemie hat den Übergangselementen sogar den quer gebundenen  $\text{N}_2$ -Komplex voraus: In Form



der Diazirine existieren Carben-Komplexe mit quer zur  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Achse gebundenem Kohlenstoff-Zentralatom. Die in der Komplexchemie übliche Beschreibung der Bindung ist der der klassisch-organischen Chemie entwachsenen Schreibweise mit dem Dreiring völlig äquivalent.

Die Beschreibung dieser „klassischen“ Verbindungen als  $\text{N}_2$ -Komplexe mag dem organischen Chemiker deshalb als weit hergeholte Spielerei vorkommen, weil sich diese Verbindungen ja nicht einfach durch Aufnahme von gasförmigem Stickstoff synthetisieren lassen. Es ist aber gezeigt worden, daß der durch Wärme oder Licht ausgelöste Zerfall von Diazoalkanen durchaus reversibel ist:

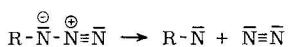


Ein Carben „in statu nascendi“ ist also zur direkten Komplexbildung mit molekularem Stickstoff durchaus geeignet, die Reaktion ist wahrscheinlich sogar erheblich exotherm. Die Schwierigkeit besteht — praktisch gesehen — nur darin, daß Carbene nicht gerade sehr haltbar sind; eine Vielzahl von konkurrierenden Reaktionen laufen der Komplexbildung mit molekularem Stickstoff normalerweise den Rang ab. Nichtsdestoweniger dürfte es nützlich sein, die Parallelitäten zwischen Haupt- und Nebengruppen-Verbindungen von

\*Über Carbene vgl. diese Zeitschr. 3, 184 (1969).

molekularem Stickstoff im Auge zu behalten: Einige kürzlich unerwartet aufgefundene  $N_2$ -Addukte von reinen Hauptgruppenverbindungen — direkt durch Aufnahme von gasförmigem Stickstoff gebildet — sehen ganz danach aus, als ob hier eine Art Carben durch Schwefel- oder Phosphorliganden gerade genug stabilisiert wird, um zu überleben, aber immer noch genug Reaktivität bewahrt, um mit der  $N_2$ -Molekel in Reaktion zu treten. Ein Beispiel, das von J. Ellermann und Mitarbeitern stammt, zeigt Abbildung 4. Man wird auch hier in Zukunft eine wachsende Anzahl ähnlicher Fälle zu erwarten haben. Weniger systematisch untersucht ist die Chemie von Bor- $N_2$ - und Stickstoff- $N_2$ -Komplexen. Im Cloborane-Derivat  $B_{10}H_8(N_2)_2$  hat die Bor-Chemie ihren bisher einzigen Vertreter mit  $N_2$ -Liganden (Abbildung 5). Die Reaktionen dieser Verbindung ähneln denen von aromatischen Diazoniumsalzen; andererseits wird aber wie bei den Übergangsmetall-Komplexen molekularer Stickstoff hier irreversibel durch CO verdrängt. Der Boran-Cluster zeigt also Züge beider Arten von  $N_2$ -Komplexen in seinem Reaktionsverhalten.

Die Azide,  $R-N-N_2$ , schließlich wären Beispiele für Stickstoffkomplexe mit Stickstoff als Zentralatom. Die Freisetzung von molekularem Stickstoff gelingt hier ohne weiteres, wobei primär die carben-analogen „Nitrene“ entstehen:



Für die Reaktion in umgekehrter Richtung — die Stickstoffbindung — gibt es freilich keine Indizien.

### Reduktion der koordinierten $N_2$ -Molekel

Wie oben bereits erwähnt, reagieren die bisher besprochenen  $N_2$ -Komplexe der Übergangsmetalle ausschließlich unter Verlust der intakten  $N_2$ -Molekel; es ist bis heute keine Reaktion bekannt, in der die  $N_2$ -Molekel dieser Komplexe irgendwie angeknackt würde.

Ganz im Gegensatz hierzu wird nun aber in vielen organometallischen Reaktionsgemischen gasförmiger Stickstoff unter direkter Reduktion zur Stufe des Ammoniaks oder der Amine aufgenommen. Reaktive Lösungen dieser Art entstehen fast immer, wenn ein Derivat der Metalle Ti-

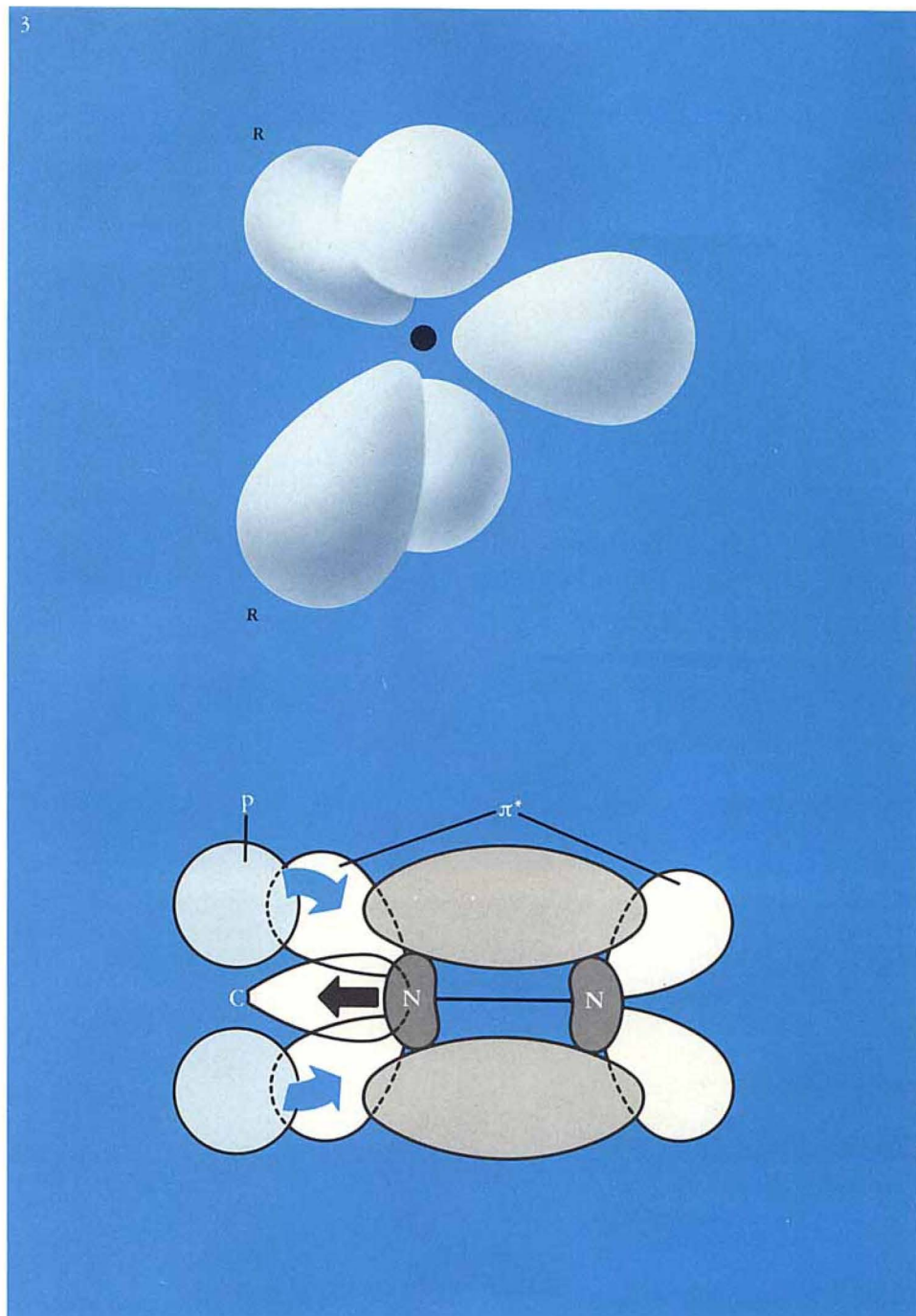
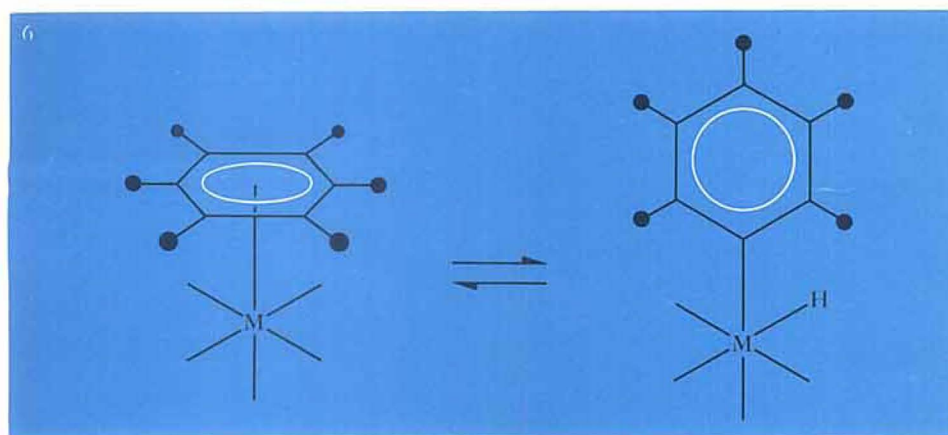
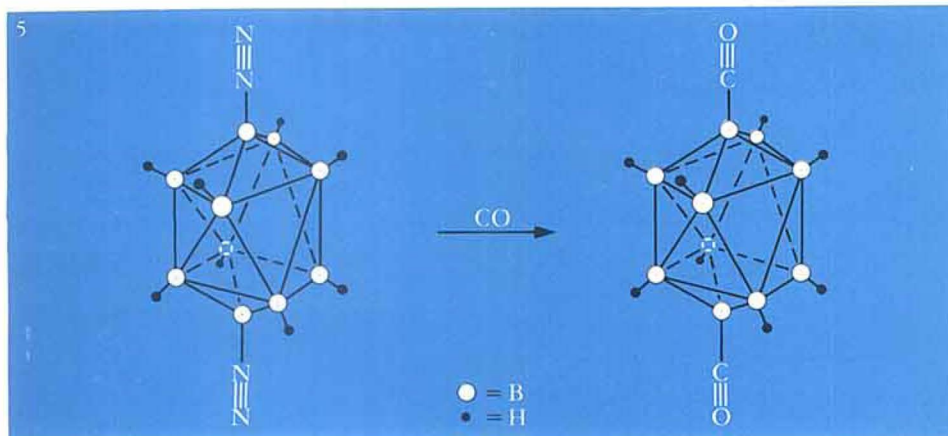
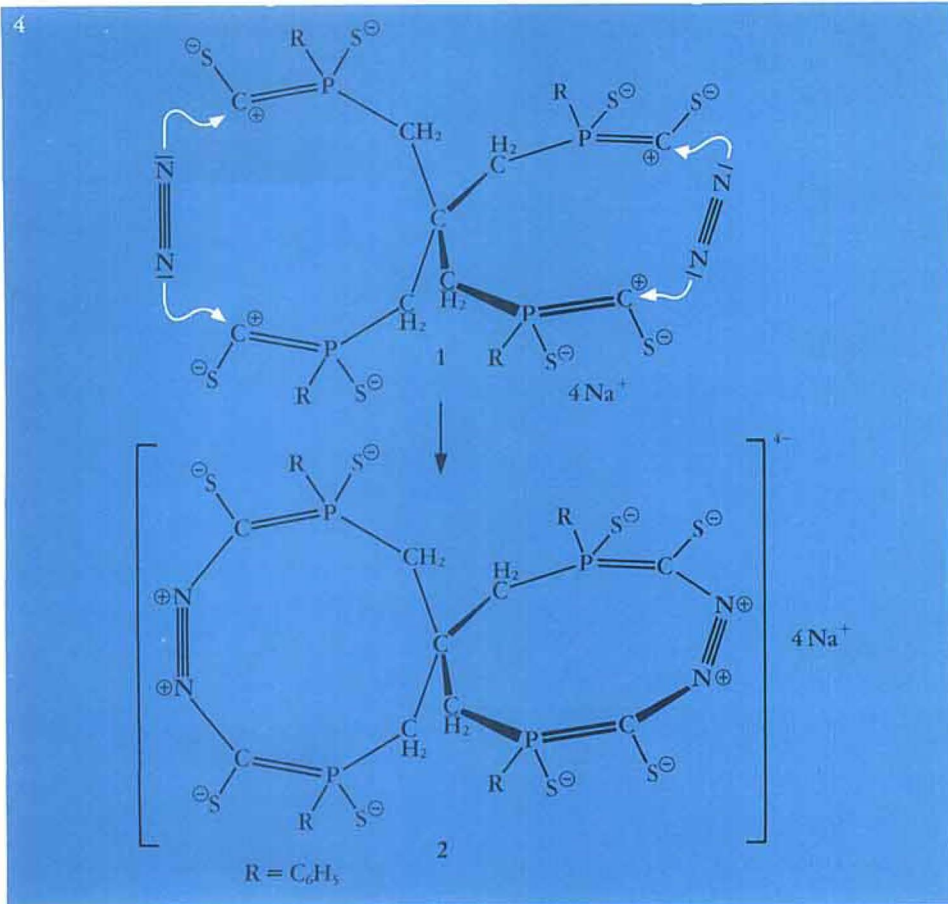


Abb. 3. Eine Diazoverbindung,  $R_2C-N_2$ , kann als Carben-Komplex mit molekularem Stickstoff aufgefaßt werden. Oben schematisch die Elektronenstruktur des Carbens,  $R_2C$ , wie es in dem Komplex auftritt: Der Kohlenstoff ist  $sp^2$ -hybridisiert, zwei der Hybridorbitale werden für die C-R-Bindungen herangezogen, das dritte ist leer. Die Elektronenverteilung unterscheidet sich von der des freien Singulettcarbens [vgl. diese Zeitschr. 3, 184 (1969)] dadurch, daß das freie Elektronenpaar das p-Orbital und nicht das  $sp^2$ -Hybridorbital besetzt. Die Bindung zur Stickstoffmo-

lekel ist ganz analog der Abbildung 2c, die back-donation geht von dem freien Elektronenpaar des Carbens aus.



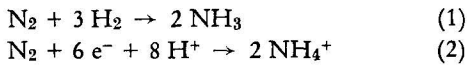
tan, Vanadium, Chrom, Mangan oder Eisen in einem inerten Lösungsmittel stark reduziert wird, z. B. durch Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid,  $C_2H_5MgBr$ , oder mit Natrium-Naphthalid,  $Na^+C_{10}H_8^-$ . Offenbar wird in diesen Lösungen eine Partikel gebildet, die molekularen Stickstoff nicht nur bindet, sondern ebenso schnell auch gleich reduziert. Die Natur dieser reaktiven Komplexpartikel ist bis heute nicht geklärt. In den Lösungen lassen sich unzweideutig Hydridkomplexe des Übergangsmetalls nachweisen; andererseits könnte das Metall aber auch einfach in einer extrem niedrigen Wertigkeitsstufe vorliegen, wie z. B.  $Ti(II)$  oder  $Fe(0)$ . Die Charakterisierung der reaktiven Partikel ist dadurch kompliziert, daß die beiden Hauptverdächtigen, niederwertiger Metallkomplex und Metall-Hydrid-Verbindung, oft im dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen (Abbildung 6).

Für beide Möglichkeiten lassen sich plausible Reaktionsmechanismen angeben. Die Prognose stützt sich auf analoge Reaktionen von Übergangsmetall-Komplexen mit ungesättigten Molekeln, wie z. B. Äthylen oder Acetylen.

Bei der katalytischen Hydrierung dieser Verbindungen durch einen Metall-Hydrid-Komplex entsteht nach Abbildung 7 durch Wanderung eines Wasserstoffatoms zuerst eine  $\sigma$ -Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff; die Zwischenverbindung ergibt durch Umsetzung mit Wasserstoff das Alkan. In ganz analoger Weise könnte auch eine koordinierte  $N_2$ -Molekel reduziert werden (Abbildung 8).

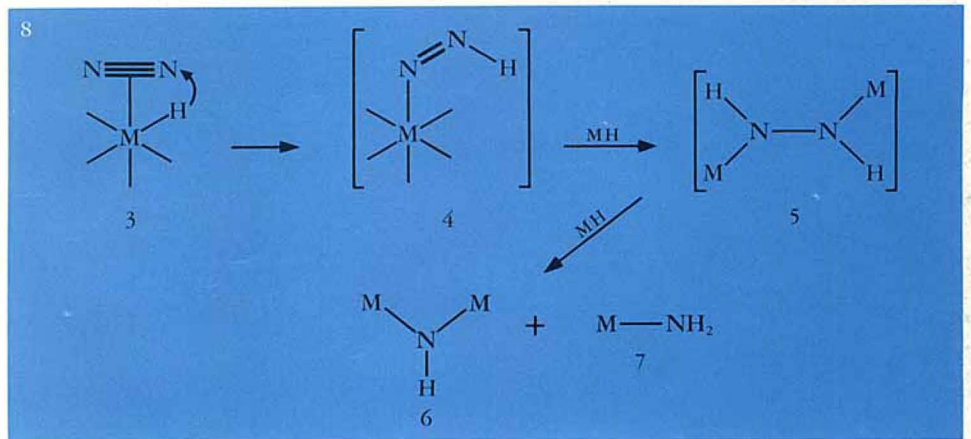
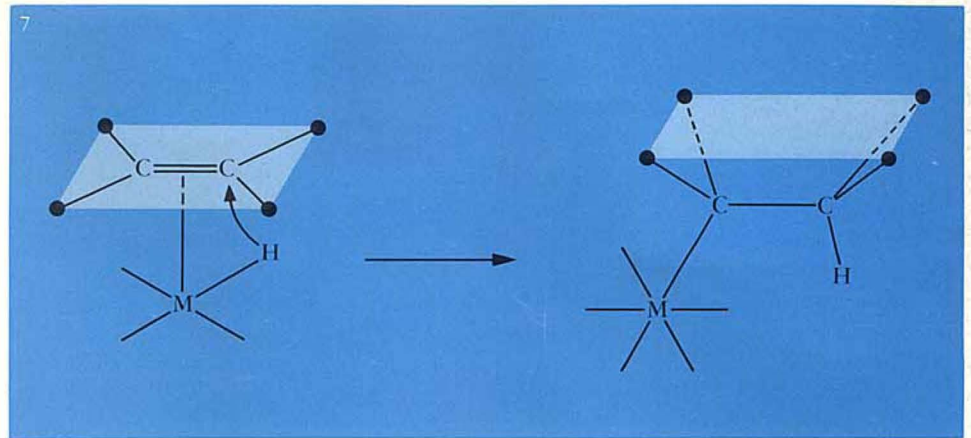
Eine andere Reaktionsweise von Acetylenen ist die Addition an ein Metall-Zentralatom mit niedriger Wertigkeit. Das Metallzentrum wird bei dieser Addition formal um zwei Einheiten oxidiert. Ein analoger Mechanismus für die Reduktion der  $N_2$ -Molekel ist in Abbildung 9 dargestellt. Diese Reaktionsfolge entspricht einer reinen Elektronenübertragung vom niederwertigen Metall auf die  $N_2$ -Molekel, und das Reaktionsprodukt enthält hier — im Gegensatz zu den Produkten der Hydrid-Reduktion (Abbildung 8) — keine N—H-Bindungen. So ist im Prinzip die Möglichkeit gegeben, die alternativen Reaktionsabläufe experimentell zu unterscheiden. Dieses Problem wird zweifellos in naher Zukunft seine Lösung finden.

Das Interesse an diesen Fragen rührt zum guten Teil davon her, daß eine Aufklärung der relativ einfachen  $N_2$ -Komplex-Reaktionen neues Licht auf jene katalytischen Prozesse werfen könnte, in denen Oberflächenkatalysatoren oder Bakterienenzyme die Reaktionen



ermöglichen. Die enzym-katalysierte Stickstoff-Fixierung durch Bodenbakterien zeigt gewisse Analogien zu den oben skizzierten Hydrid-Übertragungsreaktionen; der Mechanismus dieser Reaktion, in der wenigstens drei verschiedene Eisen- und Molybdän-Proteine zusammenwirken, ist aber so komplex, daß eine detaillierte Klärung der Reaktionsvorgänge sehr schwierig ist. Eine systematische Erforschung der Reduktion von molekularem Stickstoff in den obengenannten Übergangsmetall-Systemen könnte zumindest Arbeitshypothesen, möglicherweise auch spezielle Untersuchungsmethoden für die Enzymforschung bereitstellen. Ähnliches gilt für die Ammoniak-synthese mit Oberflächenkatalysatoren, z. B. beim Haber-Bosch-Verfahren. Hier nimmt man allgemein an, daß eine Elektronenübertragung vom Metall auf eine koordinativ an der Oberfläche gebundene  $N_2$ -Molekel, d. h. ein Mechanismus entsprechend der Abbildung 9, Zentralschritt der katalytischen  $N_2$ -Reduktion ist. Andererseits wird aber der Aufbruch der  $N_2$ -Molekel deutlich durch die Gegenwart von Wasserstoff in der Metalloberfläche beschleunigt; es ist also auch hier nicht ausgeschlossen, daß eine Hydridverschiebung der kritische Reaktionsschritt ist.

Hinter diesem Interesse an katalytischen Reaktionen steht natürlich auch irgendwo die Frage, ob sich aus den obengenannten Reaktionen nicht vielleicht neue, noch wirksamere Katalysatoren der Stickstoff-Fixierung entwickeln lassen. Viele der obigen Umsetzungen lassen sich im Prinzip durch einen chargenweisen Cyclus zu einer Art Pseudo-Katalyse verwenden, und man hat auch schon Reaktionen wie die Nitridd-Bildung von Aluminium nach  $N_2 + 2 Al \rightarrow 2 AlN$  katalytisch beschleunigen können (Abbildung 10). Aber weder für Reaktion 1 noch 2 haben sich bis heute kontinuierlich-katalytische Verfahren finden lassen. Im Moment ist dies wahr-



Linke Seite von oben nach unten:

Abb. 4. J. Ellermann und Mitarbeiter [Angew. Chem. 81, 183 (1969)] konnten einen organischen Komplex mit molekularem Stickstoff herstellen. Das vierfach negativ geladene Anion 1 — es ist nur eine von mehreren mesomeren Grenzformeln gezeichnet — absorbiert „begierig“ molekularen Stickstoff unter Bildung des „spirocyclischen“ Ringsystems 2, von dem wieder mehrere mesomere Grenzformeln geschrieben werden können.

Abb. 5. Die Bor-Stickstoff-Verbindung  $B_{10}H_8(N_2)_2$  kann als Komplex des „Käfigs“  $B_{10}H_8$  mit molekularem Stickstoff angesehen werden. Analog der entsprechenden Reaktion eines Übergangsmetall- $N_2$ -Komplexes wird Stickstoff leicht gegen CO ausgetauscht.

Abb. 6. Die Reaktion von molekularem Stickstoff kann entweder von einem nullwertigen Metallkomplex (links) oder einem isomeren Metall-Hydrid-Komplex als reaktive Partikel besorgt werden. Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist erschwert, da beide Formen oft im Gleichgewicht miteinander stehen.

Oben:

Abb. 7. Katalytische Reduktion im Übergangsmetallkomplex durch Hydrid-Verschiebung. Wenn ein ungesättigter Ligand (hier: ein Olefin) an ein Übergangsmetall-Hydrid koordiniert wird, wandert der Hydridwasserstoff leicht an ein Kohlenstoffatom. Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Wasserstoff zum ursprünglichen Metallhydrid und Alkan ergibt einen katalytischen Reaktionscyclus.

Abb. 8. Analog der Olefin-Reduktion von Abbildung 7 könnte auch die Stickstoffmolekel durch ein Metallhydrid reduziert werden. Es müßte dazu in Systemen aus Metallkomplex, einem starken Reduktionsmittel und molekularem Stickstoff ein quergebundener Stickstoff-Hydrid-Komplex 3 entstehen. Der zuerst durch Wasserstoffverschiebung entstehende Komplex 4 mit doppelgebundenem Stickstoff könnte in einem analogen zweiten Reaktionsschritt zu 5 weiter reduziert werden. Ein weiteres Molekül Hydrid-Komplex könnte den Komplex 5 in die Endprodukte Metall-Imin- und Metall-Amin-Komplex (6 und 7) spalten. Deren Hydrolyse ergäbe Ammoniak.

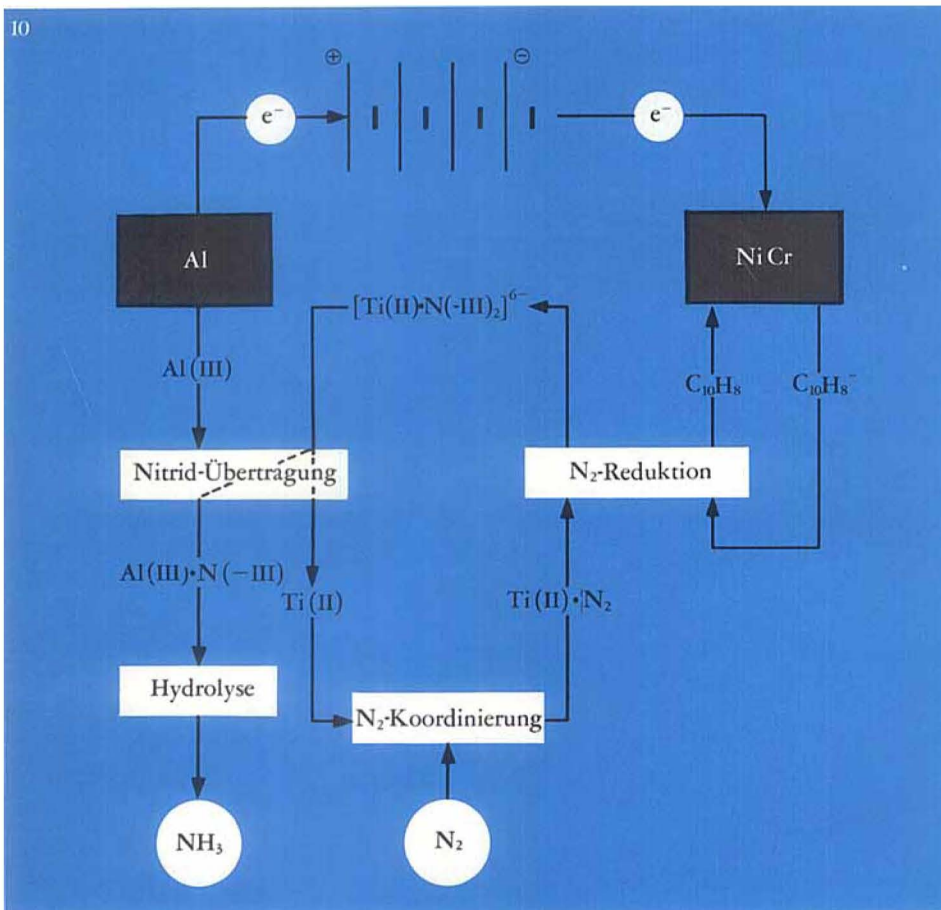
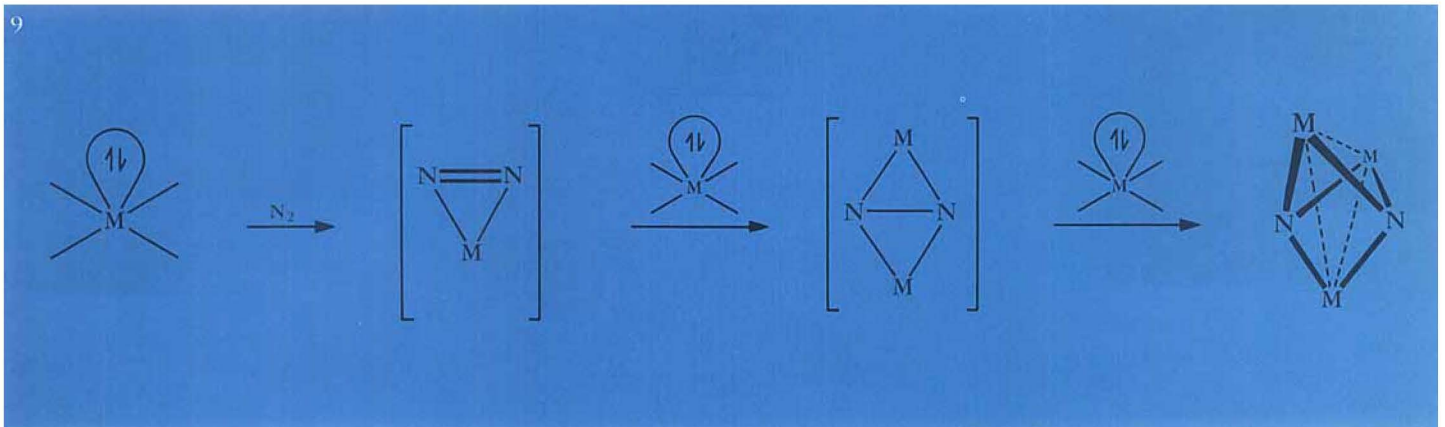


Abb. 9. Bei der zweiten Möglichkeit der Reduktion von molekularem Stickstoff nach Koordinierung an ein Übergangsmetall ist ein durch Reduktion z. B. mit Äthylmagnesiumbromid oder Natriumnaphthalid erzeugtes ungewöhnlich niederwertiges Metall selbst das Reduktionsmittel. Das Metallzentrum würde molekularen Stickstoff wieder „quer“ an sich binden. Unter gleichzeitiger Oxidation des Metalls entstünde als Endprodukt ein Metallnitrid, dessen Hydrolyse wieder Ammoniak ergäbe. Dessen Wasserstoffatome müßten jetzt alle aus dem zur Hydrolyse verwendeten Wasser stammen. Dieser Unterschied zum Mechanismus von Abbildung 8 könnte zur eindeutigen Entscheidung zwischen den beiden Alternativen dienen.

Abb. 10. Beispiel für einen katalytischen Reaktionscyclus zur elektrolytischen Stickstoff-Reduktion nach E. E. van Tamelen und Mitarbeitern [J. Amer. chem. Soc. 91, 5194 (1969)]. Der in einem nicht näher charakterisierten Titan(II)-Komplex — hier mit Ti(II) symbolisiert — fixierte Stickstoff wird durch das extrem starke Reduktionsmittel Naphthalid-Ion,  $C_{10}H_8^-$ , reduziert. Dieses geht dabei in Naphthalin über, das an der Nickel-Chrom-Kathode wieder zum Ion reduziert wird, so daß auch die Stickstoff-Reduktion auf eine elektrolytische Reduktion hinausläuft. Der reduzierte Stickstoff liegt wahrscheinlich in Form eines Nitrids vor. Der Nitrid-Stickstoff wird auf Aluminium-Ionen (an der Aluminium-Anode entstanden) übertragen; das aus der Elektrolyse-Mischung entfernte Aluminiumnitrid gibt nach der Hydrolyse das Endprodukt Ammoniak. Dabei wird eine komplexe Ti(II)-Partikel frei, die von neuem molekularem Stickstoff koordinativ binden kann.

scheinlich wirtschaftlich auch nicht drängend. Wenn man aber in Zukunft nach der Erschöpfung des billigen Wasserstoffs aus Erdgasquellen vermehrt auf therm nukleare Elektrizität als Reduktionsmittel zurückgreifen muß, dann könnte eine elektrochemisch-katalytische Reduktion von Luftstickstoff durchaus interessant werden.

#### Literatur:

R. Murray und D. C. Smith, *Coordination Chem. Reviews* 3, 429 (1968).

G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.* 81, 679 (1969).

Dr. Hans Brintzinger, geboren 1935 in Jena. Studium in Tübingen und Basel. Privatdozent in Basel (1964). Seit 1965 University of Michigan, Department of Chemistry und Biophysics Research Division. Unterricht in Anorganischer Chemie (Associate Professor). Forschung auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Verbindungen: Strukturen, Reaktionsmechanismen, Katalyse.