

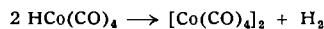
Zur Kenntnis des Kobaltcarbonylwasserstoffs

Von Prof. Dr. W. HIEBER und Dipl.-Chem. J. SEDLMEIER
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut
der Technischen Hochschule München

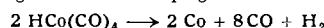
Das Carbonylhydrid des Kobalts, $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$, ist seit seiner Entdeckung¹⁾ immer wieder eingehend untersucht worden. In zwei Jahrzehnten wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften in unserem Institut weitgehend erforscht. So wurden vor kurzem²⁾ im Zusammenhang mit der Messung des Redoxpotentials $[\text{Co}(\text{CO})_4]/[\text{Co}(\text{CO})_4]$ kinetische Messungen angekündigt. Im Hinblick auf das steigende Interesse, dem der Kobaltcarbonylwasserstoff neuerdings, insbes. in Bezug auf die Oxo-Reaktion begegnet³⁾, sehen wir uns veranlaßt, das Resultat dieser Versuche mitzuteilen, obwohl exakte quantitative Aussagen über den Selbstzerfall des Carbonylhydrids z. Zt. noch unmöglich sind. Auch sind inzwischen von anderer Seite⁴⁾ unseres Erachtens nicht ganz zutreffende Äußerungen hierüber gemacht worden.

Wie mehrfach betont⁵⁾, zeigt Kobaltcarbonylwasserstoff ein für metastabile Verbindungen typisches Verhalten. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist dementsprechend weitgehend von der Reinheit und von Oberflächeneffekten abhängig. Das Hydrid kann auch in dieser Hinsicht speziell mit dem Tellurwasserstoff verglichen werden. Z. B. läßt sich flüssiger Carbonylwasserstoff u. U. stundenlang bei + 20 °C aufbewahren, bis dann plötzlich, ohne erkennbare Ursache, spontaner Zerfall unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eintritt.

Das gasförmige Hydrid ist in großer Verdünnung auffallend beständig. Es war naheliegend, diese Beständigkeit durch Annahme einer bimolekularen Zerfallsreaktion zu erklären. Diesbezügliche Messungen, bei denen der Druckabfall einer mit CO_2 verdünnten Hydrid-Menge verfolgt wurde, führten jedoch nur zu schlecht reproduzierbaren Werten. Es zeigte sich immer wieder, wie sehr die Beschaffenheit der Gefäßwände den Zerfall beeinflußt. Nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Art der Zersetzung ist von solchen Effekten abhängig. Während sich z. B. an feuchten Glaswänden sehr langsam dimeres Kobaltcarbonyl gemäß



abscheidet, findet an leicht fettigen Stellen häufig spontaner Zerfall unter Bildung eines Kobalt-Spiegels nach



statt. Auch die Entstehung von tetramerem Kobalttricarbonyl konnte beobachtet werden.

Es ist daher verständlich, wenn trotz peinlichster Sorgfalt ziemlich streuende Meßwerte erhalten wurden. Immerhin läßt sich ein monomolekularer Zerfallsmechanismus, der auch schon nach theoretischen Erwägungen unwahrscheinlich ist, mit Sicherheit ausschließen. Die Versuchsdaten führen aber auch bei Zugrundelegung einer Reaktion zweiter Ordnung nur zu unbefriedigenden Resultaten. Die daraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten schwanken nämlich zwischen 10^{-1} und 10^{-2} [$(\text{Mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]. Diese Werte sind um gut eine Zehnerpotenz höher als die in der erwähnten Arbeit⁴⁾ angegebenen Zahlen. Es ist übrigens noch kein Fall einer heterogenen Zerfallsreaktion eines Gases bekannt, der bimolekular verläuft⁶⁾. Auf Grund dieser Erfahrungen möchten wir annehmen, daß es sich bei dem Zerfall des Kobaltcarbonylwasserstoffs um einen heterogenen, katalytisch leicht beeinflußbaren Mechanismus komplizierterer Reaktionsordnung handelt.

Die nunmehr vorliegenden physikalisch-chemischen Daten des Carbonylhydrids wie Schmelzpunkt und Dampfdruckkurve¹⁾, Dichte, Oberflächenspannung und Parachor⁷⁾, Löslichkeit in Wasser und Säurestärke⁸⁾, Redoxpotential⁹⁾ sowie Lichtabsorption⁹⁾ sollen in nächster Zeit durch weitere Messungen, insbes. der Eigenleitfähigkeit, der Refraktion u. a. ergänzt werden.

Eingeg. am 9. Oktober 1953 [Z 87]

- ¹⁾ W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 65, 1092 (Anm. 12) [1932]; W. Hieber, Z. Elektrochem. 40, 158 [1934]; W. Hieber u. H. Schützen, Z. anorg. allg. Chem. 232, 30 (Anm. 1) [1937].
- ²⁾ W. Hieber u. W. Hübel, Z. Naturforschg. 7b, 323 [1952].
- ³⁾ Vgl. z. B. C. Schuster, "Fortschr. d. chem. Forschung"; Springer 1951, Bd. 2, S. 325, 330, 340ff.
- ⁴⁾ H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 2717 [1953].
- ⁵⁾ W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem. 57, 335 [1953].
- ⁶⁾ C. N. Hinshelwood, "Reaktionskinetik gasförmiger Systeme"; Akad. Verlag, Ges. m. b. H., Leipzig 1928.
- ⁷⁾ W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Chem. Ber. 85, 647 [1952].
- ⁸⁾ W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem. 57, 235 [1953].
- ⁹⁾ W. Hieber u. K.-K. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 270, 49 [1952].

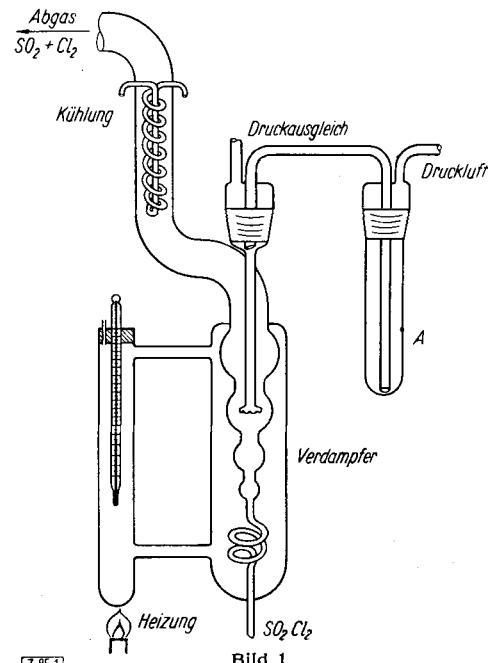
Zur Katalyse der Bildung von Sulfurylchlorid aus Chlor und flüssigem Schwefeldioxyd

Von Prof. Dr. L. HORNER und Dr. G. PODSCHUS
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.
und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Sulfurylchlorid entsteht der Literatur nach in exothermer Reaktion durch Überleiten eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Chlor über Aktivkohle, durch Einleiten dieses Gasgemisches in Campher oder photochemisch. In einer vorläufigen Mitteilung berichten Kroepelin und Mitarbeiter¹⁰⁾, daß Amine in Mengen von 1 % und weniger bei Zimmertemperatur die Sulfonylierung unterbrechen und die Bildung von Sulfurylchlorid bewirken. Ähnliche Beobachtungen sind in dem französischen Patent 866835 niedergelegt.

Im Rahmen unserer „Studien zum Ablauf der Substitution“¹¹⁾ haben wir tert. Amine mit Chlor in flüssigem Schwefeldioxyd umgesetzt und hierbei die Bildung erheblicher Mengen Sulfurylchlorid beobachtet¹²⁾. Wir glaubten zunächst hierin eine besondere Leistung der „Durchgangsradikale“¹³⁾ sehen zu dürfen, haben aber dann die Reaktion als eine Zwischenstoffkatalyse charakterisieren können.

1.) Versuchsanordnung: Je 1 mMol der unter 2.) genannten Verbindungen wurde im Gefäß A (s. Bild 1) in einem Mol flüssigem



[Z 85]

Schwefeldioxyd gelöst und bei -60 bis -70 °C 1 Mol Chlor eingeleitet. Hierauf wird A an die Verdampfungsapparatur angeschlossen und die Reaktionsflüssigkeit vorsichtig durch Einbrausen in die Kugelschlange von flüchtigen Anteilen befreit. Nach 3-maligem Umpumpen tritt im allgem. keine Volumenänderung des abtropfenden Sulfurylchlorids mehr ein. Auch bei dieser Operation wurde nach Möglichkeit Licht ausgeschlossen.

2.) Die untersuchten Verbindungen lassen sich in 4 Gruppen einteilen:

- a) Amine, Sulfide, Phosphine und deren Salze. — b) Sauerstoffhaltige Substanzen. — c) Verbindungen, welche in flüssigem Schwefeldioxyd ionogenes Chlor abspalten. — d) Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe und andere organische Salze.

Folgende Verbindungen liefern nach 20 bis 30 min 100 proz. Umsatz¹⁴⁾:

zu a): Dimethylaniolin, o-Nitro-dimethylaniolin, p-Nitro-dimethylaniolin, 2,4-Dinitro-dimethylaniolin, 2,4,6-Trinitro-dimethylaniolin (nach 30 min 20 %, nach 24 h 100 %), 2,4,6-Trichlor-Dimethylaniolin, Dimethylmesidin, Anilin, Acetanilid, Pyridin, Chinolidin, Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (Triton B), N-Aethyl-piperidin, N-Diethyl-piperidiniumchlorid, Thianisol, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxid, β -Chloräthyl-methyl-sulfid, Tri-(p-Methoxybenzol)-sulfoniumchlorid (13 % — schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd), Triphenylphosphin.

¹⁰⁾ Diese Ztschr. 62, 274 [1952].

¹¹⁾ 6. Mitt. Liebigs Ann. Chem. 579, 193 [1953].

¹²⁾ Dissertation. G. Podschus, Univers. Frankfurt [1953].

¹³⁾ Zur Definition siehe IV. Mitt., Chem. Ber. 85, 804 [1952].

¹⁴⁾ Geringere Umsätze in Klammern angegeben.