

## 112. Walter Hieber, Josef Sedlmeier und Wilhelm Abeck: Über Metallcarbonyle, LVIII. Mittel.\*): Über die Reaktion des Kobalt-tetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 12. März 1953)

Die Reaktion von Kobaltcarbonyl mit Aminen und Alkoholen, d. h. mit N- bzw. O-Basen, besteht in einer Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls:  $3 \text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{\oplus\oplus} + 2 \text{Co}^{\ominus}$ . Sie führt unter Abgabe von CO zur Bildung komplexer Kobalt(II)-di-kobaltcarbonylate, deren Kation die entsprechende Base als Ligand enthält. Die schon lange bekannte Reaktion des dimeren Carbonyls mit wäßrigem Ammoniak:  $3 [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + 12 \text{NH}_3 \rightarrow 2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + 8 \text{CO}$  erweist sich als der Prototyp dieser Umsetzungen.

Zum Unterschied von der früheren Auffassung, wonach bei der Einwirkung von Aminen und Alkoholen substituierte Carbonyl-Derivate entstehen sollen, handelt es sich tatsächlich um die Bildung ionogen gebauter CO-Komplexe; die damals mit 3 bzw. 2.5 CO/Co beschriebenen Verbindungen enthalten nämlich 2.67 CO/Co.

In Gegenwart von  $\text{OH}^{\ominus}$ -Ionen reagiert das bei obiger Reaktion freiwerdende CO mit noch vorhandenem Carbonyl unter Bildung von Carbonat und Carbonylat, so daß bis zu 1.80 g-Ion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  entstehen.

Somit wird bei den Reaktionen des dimeren Kobalt-tetracarbonyls stets die maximal mögliche Menge  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  gebildet.

Die Reaktionen der Metallcarbonyle mit Basen wurden früher unterschieden in solche mit „starken Basen“, wie insbesondere die Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit Alkali- oder Barytlauge und in Reaktionen mit „schwachen Basen“, etwa der Umsetzung von Kobaltcarbonyl mit wäßrigem Ammoniak<sup>1)</sup>. Die Reaktionen mit Aminen und Alkoholen, die ja nach G. N. Lewis ebenfalls als Basen aufzufassen sind, wurden als „Substitutionen“ gedeutet<sup>2)</sup>. Man kann nun diese scheinbar so verschiedenen Reaktionsklassen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenfassen. Bei allen diesen Vorgängen ist nämlich als gemeinsames Merkmal die Bildung der edelgaskonfigurierten Carbonylat-Anionen als Ursache des Reaktionseintritts anzunehmen<sup>3)</sup>. Besonders ausgezeichnet scheint in dieser Hinsicht das Tetrakohlenoxyd-kobalt(-I)-Anion,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ , zu sein. Für seine Bildung kommt sowohl eine Valenzdisproportionierung des Carbonyls als auch ein Elektronenübertragungsvorgang in Betracht. Daher ist es notwendig, zwei Gruppen von Basenreaktionen des Kobaltcarbonyls zu unterscheiden, und zwar

- I.) Reaktionen mit ungeladenen N- und O-Basen<sup>4)</sup> (Amine, Alkohole u. a.),  
 II.) Reaktionen mit  $\text{OH}^{\ominus}$ -Ionen (eigentliche Basenreaktion)<sup>5)</sup>.

\* LVIII. Mittel.: R. Nast u. H. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 1953 (im Druck).

<sup>1)</sup> W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 17 [1937]; W. Hieber u. E. Fack, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 84 [1938].

<sup>2)</sup> W. Hieber, Z. Elektrochem. **43**, 394 [1937].

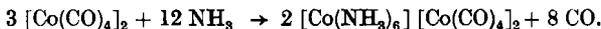
<sup>3)</sup> W. Hieber, R. Nast u. J. Sedlmeier, Angew. Chem. **17**, 465 [1952], bes. S. 467; vergl. auch I. Wender, H. W. Sternberg u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1216 [1952].

<sup>4)</sup> W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmman, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1090 [1932]. <sup>5)</sup> S. Fußn. 1), S. 22.

## I.) Reaktionen mit ungeladenen N- oder O-Basen

Die neuerdings besonders an Isonitril-Derivaten der Metallcarbonyle gewonnenen Erkenntnisse über den Verlauf echter Substitutionen ließen eine erneute theoretische und experimentelle Bearbeitung der früheren Reaktionen mit Aminen und Alkoholen notwendig erscheinen<sup>3)</sup>. Im folgenden soll das Verhalten des dimeren Kobalt-tetracarbonyls gegenüber N- und O-Basen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt behandelt werden.

Die erste richtig gedeutete Reaktion dieser Art war die schon früher gefundene Umsetzung mit konz. wäßrigem Ammoniak<sup>1)</sup>:



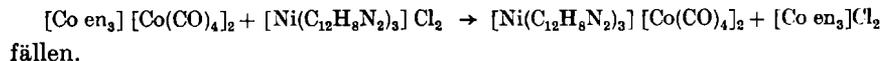
Es wurde jedoch lange nicht erkannt, daß hier ein Zusammenhang mit den scheinbar völlig anders verlaufenden „Substitutionen“ durch Amine und Alkohole bestehen könne, obwohl schon damals festgestellt wurde, daß auch gasförmiges Ammoniak mit festem Kobaltcarbonyl in gleicher Weise reagiert. Diese Beobachtung konnte nun exakt analytisch bestätigt werden und führte zu einer einfachen Darstellungsmethode für das früher nur in geringer Menge zugängliche Kobalt(II)-hexammin-di-kobaltcarbonylat. Wenn aber unter solchen Bedingungen, bei denen der Begriff „Basenreaktion mit schwachen Basen“ nicht mehr anwendbar ist, ein Salz und kein substituiertes Kobaltcarbonyl entsteht, so muß auch den Reaktionen mit den analog gebauten Aminen ein ähnlicher Mechanismus zugrunde liegen.

Zur Klärung dieser Frage wurde besonders die Reaktion von Kobaltcarbonyl mit 1.2-Äthylen-diamin einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Sie wurde früher in Pyridin-Lösung durchgeführt; die erhaltenen Substanzen, höchst pyrophore, braune Pulver, entsprachen etwa der Formel  $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{en}_2, \frac{1}{2}-1 \text{Pyr}^6)$ . Nunmehr wurde mit 30-proz. wäßrigem Äthylen-diamin (en) umgesetzt. Hierbei entstand unter Entbindung von 1.33 Mol CO/Co entsprechend der Gleichung



in völliger Analogie zu der Reaktion mit Ammoniak, Kobalt(II)-triäthylen-diamin-di-kobaltcarbonylat in Form rosafarbener Kristalle.

Die in Wasser, Aceton und Alkohol gut lösliche Verbindung gibt alle Reaktionen, die man von einem Salz obiger Formulierung erwarten kann. So läßt sich das Anion mit Tri-*o*-phenanthrolin-Nickel(II)-Kationen entsprechend



In konzentrierten Lösungen kann auch das komplexe Kation mit Sulfationen gefällt werden:

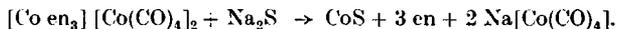


Durch *o*-Phenanthrolin wird das komplex gebundene Äthylen-diamin glatt substituiert:

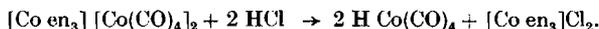


<sup>6)</sup> S. Fußn. <sup>4)</sup>, S. 1096.

Natriumsulfid führt unter Zerstörung des komplexen Kations zur Fällung von Kobaltsulfid:



Die Säurezerersetzung liefert Kobaltcarbonylwasserstoff:

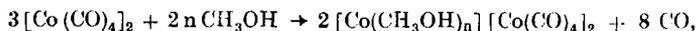


Die Verbindung, deren salzartige Natur auch durch die später zu erörternde Leitfähigkeit bestätigt wird, ist unter Stickstoff völlig stabil; an der Luft wird sie langsam oxydativ zersetzt.

Im Gegensatz zur Reaktion des Kobaltcarbonyls mit gasförmigem Ammoniak wird bei der Anwendung von wasserfreiem Äthylendiamin nur etwa 1 Mol.  $\text{CO}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  frei, und es entsteht ein rotes, wasserlösliches Öl. Dieses enthält 60–65 % des Kobaltcarbonyls als Carbonylat. Mitunter sind bei der Reaktion auch Kristalle von  $[\text{Co en}_3] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  in geringer Menge zu beobachten.

Dies läßt vermuten, daß das fehlende CO zunächst am Kation fixiert bleibt, da eine sekundäre Reaktion desselben mit dem Amin bisher nicht beobachtet wurde. Auch bei früher mit Eisentetracarbonyl und Äthylendiamin durchgeführten Versuchen ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Carbonylierungs-Reaktion des koordinativ gebundenen CO mit dem Äthylendiamin, vielmehr wurde das der Reaktionsgleichung entsprechende Kohlenoxyd quantitativ entbunden<sup>7)</sup>. Weitere Versuche sollen die Frage, speziell der Existenz CO-haltiger Kationen, klären.

Nachdem die Bildung von Kobalt(II)-kobaltcarbonylaten aus dem Kobalt-tetracarbonyl unter dem Einfluß von Aminen somit einwandfrei erwiesen war, wurden die Untersuchungen auch auf Alkohole ausgedehnt. Es zeigt sich, daß auch diese in analoger Weise zu reagieren vermögen. Allerdings tritt beim Eindunsten der Reaktionslösungen ein weitgehender Abbau der komplexen Alkoholo-Kationen ein. In geringem Ausmaß findet dabei auch Zersetzung unter CO-Abgabe statt. So erhält man aus der Umsetzung von Kobaltcarbonyl mit Methanol:



beim Eindunsten der Reaktionslösung ein schwarzes, mikrokristallines Produkt der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_{1,87}] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , das durch einen Gehalt von etwa 1 % Kobalt verunreinigt ist. Die analytischen Daten dieser Verbindung stimmen mit dem früher als  $\text{Co}_2(\text{CO})_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ <sup>4)</sup> formulierten Produkt annähernd überein. Die Leitfähigkeit sowie die genauere analytische Untersuchung zeigen jedoch, daß die damalige Formulierung nicht zutreffend sein kann.

Die Reaktion mit Äthylalkohol verläuft ebenfalls unter Entbindung von  $2,67 \text{ CO}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  und Bildung von  $1/3$  Kobalt(II)-Kation und  $2/3$  Carbonylat-Anion. Sogar Wasser reagiert, allerdings sehr langsam, im gleichen Sinne. Die dabei entstehenden Lösungen von Kobalt(II)-hexaquo-kobaltcarbonylat neigen infolge Hydrolyse und Redoxvorgängen zur Zersetzung. Insbesondere aus konzentrierten Lösungen scheiden sich bei der langen Reaktionsdauer

<sup>7)</sup> W. Hieber u. F. Leutert, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2832 [1931].

flockige Niederschläge, metallisches Kobalt und Kobalhydroxyd, ab. Die Gasphase enthält nachweisbare Mengen von Kobaltcarbonylwasserstoff, der nach

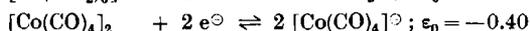
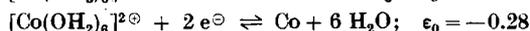
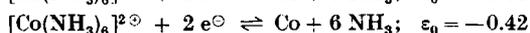
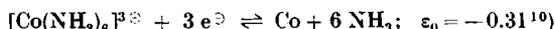


gebildet wird und auch in gewissem Umfange der Selbstzersetzung unterliegt. Auch die später eingehend behandelten Redoxvorgänge dürften ebenfalls zur Entstehung des Hydrids beitragen.

Besonderes Gewicht war nun auf die Konstitutionsaufklärung der früher als *o*-Phenanthrolin-Tricarbonyl-Verbindung,  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^4$ , beschriebenen Substanz zu legen. Die CO-Bestimmung ergab damals einen Fehlbetrag von etwa 10%, was man der mangelhaften Methodik zuschrieb. Die Darstellung der Verbindung wurde nunmehr wiederholt und in ihrem Verlauf analytisch verfolgt. Es wurde festgestellt, daß bei der Reaktion nicht 2 CO, sondern etwa  $2.6 \text{ CO}/[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  frei werden. Auch die Analysenwerte der erhaltenen Substanz sprechen eindeutig für die Formulierung  $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Dieses Salz wurde nun aus  $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Na}$  in wäßriger Lösung dargestellt und in seinen Eigenschaften mit der aus Kobaltcarbonyl und *o*-Phenanthrolin erhaltenen Substanz verglichen. Die Identität beider Verbindungen konnte durch Analyse, Leitfähigkeitsmessung, polarisationsoptisches Verhalten und Debye-Scherrer-Aufnahmen bewiesen werden.

Die untersuchten N- und O-Basen reagieren somit stets mit dem dimeren Kobalt-tetracarbonyl im Sinne einer Disproportionierung, die zur Bildung von komplexen Kobalt(II)-Kationen und Carbonylat-Anionen führt. Vorläufige theoretische Vorstellungen über den Mechanismus dieser eigenartigen Reaktionen wurden für die Tetracarbonyle des Eisens und Kobalts bereits an anderer Stelle entwickelt<sup>3</sup>). Weitere Präzisierungen dieser Anschauung sollen am Abschluß der umfangreichen experimentellen Arbeiten erfolgen. Hier soll zunächst nur auf eine speziell beim Kobalt aktuelle Frage eingegangen werden.

Angesichts der Tatsache, daß beim Kobalt in komplexen, koordinativ gesättigten Kationen die Oxydationsstufe + 3 so sehr bevorzugt ist, erscheint es eigentümlich, daß die beobachtete Valenzdisproportionierung nicht zu  $\text{Co}^{3\oplus}$  und  $\text{Co}^{1\oplus}$  führt, wie etwa bei der CO-Reaktion von Kobalt(II)-Thio-komplexen<sup>8</sup>). In diesem Falle wären nämlich Anion und Kation des Reaktionsproduktes, etwa  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  durch eine abgeschlossene Edelgasschale ausgezeichnet. Das kürzlich bestimmte Redox-Normalpotential<sup>9</sup>) des  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  gestattet nun diese Frage zu beantworten. Aus der hier angeführten Zusammenstellung



<sup>8</sup>) W. Hieber u. R. Brück, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 29, 35 [1952]; M. P. Schuber, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4563 [1933].

<sup>9</sup>) W. Hieber u. W. Hübel, Z. Naturforsch. **7 b**, 323 [1952]; Z. Elektrochem. **57**, [1953] i. Druck.

<sup>10</sup>) Ber. nach Angaben von W. M. Latimer, „Oxydation Potentials“, Prentice-Hall, Inc. New York 1952.

ergibt sich, daß eine solche Verbindung gegenüber einem Redoxzerfall gemäß



instabil ist. Tatsächlich werden  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Ionen von Luteo-Kationen primär in obigem Sinne oxydiert. Bei der sekundären Zersetzung des Kobaltcarbonyls, das durch Ausschütteln mit Petroläther abgefangen werden kann, entsteht Kobalt in äußerst reaktionsfähiger Form, so daß es mit den Hydroxyl-Ionen des Wassers Kobalthydroxyd liefert. Die Protonen geben dabei mit noch vorhandenem Carbonylat flüchtigen Carbonylwasserstoff. In komplizierter Reaktionsfolge wird so bei Anwendung von überschüssigem Luteo-Salz das vorhandene Carbonylat völlig zerstört. Was hier für Ammoniak experimentell bestätigt werden konnte, dürfte auch für andere N- und O-Komplexe gelten. Ein komplexes Kobalt(III)-Kation müßte nämlich, wie sich leicht errechnen läßt, eine Bildungsenergie von etwa 50 Kal. besitzen, um mit dem Carbonylat-Ion ein beständiges Salz zu geben.

Wie das Redox-Potential des Kobalt(II)-hexaquo-Kations zeigt, ergibt sich auch hier durch Kombination mit dem Carbonylat-Anion ein Salz, das gegenüber einem Redox-Zerfall instabil ist. Allerdings bleibt die Zerfallsgeschwindigkeit trotz der größeren Potential-Differenz stark hinter der des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  zurück, so daß erst nach Tagen deutliche Zersetzungserscheinungen merklich werden. Beim Versuch, das Hexaquo-Salz,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , durch Eindampfen der Reaktionslösung zu isolieren, tritt jedoch schließlich spontane Zersetzung ein. Durch analoge Betrachtungen ist auch die geringe Stabilität der aus Kobaltcarbonyl und Alkohol erhaltenen Produkte zu erklären.

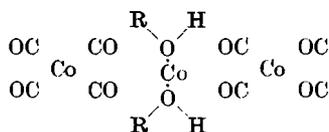
Abschließend sollen noch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an den dargestellten Verbindungen in Aceton (20°,  $\nu = 1250$ ) diskutiert werden:

Verbindung	Molare Leitfähigkeit
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_2)_3] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	230
$[\text{Co en}_3] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	180
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	160
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_{1,87}] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	80
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_n] [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	180

Wie die Zusammenstellung zeigt, handelt es sich bei den aufgeführten Verbindungen durchaus um normale Elektrolyte, deren Leitfähigkeitsabstufung in erster Linie durch die unterschiedlichen Radien<sup>11)</sup> der komplexen Kationen zu erklären ist. Der auffallend niedrige Wert des Alkoholo-kobalt-(II)-kobaltcarbonylats scheint auf die Entstehung von weniger polaren Typen

<sup>11)</sup> Vergl. P. Walden, „Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen“, Handbuch der angew. phys. Chemie, 1924, Bd. XIII, S. 88 usw.

zu deuten, bei denen die am Kation frei gewordenen Koordinationsstellen durch Kohlenoxyd vom Anion mitbesetzt werden (vergl. die folgende Formel):

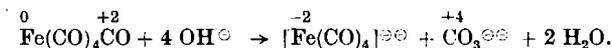


Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß das Lösungsmittel nicht sofort die leeren Stellen am Kation besetzen und die Leitfähigkeit erhöhen kann.

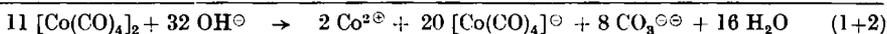
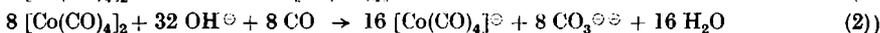
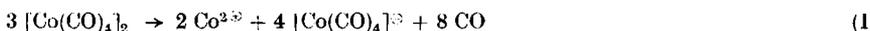
Somit tragen die Leitfähigkeitsmessungen in eindrucksvoller Weise zur Klärung der Struktur der erhaltenen Reaktionsprodukte bei.

## II. Reaktion mit Hydroxyl-Ionen (eigentliche Basenreaktion)

Das besondere Merkmal der Reaktion mit Hydroxyl-Ionen ist die Bildung von Carbonat infolge Elektronenübergang vom Kohlenoxyd zum Carbonylmetall. Sie wird verursacht durch die leichte Oxydierbarkeit des koordinativ gebundenen Kohlenoxyds einerseits und dem Bestreben zur Bildung edelgas-konfigurierter Carbonylat-Anionen andererseits. Besonders klar verläuft diese Reaktion mit Eisenpentacarbonyl in starken Laugen. Hier besitzt nämlich das bei der Bildung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  frei werdende Mol. CO gerade das der Carbonylat-Bildung entsprechende Reduktionsäquivalent:



Wie bereits früher<sup>1)</sup> beobachtet wurde, verläuft die Reaktion beim dimeren Kobaltcarbonyl erheblich komplizierter. Dies ist verständlich, da hier die CO-Koordination im Carbonyl und im Carbonylat-Anion dieselbe ist. Die damals im wäßrigen Medium durchgeführten Versuche verliefen infolge des hydrophoben Charakters des Kobaltcarbonyls nur außerordentlich langsam und unvollständig. Qualitativ ließ sich aber bereits die Bildung von Carbonylat-Anion neben  $\text{Co}^{2+}$  feststellen. Es lag nun nahe, diese Umsetzung in einem homogenen System zu untersuchen. Als ideales Medium erwies sich in dieser Hinsicht alkoholische Lauge, in der die Reaktion bei genügend großer Hydroxyl-Ionen-Konzentration bereits nach wenigen Minuten beendet ist. Sie verläuft unter Verknüpfung der beiden nunmehr unterschiedenen Gruppen von Basenreaktionen im Sinne maximaler Carbonylat-Bildung. So entstehen bis zu 1.8 g-Ion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Diesem Befund kann durch Annahme nachfolgender Bruttogleichungen Rechnung getragen werden:

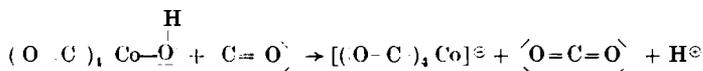


Es wird also das bei der ersten Teilreaktion frei werdende Kohlenoxyd quantitativ zur weiteren Reduktion des noch vorhandenen  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  verbraucht; dieser Vorgang, entspr. Teilgleichung 2, ist als die eigentliche Basenreaktion anzusprechen.

Der kinetische Ablauf dieser Umsetzung ist mit der Annahme einer Reaktionsfolge mit kurzlebigen Zwischenzuständen, die im Zweierstoß reagieren können, zu erklären:

- a)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus + [\text{Co}(\text{CO})_4]^\oplus$ ,
- b)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus + \text{OH}^\ominus \rightarrow \text{Co}(\text{CO})_4\text{OH}$ ,
- c)  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{OH} + \text{CO} \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus + \text{CO}_2 + \text{H}^\oplus$ .

Die Elektronenformulierung des Vorgangs c) ergibt folgendes Bild<sup>12)</sup>:



Das Ausmaß der Carbonylat-Bildung zeigt eine Abhängigkeit von der Konzentration der verwendeten Lauge:

Konz. d. alkohol. Lauge	4 n	1 n	1/2 n	1/10 n
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	1.80	1.77	1.77	1.72
$\text{Co}^{2\ominus} / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .....	0.20	0.22	0.23	0.28

Bei der Reaktion des dimeren Kobaltcarbonyls mit Hydroxyl-Ionen in Form alkoholischer Lauge wird also die maximal mögliche Menge Carbonylat-Anion gebildet.

Hrn. Direktor Dr., Dr.-Ing. c.h. E. Kuss, Duisburger Kupferhütte, und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München (Stiftung der Lech-Chemie, Gersthofen) danken wir verbindlichst für ihre wertvolle Unterstützung.

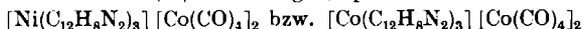
### Beschreibung der Versuche

Bei der Durchführung der Reaktionen war auf äußerste Reinheit aller Reaktionskomponenten und Lösungsmittel, sowie auf peinlichsten Sauerstoffausschluß zu achten. Das verwendete Kobaltcarbonyl mußte für jede Umsetzung frisch umkristallisiert werden. Für die exakte analytische Verfolgung der Reaktionen hat sich folgende Arbeitsmethodik als zweckmäßig erwiesen:

Als Reaktionsgefäße dienen im allgemeinen Schlenk-Rohre geeigneter Größe (100 bis 250 cm), die mit Normalschliffen und Schiffischen Hähnen versehen sind. Feste Substanzen werden im Stickstoff-Gegenstrom eingefüllt, Flüssigkeiten i. Hochvak. ein-kondensiert. Vor Beginn der Reaktion wird das Gefäß hoch evakuiert und geschlossen. Lösungen saugt man nachträglich durch einen aufgesetzten Tropftrichter ein.

Untersuchung des Reaktionsverlaufs: Die bei der Reaktion gebildeten Gase werden nach dem Töpler-Prinzip abgepumpt, in eine Gasbürette übergeführt und nach den üblichen Methoden analysiert<sup>13)</sup>.

Besonders wesentlich war die Bestimmung des entstandenen Carbonylat-Anions. Dieses wurde aus der mit Wasser verdünnten Reaktionslösung durch Zusatz von Tri-*o*-phenanthrolin-Metall(II)-Salzlösungen, speziell des Nickels und Kobalts, als



<sup>12)</sup> Vergl. hierzu W. Hieber u. F. Seel, FIAT Review, Naturforschung u. Medizin in Dtschld. (1939--1946), Bd. 24 II, 124.

<sup>13)</sup> Die angegebenen Gasvolumina sind auf Normalbedingungen reduziert.

gefällt. Während die analytische Bestimmung der nickelhaltigen Fällung am besten durch Jod-Pyridin-Zersetzung und anschließende CO-Messung erfolgt<sup>14)</sup>, erwies sich die in der folgenden Abhandlung<sup>15)</sup> beschriebene Carbonylat-Bestimmung in dem als Metall nur Kobalt enthaltenden Komplex durch einfaches Verglühen zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als wesentlich einfacher und zuverlässiger.

Zur Isolierung fester Reaktionsprodukte vertauscht man den Schlenkrohr-Aufsatz im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom mit einer Glasfritte und filtriert den Gefäßinhalt durch Kippen um  $180^\circ$  in ein zweites Schlenk-Rohr. Waschflüssigkeiten werden durch den seitlichen Ansatz des zu spülenden Gefäßes eingesaugt. Die Substanz wird dann auf der Fritte i. Hochvak. getrocknet und in ein kleines, auch als Wägegefäß zu verwendendes Schlenk-Rohr übergeführt.

Analyse der Präparate: Die Kobalt-Bestimmung erfolgte im allgemeinen durch Aufschluß mit ammoniakal. Wasserstoffperoxyd und nachfolgende Fällung als Kobalt-pyridinrhodanid,  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Zur Bestimmung des Kohlenoxyds wird mit Pyridin und wäbr. Jod-Kaliumjodid-Lösung zersetzt. Das Kohlenoxyd wird durch Auskochen des Reaktionsgemisches schließlich quantitativ entbunden und abgepumpt.

Die Leitfähigkeitsmessungen werden in einem graduierten Gefäß vorgenommen, das die Einführung von Substanz und Lösungsmittel im Stickstoff-Gegenstrom gestattet. Zur Messung wurde ein Lyograph verwendet. Um vergleichbare Werte zu erzielen, wurde stets bei  $20^\circ$  in Aceton und einer Verdünnung von etwa 1250 l/Mol gearbeitet. Das verwendete Aceton war 2 mal über wasserfreier Soda destilliert und hatte eine spez. Leitfähigkeit von  $0.3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ .

### 1.) Kobaltcarbonyl und Ammoniak

709.3 mg (entspr. 2.074 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  wurden in 20 ccm Petroläther (Sdp. 60 bis  $80^\circ$ ) gelöst. Beim langsamen Durchleiten von Ammoniak-Gas entfärbte sich die dunkel-rotbraune Lösung unter Abscheidung orangefarbener Kristalle. Das entweichende Gas wurde über verd. Schwefelsäure aufgefangen. Bis zur vollständigen Entfärbung der Carbonyl-Lösung entstanden 122.0 ccm CO (5.443 mMol), entspr. 2.624 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Das quantitativ abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und kurz getrocknet.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  Ber. Co 35.13 CO 44.54 Gef. Co 34.81 CO 44.10

Leitfähigkeit: 10.1 mg Sbst. in 25.0 ccm Aceton:  $\kappa = 128.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ ;  $\nu = 1250$  l/Mol;  $\mu = 161 \Omega^{-1}$ .

Die sehr luftempfindlichen, orangefarbenen Kristalle sind in Wasser, Aceton und Alkohol gut löslich. Die wäbr. Lösung gibt mit Sulfid und Tri-*o*-phenanthrolin-Metall(II)-Salz-Kationen die entsprechenden Fällungen.

### 2.) Kobaltcarbonyl und Äthylendiamin

#### a) Tri-äthylendiamin-kobalt(II)-di-kobaltcarbonylat

902.0 mg (entspr. 2.638 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  wurden in 10 ccm Toluol gelöst und mit 3 ccm einer 30-proz. Äthylendiamin-Lösung geschüttelt. Im Verlaufe einer Stunde entfärbte sich die Carbonyl-Lösung völlig. Die wäbr. Phase nahm zunächst eine rötliche Farbe an und schied dann schwach rosafarbene Kristalle ab. Die bei der Reaktion entbundene Gasmenge betrug 154.8 ccm (6.906 mMol), entspr. 2.618 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, erst mit Eiswasser, dann mit Äther gewaschen und getrocknet.

$[\text{Co en}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  Ber. Co 30.42 CO 38.55 N 14.46  
Gef. Co 30.08 CO 38.18 N 14.57

Leitfähigkeit: 12.2 mg Sbst. in 26.2 ccm Aceton;  $\kappa = 143.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ ;  $\nu = 1250$  l/Mol;  $\mu = 179 \Omega^{-1}$ .

<sup>14)</sup> H. W. Sternberg, I. Wender u. M. Orchin, *Analytic. Chem.* **24**, 174 [1952].

<sup>15)</sup> W. Hieber u. H. Fränkel, Über Metallcarbonyle, LIX. *Mitteil., Chem. Ber.* **86**, 710 [1953].

Die relativ luftbeständigen, rosafarbenen Kristalle sind in Wasser, Aceton und Alkohol gut löslich. Die wäßr. Lösung der Verbindung gibt die normalen Ionen-Reaktionen.

### b) Reaktionen des $[\text{Co en}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

Fällung des Anions: 107.0 mg Sbst. (entspr. 0.184 mMol) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit Tri-*o*-phenanthrolin-Nickelchlorid-Lösung versetzt. Der sofort ausfallende, leuchtend orangefarbene Niederschlag von  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  enthielt 32.7 ccm CO, entspr. 99.18% des Gesamt-CO.

Fällung des kationischen Zentralatoms: 121.0 mg Sbst. (entspr. 0.208 mMol) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit Natriumsulfid-Lösung versetzt. Die Kobalt-Bestimmung des schwarzen Sulfidniederschlags ergab 32.84% des Gesamt-Co.

Substitution am Kation: 93.2 mg Sbst. (entspr. 0.160 mMol) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer wäßr. Lösung von *o*-Phenanthrolin versetzt. Der sofort ausfallende, ockerfarbene Niederschlag von  $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  enthielt 99.19% des Gesamt-Co.

Säurezersetzung: 183.5 mg Sbst. (entspr. 0.316 mMol) wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in der für die Darstellung von Kobaltcarbonylwasserstoff üblichen Apparatur<sup>16)</sup> mit *n* HCl unter Eiskühlung langsam zersetzt. Nach vollständiger Entfernung des gebildeten Carbonylhydrids im Stickstoff-Strom wurde von spurenweise gebildetem Kobaltcarbonyl abfiltriert und das  $\text{Co}^{2+}$  im Filtrat bestimmt; gef. 35.28% Co des Gesamt-Co.

Fällung des Kations: Eine gesätt. wäßr. Lösung der Substanz wurde mit einem Überschuß von Äthylendiaminhydrat und konz. Ammoniumsulfat-Lösung versetzt. Es schied sich ein voluminöser, fleischfarbener Niederschlag von  $[\text{Co en}_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ab.

c) Das Verhalten von Kobaltcarbonyl gegenüber wasserfreiem Äthylendiamin wurde bereits oben beschrieben.

### 3.) Kobaltcarbonyl und Methanol

524.8 mg  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (entspr. 1.535 mMol) wurden mit 10 ccm Methanol umgesetzt. Die Reaktion trat bereits bei Zimmertemperatur mit lebhafter Gasentwicklung ein. Die erst rotbraune Lösung wurde dabei dunkelrot. Es wurden 90.5 ccm CO (4.038 mMol), entspr. 2.631 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  entbunden. Ohne weitere Gasentwicklung hellte sich die Farbe der Lösung schließlich deutlich auf. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser entstand eine klare Lösung; hieraus wurden mit Natriumsulfid 34.02% des Gesamt-Co gefällt.

In einem zweiten Versuch wurde das gebildete Carbonylat bestimmt: 307.2 mg  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (entspr. 0.898 mMol) und 10 ccm Methanol lieferten 52.6 ccm CO (2.347 mMol), entspr. 2.612 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Die Zersetzung des erhaltenen  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  mit Jod-Pyridin-Lösung ergab 105.2 ccm CO (4.694 mMol), entspr. 1.306  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ / $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

Die bei einem 3. Versuch erhaltene Reaktionslösung wurde i. Hochvak. bei  $-20^\circ$  vorsichtig eingedunstet. Es verblieb ein dunkelroter Sirup, der bei Zimmertemperatur unter Schwarzfärbung und Abgabe von Methanol fest wurde. Nach einmaligem Digerieren mit Petroläther (Sdp. 30–40°) wurde abgesaugt und getrocknet. Gef. 39.45% Co und 48.78% CO; ber. nach  $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{OH})$  (frühere Formulierung<sup>4)</sup>) 40.66% Co bzw. 48.27% CO.

Zur Reinheitsprüfung wurden 123.8 mg der Substanz längere Zeit mit Methanol behandelt. Das Produkt löste sich nur zögernd und unvollständig. Es hinterließ ein dunkler Rückstand von metallischem Kobalt. Die Co-Bestimmung ergab 10.9 mg  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , entspr. 1.05% Co. Nunmehr errechnet sich für den löslichen Anteil ein Co-Gehalt von 38.40%, entspr. einem Verhältnis Co:CO = 1:2.673. Der isolierten Verbindung kommt also die Formulierung  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_{1.87}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  zu. Sie ist sehr luftempfindlich und löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton nur langsam. Längere Behandlung mit Petroläther bzw. Trocknung i. Hochvak. bei etwas erhöhter Temperatur führt zur teilweisen Zersetzung unter Abgabe von CO.

Leitfähigkeit: 9.3 mg Sbst. in 25.9 ccm Aceton;  $\kappa = 61.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ ;  $\nu = 12501/\text{Mol}$ ;  $\mu = 79 \Omega^{-1}$ .

In einem besonderen Versuch wurde die Leitfähigkeit des hellroten, sirupartigen Reaktionsproduktes untersucht. 10.4 mg  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  wurden im Leitfähigkeitsgefäß mit

<sup>16)</sup> W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 315 [1952].

0.5 ccm Methanol umgesetzt und die entstandene Lösung mit Aceton auf 24.8 ccm aufgefüllt. Bei 20° betrug  $\kappa = 149 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ . Ein Blindversuch ergab für Aceton mit 2% Methanol für  $\kappa 6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ . Daraus errechnet sich die Leitfähigkeit der in Lösung befindlichen Verbindung:  $\kappa = 143 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ ;  $v = 1250$  l/Mol;  $\mu = 179 \Omega^{-1}$ .

#### 4.) Kobaltcarbonyl und Äthanol

Die Reaktion verläuft in gleicher Weise wie beim Methanol beschrieben. 280.8 mg (entspr. 0.821 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  und 10 ccm Äthanol lieferten 48.2 ccm CO (2.150 mMol), entspr. 2.62 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Die Carbonylat-Bestimmung ergab 1.30 g-Ion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

#### 5.) Kobaltcarbonyl und Wasser

341.9 mg (entspr. 1.00 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , gelöst in 20 ccm Petroläther, wurden im evakuierten Einschmelzrohr (150 ccm Inh.) mit 40 ccm Wasser etwa 3 Tage intensiv geschüttelt. Unter zunehmender Aufhellung der Petroläther-Lösung wurde die wäbr. Schicht durch gebildetes  $[\text{Co}(\text{OH})_2]^{2\oplus}$  blaß-rosa. Gef. 62.7 ccm CO, entspr. 2.79 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Die Jod-Pyridin-Zersetzung des als  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  gefällten Carbonylats ergab 112.1 ccm CO, entspr. 1.25 g-Ion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

#### 6.) Kobaltcarbonyl und o-Phenanthrolin

Versuch 1: 684.0 mg (entspr. 2.00 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  wurden in 20 ccm Methanol gelöst. Bei der sofort einsetzenden lebhaften Reaktion entstanden 117.0 ccm CO (5.220 mMol), entspr. 2.610 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Bei Zusatz von 812 mg o-Phenanthrolin-hydrat in Methanol schieden sich ohne weitere Gasentbindung braunrote Nadeln ab. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 994 mg, entspr. 80% d.Theorie.

Versuch 2: Die Verbindung wurde zum Vergleich aus den entsprechenden Ionen dargestellt. Eine wäbr. Lösung von Natriumkobaltcarbonylat wurde mit einer Lösung von Tri-o-phenanthrolin-Kobaltchlorid versetzt. Der in ockerfarbenen Flocken ausfallende Niederschlag konnte durch Umkristallisieren aus Aceton + Wasser in Form bräunlicher Nadeln erhalten werden.

Zum weiteren Vergleich der beiden Produkte wurden diese nochmals aus Aceton + Wasser umkristallisiert. Die polarisationsoptische Untersuchung ergab in beiden Fällen gelbe Nadeln, die polarisiertes Licht gerade löschen.

Die röntgenographische Untersuchung mit Cr-  $K_\alpha$  ergab übereinstimmende Pulverdiagramme.

Versuch 3: Bei der Reaktion von Kobaltcarbonyl und o-Phenanthrolin wurde schließlich noch das o-Phenanthrolin-hydrat von Anfang an zugesetzt. 213.0 mg (entspr. 0.622 mMol)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  und 258.0 mg (entspr. 1.3 mMol) o-Phenanthrolin-hydrat ergaben bei der Reaktion in Methanol 35.2 ccm CO (1.570 mMol), entspr. 2.521 CO/ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ; Ausb. etwa 300 mg, entspr. 77% d.Theorie.

#### Vergleich der analytischen Daten

	$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ber.	$\text{Co}(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (früh. Formulierung.4)	Vers. 1 gef.	Vers. 2 gef.	Vers. 3 gef.
Co	18.79	18.26	18.96	18.83	18.31
CO	23.75	25.95	23.19	23.44	23.12

#### Vergleich der Leitfähigkeiten

	mg Sbst.	ccm Aceton	$\kappa \cdot 10^6 [\Omega^{-1}]$	$v$ [l/Mol]	$\mu$ $[\Omega^{-1}]$
Vers. 1	19.0	25.2	183.0	1250	229
Vers. 2	18.0	23.9	181.8	1250	227
Vers. 3	16.7	22.1	181.9	1248	227

## 7.) Kobaltcarbonyl und alkoholische Lauge

Die für die Reaktionen verwendete alkohol. Lauge wurde aus festem Kaliumhydroxyd (p. A. 86-proz., Merck) und 96-proz. Äthylalkohol hergestellt, die 4 n Lauge aus festem Kaliumhydroxyd und Methylalkohol. Zur Entfernung letzter Carbonat-Spuren wurde mit einigen Tropfen wäbr. Barytlauge versetzt und unter Stickstoff filtriert.

Bei der Umsetzung mit 4 n Lauge tritt bereits nach wenigen Sekunden völlige Entfärbung der Reaktionslösung ein, aus der sich ein rosafarbener Niederschlag, ein Gemisch von basischem Kobaltcarbonat und Kaliumcarbonat, ausscheidet. Bei Verwendung von alkohol. Lauge geringerer Konzentration macht sich eine vorübergehende Rotfärbung der Lösung durch gebildetes  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  bemerkbar. Diese bleibt mit  $n/10$  Lauge bereits längere Zeit bestehen. Schließlich werden aber auch solche Reaktionslösungen unter Abscheidung des erwähnten Niederschlages völlig entfärbt.

Im Niederschlag wurden Co gravimetrisch als  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{CO}_3^{\ominus\ominus}$  durch Säurezersetzung und nachfolgende  $\text{CO}_2$ -Messung bestimmt. Das Filtrat nach der Carbonylat-Fällung wurde eingengt und zur Erfassung der noch gelösten Carbonat-Spuren durch Ansäuern zersetzt.

## Versuchsergebnisse

mg [Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	entspr. mMol	Normalität d. Lauge	CO	CO <sub>3</sub> <sup>⊖⊖</sup>	Co <sup>2⊖</sup>	[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>⊖</sup>
			[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>			
302	0.883	4 n	0.04	0.67	0.20	1.80
236	0.690	1 n	0.07	0.65	0.22	1.77
219.2	0.627	0.5 n	0.12	0.65	0.23	1.77
243.4	0.711	0.1 n	0.25	0.61	0.28	1.71

### 113. Walter Hieber und Helmut Fränkel: Über Metallcarbonyle, LIX. Mitteil.\*): Die Bestimmung des Tetrakohlenoxyd („Carbonylat“-) Anions in Reaktionssystemen von Kobalt- und Eisencarbonylen

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 12. März 1953)

Systematische Untersuchungen der Basen-Reaktion der Metallcarbonyle, insbesondere der Tetracarbonyle des Kobalts und Eisens, erforderten eine einfache Methode zur Bestimmung der hierbei gebildeten Carbonylat-Anionen  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^\ominus$ . Sie beruht auf der Wasserunlöslichkeit der Tri-*o*-phenanthrolin-Metall(II)-Salz-Komplexe  $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2$ ; die Eisen-Verbindung mit dem Hydrogencarbonylat-Anion fällt auch aus stark alkalischen Lösungen. Wesentlich ist hierbei, daß die zu bestimmenden Komplex-Salze im Kation und Anion dasselbe Metall aufweisen; man kann so durch Bestimmung des Gesamtmetall-Gehaltes den Carbonylat-Gehalt ermitteln.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverlaufs des Kobalt-tetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen\*) war es erforderlich, eine einfache Methode zur Bestimmung des in solchen Systemen gebildeten Carbonylat-Anions,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ ,

\*) LVIII. Mitteil.: W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, s. vorstehende Mitteil., Chem. Ber. 86, 700 [1953].