

(0.9 × 150 cm) gebracht, die mit Amberlite CG 120 Typ II, 200 mesh, gefüllt war. Vor jeder Analyse wurde die Säule mit 0.2 *n* NaOH regeneriert und anschließend mit einem Citronensäurepuffer⁴⁾ auf p_H 3.5 eingestellt. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde die Temperatur der Mantelflüssigkeit konstant auf 60° gehalten. Das Eluieren der Substanz erfolgte mit einem Phosphat-Puffer von p_H 7.5⁴⁾ bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 6 ccm/Stde. Nach einem Vorlauf von ca. 450 ccm wurden mit Hilfe eines Fraktionssammlers jeweils 2-ccm-Fractionen aufgefangen. Etwa 100 Fractionen wurden mit je 1 ccm des Ninhydrin-Reagenzes nach S. MOORE und W. H. STEIN¹²⁾ versetzt, 15 Min. in einem Glycerinbad gleichmäßig auf 100° erhitzt und mit 10 ccm 50-proz. Methanol aufgefüllt. Die Ausmessung der Ninhydrinfärbung mit dem Eppendorf-Photometer in 1.0-cm-Küvetten aus opt. Spezialglas erfolgte nach Abkühlung auf Raumtemperatur, spätestens jedoch 2 Stdn. nach der Entwicklung.

¹²⁾ J. biol. Chemistry **211**, 907 [1954].

LÁSZLÓ MARKÓ, GYÖRGY BOR und GIZELLA ALMÁSY

Notiz zur Reaktion des Dikobaltoctacarbonyls mit elementarem Schwefel

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut,
Veszprém, Ungarn

(Eingegangen am 28. Oktober 1960)

Der günstige Einfluß einer Metall-Schwefel Bindung auf die Bildung von Carbonylen der Metalle der Eisengruppe ist seit langem bekannt¹⁾. Im Falle des Eisens konnten W. HIEBER und Mitarbeiter die Verbindungen $Fe_3S_2(CO)_9$ und $Fe_2S_2(CO)_6$ isolieren²⁾, die bei der Synthese von Eisenpentacarbonyl aus metallischem Eisen und Kohlenoxyd in Gegenwart von elementarem Schwefel als Zwischenprodukte auftreten können. Von Kobalt sind dagegen ähnliche Verbindungen bisher nicht isoliert worden. Dies ist um so bemerkenswerter, da bei den Oxo-Prozessen und ähnlichen Verfahren, bei denen Kobaltcarbonyle als Katalysatoren benutzt werden, der Einfluß von Schwefel und Schwefelverbindungen schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist³⁾. Die schon vor längerer Zeit isolierten Kobaltcarbonylkomplexe mit organischen Schwefelverbindungen können nicht zu diesem Typ gerechnet werden⁴⁾.

¹⁾ A. MITTASCH, Z. angew. Chem. **41**, 587, 827 [1928]; W. HIEBER, FIAT Review of German Science 1939–46, Inorganic Chemistry, Part II., S. 115–118; W. HIEBER und E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 292 [1952].

²⁾ W. HIEBER und O. GEISENBERGER, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 15 [1950]; W. HIEBER und J. GRUBER, ebenda **296**, 91 [1958].

³⁾ E. FIELD, Amer. Pat. 2683177, C. A. **49**, 10999^b [1955]; H. J. HAGENMEYER JR., Amer. Pat. 2691045, C. A. **49**, 14797^f [1955]; V. MACHO, Chem. Zvesti (Bratislava), im Erscheinen.

⁴⁾ W. HIEBER und P. SPACU, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 353 [1937].

Es ist nun gelungen, aus Dikobaltoctacarbonyl durch die Einwirkung von elementarem Schwefel Dikobaltpentacarbonylsulfid herzustellen und aus dem Reaktionsprodukt in kristallinem Zustande zu isolieren. Wahrscheinlich liegt die Verbindung in dimerer oder polymerer Form $[\text{Co}_2\text{S}(\text{CO})_5]_n$ vor, eine Molekulargewichtsbestimmung war aber infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht möglich.

Die Umsetzung zwischen Schwefel und Dikobaltoctacarbonyl verläuft in einer Heptan- oder Benzol-Lösung bei Raumtemperatur nach einer kurzen Induktionsperiode glatt und ist nach einigen Stunden beendet. Es werden dabei pro Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zwischen 3 und 5 Mol Kohlenoxyd entbunden. Die Menge des freier werdenden Kohlenoxyds steigt mit dem Molverhältnis $\text{S}:\text{Co}_2(\text{CO})_8$ langsam an, es besteht aber infolge mehrerer, parallel ablaufender Reaktionen keine einfache stöchiometrische Beziehung zwischen Schwefel, Kobalt und Kohlenoxyd.

Das IR-Spektrum in Heptan (Tabelle) zeigt 3, für endständige CO-Gruppen und eine für Kohlenoxydbrücken charakteristische Absorptionsbanden. Das Spektrum der festen Substanz, aufgenommen in einer Nujol-Suspension, hat die gleiche Struktur, nur sind die Maxima um etwa $30/\text{cm}$ verschoben, weniger scharf ausgeprägt, und es erscheinen infolge von Kristalleffekten noch schwache Satellitenbanden.

IR-Absorptionsfrequenzen von $[\text{Co}_2\text{S}(\text{CO})_5]_n$ und seinen Nebenprodukten im Gebiet der CO-Valenzschwingungen (n-Heptan-Lösung)

$[\text{Co}_2\text{S}(\text{CO})_5]_n$		Gelöster Teil bei einem Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8:\text{S} = 1:1$ (tiefbraune Lösung)		Gelöster Teil bei einem Molverhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8:\text{S} = 1:2$ (violette Lösung)	
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)
2056.3	10	2103.4	0.2	2099.6	0.1
2046.7	5.2	2049.5	10	2073.9	6.7
2033.3	7.8	2037.5	3.0	2057.8	10
1991.2	0.3	2023.5	0.4	2048.3	3.8
1901.4	2.7			2038.5	1.4
				2028.0	0.7
				2014.0	0.2

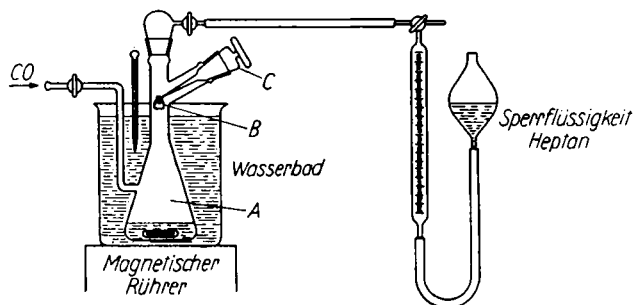
*) Relative Intensitäten ($\log I_0/I$), bezogen auf den Wert 10 der stärksten Bande.

Im allgemeinen erhält man bei der Reaktion 75–80% des eingeführten Kobalts als Dikobaltpentacarbonylsulfid, der Rest erscheint in Form löslicher Kobaltcarbonylderivate im Filtrat. Infolge seiner Schwerlöslichkeit enthält das Filtrat immer nur eine geringe Menge Dikobaltpentacarbonylsulfid. Die Farbe und das IR-Spektrum des gelösten Anteils hängen vom Verhältnis Schwefel/Dikobaltoctacarbonyl ab, was auf die Existenz mehrerer bisher nicht näher identifizierter Nebenprodukte hindeutet. Versuche, diese in kleinerer Menge entstehenden Verbindungen zu isolieren und zu identifizieren, sind im Gange.

Die bisherigen Ergebnisse lassen keine eindeutige Aussage bezüglich der Struktur des Dikobaltpentacarbonylsulfids zu. Eine monomere, zweikernige Struktur ist unwahrscheinlich, da die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen zur Ausbildung geschlossener Elektronenschalen der Metallatome nicht ausreicht. Auf Grund bekannter Analogien wird eine polymere Formulierung bevorzugt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dikobaltpentacarbonylsulfid: Sämtliche Versuche wurden in dem in der Abbild. dargestellten Apparat durchgeführt. In dem mit magnetischem Rührer und Temperiermantel versehenen Reaktionsgefäß A von etwa 100 ccm Inhalt wurden 0.10 g (3.13 mMol) *Sulphur praecipitatum* in 30 ccm analytisch reinem n-Heptan gelöst und der ganze Reaktionsraum mit Kohlenoxyd



Apparatur zur Herstellung von Dikobaltpentacarbonylsulfid

ausgespült. In den kleinen Glaskorb B wurde unter Luftausschluß 1.07 g (3.13 mMol) kristallines *Dikobaltoctacarbonyl* eingewogen, und der Korb auf den Haken des verlängerten Glasstopfens C gehängt. Es wurde noch einmal sorgfältig mit Kohlenoxyd gespült und unter Rühren die Temperatur des Bades mit einem Höppler-Ultrathermostat auf 25° eingestellt. Nach Einstellen der Temperatur und des Heptan-Dampfdruckes im gesamten System wurde durch Verdrehen des Stopfens C der Korb B mit dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in die schwefelhaltige Heptanlösung fallen gelassen. Das *Dikobaltoctacarbonyl* löste sich schnell auf, und nach einigen Minuten begann unter Kohlenoxyd-Entwicklung die Abscheidung eines metallisch-glänzenden schwarzen Überzugs, später eines feinkristallinen Niederschlags. Insgesamt wurden während 3 Stdn. 9.80 mMol CO frei, d. h. also 3.12 Mol auf 1 Mol eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Das ausgeschiedene *Dikobaltpentacarbonylsulfid* wurde unter Kohlenoxydatmosphäre abfiltriert und mit Heptan ausgewaschen. Dann wurde auf das gleiche Druckfilter 200 ccm heißes Benzol gegossen und das dunkelrotbraune Filtrat bei Raumtemperatur 24 Stdn. stehengelassen. Das *Dikobaltpentacarbonylsulfid* schied sich dabei in kleinen, dunkelrotbraun bis schwarz glänzenden Blättchen aus. Ausb. 0.30 g (33% d. Th.).

Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur ganz gering, in Wasser nicht löslich und nicht flüchtig. Sie ist beständig und bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerem Aufbewahren nicht luftempfindlich. Sie zersetzt sich unter CO-Entwicklung bei 118° in CO-Atmosphäre.

Zur Bestimmung des Kobalt- und Schwefelgehaltes wurde die Substanz im Bombenrohr mit konz. Salpetersäure und Kaliumchlorat aufgeschlossen. Das Kohlenoxyd wurde durch thermische Zersetzung freigesetzt und volumetrisch bestimmt. Zur weiteren Kontrolle wurde der Kohlenstoff auch mikroanalytisch nach der Methode von KÖRBL ermittelt.

$[\text{Co}_2\text{S}(\text{CO})_5]_n$ (290.0)	Ber. Co 40.65	S 11.06	CO 48.29	C 20.71
	Gef. Co 40.41, 40.19	S 11.00, 11.02	CO 47.8, 48.7	C 20.60, 20.74

Das Molekulargewicht konnte infolge der geringen Löslichkeit nicht bestimmt werden.

Infrarot-Absorptionsmessungen: Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Spektrometer UR-10 der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Zur Sicherung einer guten spektralen

Auflösung wurde stets das LiF-Prisma mit einer spektralen Spaltbreite um 2/cm, und n-Heptan als Lösungsmittel verwendet. Zur genauen Wellenzahlbestimmung der Absorptionsmaxima wurde unter den früher angegebenen Aufnahmebedingungen⁵⁾ immer ein Kohlenoxydspektrum mitregistriert. Da sich das $[\text{CO}_2\text{S}(\text{CO})_3]_n$ in n-Heptan nur sehr wenig löst, konnte sein Lösungsspektrum nur mit einer Schichtdicke von 1 mm aufgenommen werden. Die Spektren der gut löslichen Nebenprodukte wurden mit Schichtdicken um 0.04–0.15 mm aufgenommen.

⁵⁾ G. BOR und L. MARKÓ, Spectrochim. Acta [London] 16, 1105 [1960].

© Verlag Chemie, GmbH. 1961 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 – 65 516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. – Preis jährlich DM 190. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. – Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. – Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. – Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. – Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Hardy & Co. GmbH., Berlin W 30, Konto Nr. 820 26. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. – Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.