

Löst man 280 mg der Verbindung in Petroläther/Aceton (1:1) und leitet Ammoniak ein, so scheiden sich 310 mg orangefarbenes Hexammin-kobalt(II)-bis-[tetracarbonyl-kobaltat] ab; die Umsetzung unter Ersatz des Dioxans gegen 6 Moll. Ammoniak verläuft somit quantitativ.

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1/2}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (444.9) Ber. Co 39.71 CO 50.33 C 26.96 H 0.90
Gef. Co 39.62 CO 49.71 C 26.49 H 0.47

Leitfähigkeit der frisch bereiteten Lösung: 7.9 mg Subst. in 20.4 ccm Aceton; $\nu = 1148$ l/Mol; $\kappa = 51 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu = 59 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

OTTO VOHLER

IR-Absorptionsmessungen an verschiedenartigen Kobaltcarbonyl-Verbindungen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 17. März 1958)

Auf Grund des Vergleichs von IR-aktiven C—O-Valenzschwingungsfrequenzen verschiedenartiger Kobaltcarbonyl-Verbindungen werden echte Substitutionsprodukte vom Typ $(\text{OC})_3\text{Co} \cdot \text{RC}_2\text{R}' \cdot \text{Co}(\text{CO})_3$ und ionogene Tetracarbonyl-kobaltate eindeutig unterschieden. Die weniger stabilen Reaktionsprodukte von Kobaltcarbonyl mit Ketonen und Nitrilen stellen Übergangsglieder dar, in denen die ionogene Struktur präformiert ist.

Nachdem Elektronenbeugungs- und Röntgenuntersuchungen an Metallcarbonylen auf Grund der beobachteten Verkürzung des Metall-Kohlenstoff-Abstandes auf einen beträchtlichen Anteil einer mesomeren Doppelbindungsstruktur an der Me—C-Bindung schließen ließen, wurden in letzter Zeit Messungen dielektrischer, magnetochemischer und spektroskopischer Eigenschaften der Metallcarbonyle zur Klärung ihrer Struktur herangezogen²⁾. Die Infrarot- und Raman-Spektroskopie gestatten bei relativ einfach gebauten Molekülen die Ausrechnung von Bindungskraftkonstanten, durch deren Vergleich wichtige Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse gewonnen werden. Die mittels des Matrizenkalküls erhaltenen Valenzkraftkonstanten der Me—C- und C—O-Bindung stellen ein unmittelbares Maß für das Gewicht einer mesomeren $\text{Me} \rightleftharpoons \text{C}=\text{O} \rangle$ -Struktur dar, deren Anteil um so größer wird, je höher das Zentralmetall formal negativ aufgeladen ist.

Indessen führen derartige Modellrechnungen nur bei genauer Kenntnis der Abmessungen einer Molekel zur exakten Ermittlung ihrer Kraftkonstanten, so daß es

¹⁾ 89. Mitteil. über Metallcarbonyle (von W. HIEBER und Mitarbb.). — 88. Mitteil.: W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. **91**, 1156 [1958], vorstehend.

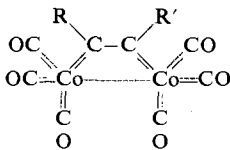
²⁾ Vgl. z. B. E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 232 [1956], und die dort zit. Lit.; W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].

andernfalls sinnvoll ist, von der Aufstellung der Matrixelemente für die potentielle und kinetische Energie abzusehen und bei isosteren Verbindungen die Valenzfrequenzen direkt zu vergleichen. Dies ist ohne weiteres gerechtfertigt, wenn man sich auf Reihen isoelektronischer Verbindungen beschränkt, die, wie z. B. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$, zur gleichen Symmetrieklasse gehören und deren \mathfrak{F} - und \mathfrak{G} -Matrizen deshalb *dieselbe Form* besitzen.

Im allgemeinen führen Umsetzungen von Metallcarbonylen mit Ammoniak, Pyridin und Aminen wegen des Unvermögens dieser Liganden zur Ausbildung von Resonanzdoppelbindungen unter Valenzdisproportionierung zu komplexen Carbonylmetallaten, während Liganden wie Acetylen und dessen Derivate Molekülkomplexe, d. h. nichtionogene echte Substitutionsprodukte bilden. Im folgenden werden C—O-Valenzfrequenzen beider Klassen untersucht. Die Lage der Absorptionsbanden erlaubt die eindeutige Unterscheidung der Substitutionsprodukte von Verbindungen, die unter Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls entstehen und die für das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Ion charakteristische $\nu_{\text{C—O}}$ der Rasse F_2 bei etwa $1880\text{—}1910\text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

ECHTE SUBSTITUTIONSPRODUKTE

Die Umsetzungsprodukte von Kobaltcarbonyl³⁾ oder Kobaltcarbonylquecksilber⁴⁾ mit Phenylacetylen und Tolan vom Typ $(\text{OC})_3\text{Co}\cdot\text{RC}_2\text{R}'\cdot\text{Co}(\text{CO})_3$ sind *nicht-ionogen* gebaut und ihre drei C—O-Valenzschwingungen liegen infolgedessen im Bereich der endständigen $\nu_{\text{C—O}}$ des $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$ (vgl. Tab. und Abbild.). Eine geringfügige Verschiebung läßt hier nicht widerspruchsfrei auf einen entsprechend geringeren oder vermehrten Anteil einer mesomeren Doppelbindungsstruktur schließen, da durch den Eintritt des Substituenten an Stelle zweier CO-



Gruppen in die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Molekel die Symmetrie erniedrigt wird und somit ein direkter Vergleich der Frequenzen nicht mehr zulässig ist. Jedoch unterscheiden sich die C—O-Valenzfrequenzen dieser Verbindungen in eindeutiger Weise von denen der komplexen Carbonylkobaltate.

Bemerkenswert ist indessen die Abwesenheit von Absorptionsbanden, die Kohlenoxydbrücken zuzuordnen wären, so daß die zweikernige Struktur³⁾ (obenstehende Formel) auch durch die IR-Spektren gestützt wird, zumal keine $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ auftreten.

KOMPLEXE CARBONYLKOBALTATE

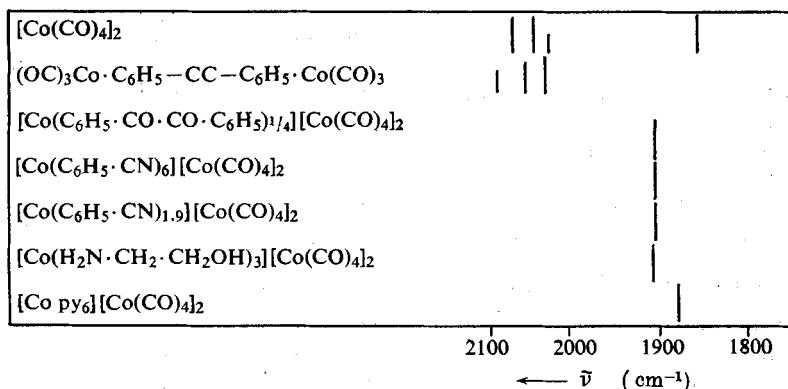
Als typische Vertreter der ionogen gebauten Tetracarbonylkobaltate⁵⁾ wurden $[\text{Co py}_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $[\text{Co}((\text{CH}_2)_2\text{NH})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ sowie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Co}(\text{HN}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})_2)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $[\text{Co}(\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ untersucht. Alle diese Verbindungen zeigen die IR-aktive C—O-Valenzschwingung der Rasse F_2 des Anions in methanolischer Lösung und im Gegensatz

3) Vgl. auch H. W. STERNBERG und J. WENDER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1457 [1954].

4) W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. **90**, 1259 [1957] und die dort⁹⁾ zit. Lit.

zu den Nitril- und Ketonprodukten (s. u.) auch in Festsubstanz (vgl. Tab. und Abbild.). Die ν_{C-O} des $[Co(CO)_4]^\ominus$ -Ions ist entsprechend der höheren formalen negativen Aufladung des zentralen Kobaltatoms und dem dadurch bedingten größeren Doppelbindungsanteil der Me—C-Bindung längerwellig als die entsprechende IR-aktive C—O-Valenzschwingung des isosteren Nickelcarbonyls. Besonders ausgeprägt ist die Frequenzverminderung bei den extrem polaren Typen mit den Kationen $[Co py_6]^{2\oplus}$ oder $[Co(HN(CH_2)_2)_6]^{2\oplus}$.

Bei dem Versuch, die Verbindungen $[Co(C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5)_{1/4}][Co(CO)_4]_2$, $[Co(CH_3 \cdot CN)_6][Co(CO)_4]_2$ und $[Co(C_6H_5 \cdot CN)_6][Co(CO)_4]_2$ als Festsubstanzen in KBr einzupressen, trat stets Zersetzung unter Bildung von $[Co(CO)_3]_4$ ein⁵⁾. Es konnte somit in allen Fällen nur das Spektrum des tetrameren Kobalttricarbonyls erhalten werden. Während $[Co(C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5)_{1/4}][Co(CO)_4]_2$ in Cyclohexan völlig unlöslich ist, wird es selbst von Tetrachlorkohlenstoff rasch zersetzt, wobei $[Co(CO)_3]_4$ in Lösung geht und dessen Banden im Spektrum erscheinen.



C—O-Valenzfrequenzen (IR) verschiedenartiger Kobaltcarbonyl-Verbindungen (vgl. auch Tab.)

Die Lösungen der unterhalb -10° beständigen Hexanitrid-Verbindungen $[Co(CH_3 \cdot CN)_6][Co(CO)_4]_2$ und $[Co(C_6H_5 \cdot CN)_6][Co(CO)_4]_2$ in Methanol zeigen erwartungsgemäß bei 1900 bzw. 1905 cm^{-1} die ν_{C-O} (f_2) des Carbonylmetallat-Anions. Bei den nitrilärmeren Substanzen hingegen wäre zu erwarten, daß eine Aufspaltung der Schwingungsbanden eintritt, da ein Teil der Kohlenoxydmoleküle Brückenfunktionen zu dem valenzmäßig nicht abgesättigten kationischen Kobalt(II) ausüben dürfte. Analog den Leitfähigkeitsmessungen sollte sich jedoch in der Lösung nach kurzer Zeit die ionogene Struktur herausbilden. Die Absorptionsspektren der frisch bereiteten Lösungen von $[Co(C_6H_5 \cdot CN)_{1.9}][Co(CO)_4]_2$, $[Co(CH_3 \cdot CN)_{1.6}][Co(CO)_4]_2$ und $[Co(C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5)_{1/4}][Co(CO)_4]_2$ in Methanol zeigen indessen von Anfang an wie die Hexanitrid-Verbindungen die C—O-Valenzfrequenz des $[Co(CO)_4]^\ominus$ -Anions, deren Intensität sich während der Messung nicht ändert. Auf Grund dieser Ergebnisse ist also anzunehmen, daß auch in den koordinativ unge-

⁵⁾ W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. 91, 1156 [1958] und die dort¹⁾ zit. Lit.

sättigten Typen die ionogene Struktur präformiert ist. Die valenzmäßige Absättigung des kationischen Kobalt(II) in Festsubstanz könnte auch elektrostatisch im Sinne BJERRUMScher assoziierter Ionenpaare erfolgen.

C—O-Valenzfrequenzen verschiedenartiger Kobaltcarbonyl-Verbindungen

Substanz	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{C-O}$ (cm ⁻¹)	Intensität
(OC) ₃ Co(C ₆ H ₅ -C ₂ -H)Co(CO) ₃	Methanol	2096	m *)
		2059	ss
		2033	ss
(OC) ₃ Co(C ₆ H ₅ -C ₂ -C ₆ H ₅)Co(CO) ₃	Aceton	2093	m
		2054	s
		2028	ss
	Benzol	2088	m
		2054	s
		2026	ss
	KBr (fest)	2087	m
		2046	s
		2014	ss
[Co(C ₆ H ₅ ·CO·CO·C ₆ H ₅) _{1/4}][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1904	ss
[Co(CH ₃ ·CN) ₆][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1900	ss
[Co(CH ₃ ·CN) _{1,6}][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1900	ss
[Co(C ₆ H ₅ ·CN) ₆][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1905	ss
[Co(C ₆ H ₅ ·CN) _{1,9}][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1905	ss
[Co(H ₂ N·CH ₂ ·CH ₂ OH) ₃][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1907	ss
[Co(HN(CH ₂ ·CH ₂ OH) ₂) ₂][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1907	ss
	KBr (fest)	1916	ss
[Co(N(CH ₂ ·CH ₂ OH) ₃) ₂][Co(CO) ₄] ₂	Methanol	1907	ss
[Co(HN(CH ₂) ₂) ₆][Co(CO) ₄] ₂	KBr (fest)	1878	ss
[Co py ₆][Co(CO) ₄] ₂	KBr (fest)	1878	ss
[Co(CO) ₄] ₂	CCl ₄	2069	ss
		2043	ss
		2023	s
		1850	ss

*) m: mittel, s: stark, ss: sehr stark.

Experimentelle Bemerkungen

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-IR-Doppelstrahl-Spektrophotometer Mod. 21 aufgenommen. Mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen⁶⁾ wurden die Substanzen unter Luftausschluß mit KBr gemischt und gepreßt bzw. in den entsprechenden Lösungsmitteln gelöst und in Stickstoffatmosphäre in die Absorptionsküvetten gefüllt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem „BUND DER FREUNDE“ DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE (WACKER-Spende) bin ich für wertvolle Unterstützung zu Dank verbunden.

⁶⁾ Vgl. O. VOHLER, Dissertat., Techn. Hochschule München 1957.