

WALTER HIEBER und KLAUS WOLLMANN

Kohlenoxid-Austauschreaktionen an Mangancarbonylhalogeniden und deren Substitutionsprodukten sowie kationischen, neutralen und anionischen CO-Komplexen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 21. Dezember 1961)

Der Isotopenaustausch des Kohlenoxids an Manganpentacarbonylhalogeniden $Mn(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$) sowie deren Disubstitutionsprodukten $Mn(CO)_3L_2Halg$ mit $Te(C_6H_5)_2$, *o*-Phenanthrolin, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und $Sb(C_6H_5)_3$ als Liganden (L), ferner an einigen kationischen, neutralen und anionischen CO-Komplexen mit ¹⁴C-markiertem CO wurde untersucht. Die Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den Strukturen und den IR-Spektren der Verbindungen diskutiert.

In Fortsetzung der bisher durchgeführten Halogen-Isotopen-Austauschreaktionen bei Eisen- und Mangancarbonylhalogeniden, $Fe(CO)_4X_2$ und $Mn(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$)²⁾, wurden bei letzteren sowie einigen Derivaten davon mit ¹⁴C-markiertem CO *Kohlenoxid-Austauschreaktionen* untersucht. Zusammen mit dem Halogenaustausch wird damit die Bindung aller am Zentralatom gebundenen Liganden erfaßt.

Während des Verlaufs unserer Untersuchungen veröffentlichten A. WOJCIK und F. BASOLO ähnliche Versuche³⁾. Sie verglichen die Abstufung des Austauschverhaltens der drei *Mangancarbonylhalogenide* bei 31.8° in Toluol untereinander und fanden unter vergleichbaren Bedingungen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit entspr. $Mn(CO)_5Cl : Mn(CO)_5Br : Mn(CO)_5J = 200 : 8 : 1$. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß bei dieser Temperatur nur vier der fünf CO-Gruppen austauschbar sind. Erst bei 50° wurde der Gleichgewichtsendwert erreicht, d. h. auch der Austausch der fünften CO-Gruppe. Bei den oktaedrisch konfigurierten Mangancarbonylhalogeniden ist danach das in *trans*-Stellung zum Halogen befindliche CO fester gebunden als die übrigen, im Einklang mit dem weit geringeren *trans-Effekt* der Halogene gegenüber dem CO⁴⁾. Wir konnten diese Resultate bestätigen. Darüber hinaus fanden wir bei unseren Versuchen, die bei 40° und in Benzol durchgeführt wurden, daß bei dieser Temperatur bereits alle fünf CO-Gruppen, wenn auch mit verschiedenen Geschwindigkeiten austauschen. Der Unterschied zwischen den einzelnen CO-Liganden eines Carbonylhalogenids ist jedoch verschieden. Im halblogarithmischen Diagramm des Austauschs (Abbild. 1) zeigt sich beim $Mn(CO)_5J$ eine *Gerade*, beim $Mn(CO)_5Br$ eine *schwache* und beim $Mn(CO)_5Cl$ eine *stärkere Krümmung*. Bei einem Molekül, das

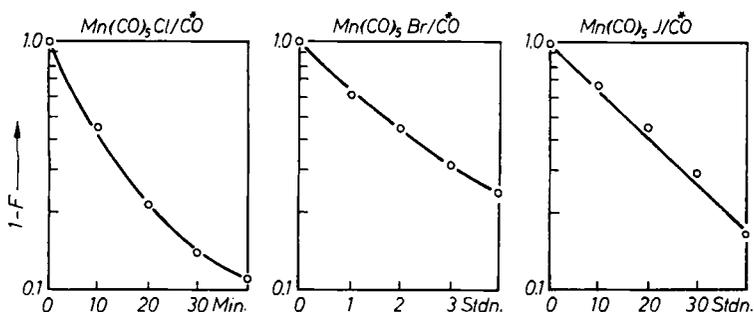
1) 121. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 120. Mitteil.: W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 [1962].

2) W. HIEBER und K. WOLLMANN, Chem. Ber. **94**, 305 [1961].

3) J. Amer. chem. Soc. **83**, 525 [1961].

4) J. CHATT und A. A. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3061.

mehrere gleiche Liganden besitzt, ergibt sich nämlich nur dann eine Gerade, wenn alle diese Liganden gleichartig gebunden sind, sich daher durch Isotopenaustausch nicht unterscheiden lassen. Tatsächlich besitzt von den drei Halogenen das *Chlor* den ge-



Abbild. 1. Halblogarithmische Diagramme des Kohlenoxidaustauschs der Mangancarbonylhalogenide bei 40° in Benzol unter vergleichbaren Bedingungen

ringsten trans-Effekt, d. h. das zum Halogen *trans*-ständige CO ist hier relativ zu den anderen 4 CO-Liganden fester gebunden. Beim Bromid ist dies weniger stark ausgeprägt, und beim Jodid ist dieser Unterschied bei der gewählten Versuchstemperatur nicht mehr feststellbar.

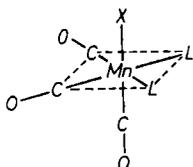
Es ist daher nicht möglich, die *Aktivierungsenergie* der Reaktion zu bestimmen, da — summarisch betrachtet — bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Vorgänge ablaufen, die nicht zueinander in Beziehung zu setzen sind. Wählt man bei den gekrümmten Kurven das oberste Stück zur Bestimmung der Halbwertszeit, d. h. den Bereich, in dem der Einfluß der 4 *cis*-CO-Gruppen überwiegt, so erhält man als relative Reaktionsgeschwindigkeiten für 40° in Benzol als Lösungsmittel $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl} : \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br} : \text{Mn}(\text{CO})_5\text{J} = 110 : 9 : 1$. Die Reihenfolge der *Abstufung* erklärt sich durch die verschiedene *Elektronegativität der Halogene*, die dementsprechend die Bindung des CO-Liganden an das Zentralmetall beeinflusst.

Bei der *Substitution von CO durch Diphenyltellur* entstehen die Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{X}^5$. Ein weiterer Ersatz der CO-Gruppen durch $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist nicht möglich, obwohl diese schneller austauschen und somit lockerer gebunden sind als beim $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$. So scheinen vor allem *sterische Gründe* den Eintritt weiterer Liganden zu verhindern.

Gemessen wurde hier das *Austauschverhalten der drei Halogenide* bei 30° in Benzollösung. Es ergab sich eine Abstufung $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Cl} : \text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Br} : \text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{J} = 15 : 7 : 1$. Bemerkenswert ist auch hier wieder das Auftreten einer *vom Halogenatom abhängigen Krümmung* der Austauschkurven (analog Abbild. 1). Dieser Effekt läßt sich durch die Sonderstellung einer CO-Gruppe erklären, die durch den verschieden starken *trans*-Effekt der Halogene verursacht wird. Dies spricht für die vorgeschlagene Struktur mit *cis*-Stellung der beiden Telluriliganden (Abbild. 2).

⁵⁾ TH. KRUCK, Dissertat., Techn. Hochschule München 1961; W. HIEBER und TH. KRUCK, Chem. Ber. 95, [1962], im Ersch.

Es war von Interesse, diese Erscheinungen bei weiteren substituierten Carbonylhalogeniden zu untersuchen, die dieselbe Struktur besitzen, nämlich den *o*-Phen-



Abbild. 2. Struktur der disubstituierten Mangancarbonylhalogenide (L = Ligand)

*anthrolin-mangantricarbonylhalogeniden*⁶⁾. Da die Verbindungen in Benzol nicht ausreichend löslich sind, wurde die Untersuchung in Chloroform durchgeführt. Es war nun nicht möglich, innerhalb vertretbarer Meßzeiten bei einer Temperatur von 40° einen Austausch festzustellen. Eine evtl. vorhandene Abstufung liegt also weit jenseits der Grenze von 20 Stdn. Um ein verschiedenartiges Verhalten dieser Substanzen bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel (anstelle von Benzol bei den anderen Verbindungen) zu kontrollieren, wurde Mn(CO)₅Br, eine in beiden Mitteln lösliche Substanz, zum Vergleich herangezogen. Der Kohlenoxidaustausch verlief jeweils fast gleich schnell, so daß daraus auf ein *vergleichbares* Verhalten der Verbindungen in diesen Lösungsmitteln geschlossen werden kann.

Vergleicht man nun die drei beschriebenen Halogenidreihen miteinander (vgl. Tab. 4), so ergibt sich wiederum volle *Übereinstimmung* mit der Stellung der Substituenten in der CHATTschen *trans-Effektreihe*. NH₃ sowie *o*-Phenanthrolin besitzen den geringsten *trans*-Effekt, d. h. die CO-Moleküle sind so fest gebunden, daß ein CO-Austausch nicht oder nur sehr langsam abläuft. Der Diphenyltellur-Ligand mit weit größerem *trans*-Effekt⁵⁾ lockert die CO-Gruppen dagegen so stark, daß bereits ein rascher Austausch erfolgt. Betrachtet man nun das Mn(CO)₅X-Molekül unter diesem Gesichtspunkt, so stehen 4 CO-Gruppen jeweils in *trans*-Stellung zu einer der CO-Gruppen. Danach wäre infolge des hohen *trans*-Effekts des Kohlenoxids ein noch rascherer Austausch zu erwarten, was jedoch nicht der Fall ist. Man muß daher annehmen, daß durch die *gegenseitige Beeinflussung trans-stehender CO-Liganden* Bindungsverhältnisse auftreten, die *nicht* mit denen *vergleichbar* sind, bei denen CO einem andersartigen Liganden gegenübersteht.

Besondere Beachtung verdient auch der *Vergleich der IR-Spektren* der durch Diphenyltellur und *o*-Phenanthrolin substituierten Carbonylhalogenide. Beide Verbindungsreihen besitzen ja *dieselbe Molekülsymmetrie*. Trotz des so sehr verschiedenen CO-Austauschverhaltens unterscheiden sich die IR-Spektren im Gebiet der C—O-Valenzschwingung nur *minimal*, obwohl auch die C—O-Schwingung ein Charakteristikum für die Bindefestigkeit des Liganden ist. Eine Klärung dieser Verhältnisse ist anhand des jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterials noch nicht möglich (Tab. 1).

Bisher wurden bei der betrachteten Molekülstruktur innerhalb einer Vergleichsreihe stets die *homologen Halogene variiert*. Es erschien nun weiter von Interesse, bei derselben Halogenverbindung den *Einfluß homologer Liganden* zu untersuchen. Ge-

⁶⁾ W. SCHROFF JR., Dissertat. Techn. Hochschule München 1960. — 1 Mol. *o*-Phenanthrolin besetzt hierbei als 2-zähliger Ligand die beiden L-Positionen in Abbild. 2.

Tab. 1. C—O-Valenzfrequenzen der Bis-[diphenyltellur]- und der *o*-Phenanthrolin-mangantricarbonylhalogenide (fest in KBr)

| Substanz | $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | | | |
|--|---------------------------------|------|------|------|
| Mn(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ Cl | 2013 | 1955 | 1919 | } 5) |
| Mn(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ Br | 2016 | 1975 | 1920 | |
| Mn(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ J | 2024 | 1963 | 1916 | |
| Mn(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)Cl | 2029 | 1924 | 1941 | } 6) |
| Mn(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)Br | 2025 | 1945 | 1929 | |
| Mn(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)J | 2020 | 1944 | 1928 | |

eignet dafür erschienen die mit P(C₆H₅)₃, As(C₆H₅)₃ und Sb(C₆H₅)₃ disubstituierten Mangancarbonylhalogenide, die sämtlich die beschriebene Struktur besitzen (Abbild. 2)^{7,8)}. Der CO-Austausch war hier so *stark abgestuft*, daß es nicht gelang, alle drei Verbindungen bei derselben Temperatur zu untersuchen (vgl. Tab. 4). Eine Krümmung der Kurven entspr. Abbild. 1 ist hier nicht mehr zu beobachten. Die deutliche Abstufung der Austauschgeschwindigkeiten kann nur durch die *verschiedenen Doppelbindungsanteile der Substituenten* erklärt werden. Hoher Doppelbindungsanteil, d. h. Abgabe von d-Elektronen an den *Liganden* führt zu einer Bevorzugung der Resonanzstruktur $\text{Me}-\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}$ beim Kohlenoxid und durch dessen Lockerung zu schnellem Austausch; dies ist beim Phosphin der Fall. Abnehmender Doppelbindungsanteil entspr. der Struktur $\text{Me}=\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}$ bewirkt dagegen Verfestigung und langsamen CO-Austausch; dies ist beim Arsin und noch mehr beim Stibin der Fall.

Überraschend sind nur die außerordentlich großen Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen⁶⁾ kann man dagegen schließen, daß der Unterschied zwischen den jeweiligen Doppelbindungsanteilen der Liganden P(C₆H₅)₃, As(C₆H₅)₃ und Sb(C₆H₅)₃ nur sehr gering ist (Tab. 2). So zeigt sich hier wieder eine Diskrepanz zwischen IR-Spektrum und CO-Austausch, wie bei den Reihen Mn(CO)₃(Te(C₆H₅)₂)₂X und Mn(CO)₃(C₁₂H₈N₂)X.

Tab. 2. C—O-Valenzfrequenzen von Bis-[triphenylphosphin]-mangantricarbonylchlorid und der entspr. As- und Sb-Verbindungen, gemessen in CHCl₃-Lösung

| Substanz | $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | | | |
|--|---------------------------------|------|------|------|
| Mn(CO) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂ Cl | 2049 | 1954 | 1917 | } 8) |
| Mn(CO) ₃ (As(C ₆ H ₅) ₃) ₂ Cl | 2050 | 1960 | 1915 | |
| Mn(CO) ₃ (Sb(C ₆ H ₅) ₃) ₂ Cl | 2028 | 1953 | 1911 | |

Ein weiteres Beispiel für die großen Unterschiede innerhalb dieser Verbindungsreihe ist die Umsetzung dieser Substanzen mit *Stickoxid*. In Benzol spielt sich dabei der Vorgang ab⁹⁾:



7) W. HIEBER und W. SCHRÖPP JR., Z. Naturforsch. 14 b, 460 [1959].

8) E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 1501.

9) H. TENGLER, Dissertat., Techn. Hochschule München 1962; W. HIEBER und H. TENGLER, Z. anorg. allg. Chem. 315, [1962], im Ersch.; W. HIEBER und H. TENGLER, Z. Naturforsch. 16 b, 68 [1961].

Analog bilden sich auch die entsprechenden Verbindungen mit Triphenylarsin und -stibin, $\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ und $\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, doch verläuft diese Reaktion verschieden rasch — bei vergleichbaren Bedingungen nach 2 (mit der Phosphinverbindung), 8 oder 20 Stdn. (mit der As- oder Sb-Verbindung) — in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Isotopenaustauschs. Weiter ist bemerkenswert, daß die *o*-Phenanthrolin-mangantricarbonylhalogenide mit NO nicht reagieren, in Analogie zu den Versuchen des CO-Austauschs, wo auch keine Reaktion festgestellt werden konnte.

Das vorliegende Material ist jedoch noch zu gering, um weitergehende Schlüsse über Zusammenhänge zwischen Kohlenoxidaustausch und Verhalten gegenüber Substitutionsreaktionen zuzulassen.

Die erst kürzlich aufgefundene Gruppe der *Carbonylmetallkationen*^{10,11} legte den Gedanken nahe, eine Reihe reiner Metall-Kohlenoxid-Moleküle bzw. -Ionen bezüglich ihrer Metall-Kohlenoxid-Bindung zu untersuchen. In der *Reihe Carbonylmetallkation* → *Metallcarbonyl* → *Carbonylmetallat-Anion* nimmt in diesem Sinne die formal negative Aufladung des Metallatoms zu, entspr. einer verstärkten dativen π -Bindung vom Metall zum CO. IR-spektroskopische Untersuchungen lassen infolge der verschiedenen Symmetrie dieser Verbindungen eines Metalls keine genauen Aussagen zu. Geeignete ausführliche Untersuchungen wurden z. B. bei der tetraedrisch konfigurierten isosteren Reihe $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ durchgeführt (Tab. 3)¹².

Tab. 3. Kraftkonstanten und Bindungsgrade der Metall-C-Bindung

| isostere Reihe | $f_{\text{Me-C}}$ | $N_{\text{Me-C}}$ |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | 2.49 mdyn/Å | 1.33 |
| $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ | 3.55 | 1.89 |
| $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ | 4.06 | 2.16 |

Aus dem *Gang der Kraftkonstanten und Bindungsgrade* geht deutlich die Verfestigung der Metall-CO-Bindung hervor. Dieser Gang sollte sich auch im Verhalten dieser Substanzen gegenüber dem Kohlenoxidaustausch bemerkbar machen. Infolge des unterschiedlichen Charakters der Verbindungen mußten sie in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tauscht in Toluol bei 0° innerhalb von Minuten das Kohlenoxid bis zum Gleichgewichtswert völlig aus¹³. Bei den Anionen konnte jedoch innerhalb vertretbarer Meßzeiten kein Austausch festgestellt werden. Die hohe Stabilität der Anionen überrascht nicht. Auch Austauschversuche des Zentralmetalls innerhalb der Verbindung $[\text{Co}^*(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ unter Verwendung von ⁶⁰Co blieben erfolglos¹⁴, doch ist dieser Vorgang nicht so kennzeichnend für die

10) W. HIEBER und TH. KRUCK, *Angew. Chem.* **73**, 580 [1961]; *Z. Naturforsch.* **16 b**, 709 [1961].

11) E. O. FISCHER, K. FICHTEL und K. ÖFELE, *Chem. Ber.* **95**, 249 [1962].

12) H. STAMMREICH, K. KAWAI, Y. TAVARES, P. KRUMHOLZ, J. BEHMOIRAS und S. BRIL, *J. chem. Physics* **32**, 1482 [1960]. Die von H. MURATA und K. KAWAI, *J. chem. Physics* **26**, 1355 [1957], angegebenen Werte für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sind entspr. Tab. 3 zu revidieren: H. STAMMREICH, Colloquiumsvortrag am Physik.-Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München am 21. Juli 1961.

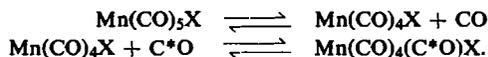
13) F. BASOLO und A. WOJCIKI, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 520 [1961].

Festigkeit der Metall-CO-Bindung, da Zentralatom-Austausch bei Komplexen in der Regel langsamer verläuft als Liganden-Austausch. Bemerkenswert ist nur der *hohe Unterschied des Austauschverhaltens* gegenüber Kohlenoxid zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. Auch bei den Kraftkonstanten ist der Unterschied hier größer als zwischen $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. In wäßriger Lösung, in der die Salze dissoziiert sind, bildet sich durch die Solvathülle eine Abschirmung aus, die eine Wechselwirkung zwischen Anion und gelöstem CO erschwert.

Die bisher bekannten *Kationen* $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus$ wurden in Form ihrer Tetrachloroaluminat untersucht und mit den Carbonylen bzw. Natrium-carbonylmetallaten verglichen. Bei keiner der erwähnten Verbindungen konnte innerhalb vertretbarer Meßzeiten eine Andeutung für einen Kohlenoxidaustausch gefunden werden. Eine eventuelle Abstufung in diesem Verhalten liegt jedenfalls jenseits der Versuchszeiten, die speziell beim $[\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{AlCl}_4]$ durch eine nach Stunden merklich werdende Zersetzung der Lösung begrenzt werden.

Bei allen beschriebenen CO-Austauschreaktionen wurden durch Variation der Konzentrationen *kinetische Untersuchungen* angestellt. Damit lassen sich auf einfache Weise auch eventuelle Störreaktionen ausscheiden, da die Wahrscheinlichkeit gering ist, daß diese der erwarteten Kinetik gehorchen.

Es erwies sich, daß die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen von der Konzentration des CO unabhängig, aber der Substanzkonzentration proportional sind. Daher muß man für diese Vorgänge stets einen *Dissoziationsmechanismus* annehmen, etwa nach



Ganz entsprechend sind natürlich die substituierten Carbonylhalogenide zu formulieren. Über die Natur der Dissoziationsprodukte kann auf diesem Wege nichts ausgesagt werden, da sich Ionen und Radikale beim Austausch sicher gleich verhalten würden. Leitfähigkeitsmessungen dieser Verbindungen in Nitrobenzol zeigten Werte, die nur ganz wenig über der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels liegen; eine nennenswerte Ionendissoziation ist somit ziemlich unwahrscheinlich. So ergab sich auch hier derselbe Mechanismus, wie er für die Mangancarbonylhalogenide³⁾ sowie für $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹³⁾ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ¹⁵⁾ angegeben wurde. Die bisher einzige Ausnahme bildet $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$, das mit einem Assoziationsmechanismus über die Zwischenstufe $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{J}_2$ verläuft³⁾, die auch schon als Substanz isoliert wurde¹⁶⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE danken wir verbindlichst für die Förderung unserer Arbeiten.

¹⁴⁾ K. WOLLMANN, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München 1959.

¹⁵⁾ G. PAJARO, F. CALDERAZZO und R. ERCOLI, *Gazz. chim. ital.* **90**, 1486 [1960].

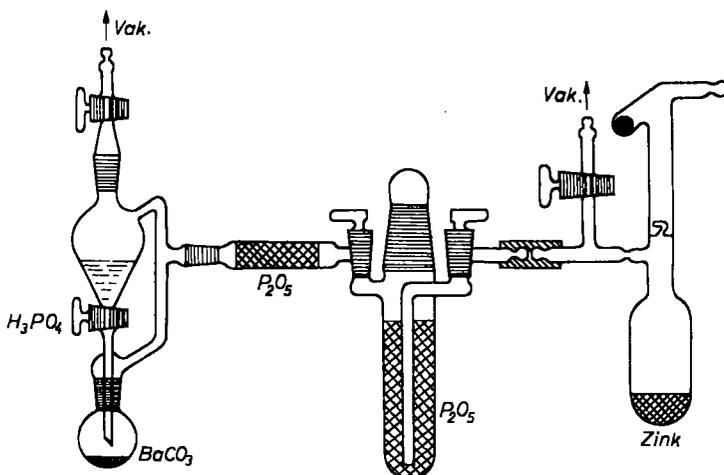
¹⁶⁾ W. HIEBER und G. BADER, *Z. anorg. allg. Chem.* **190**, 193 [1930]; **201**, 329 [1931].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer *Schutzgasatmosphäre* (N_2) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig gereinigt und mit N_2 gesättigt. Die *Gasanalysen* wurden mit einem Fraktometer 116 des Bodenseewerks Perkin-Elmer & Co. GmbH gaschromatographisch durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Doppelstrahlspektrophotometer, Modell 21, registriert (nach Arbeiten von W. BECK).

Die *Substanzen* wurden nach den von uns bereits beschriebenen Methoden⁵⁻⁷⁾ dargestellt. Die Natrium-carbonylmetallate werden zweckmäßig nach dem „Amalgamverfahren“ erhalten¹⁷⁾. $[Mn(CO)_6][AlCl_4]$ und $[Re(CO)_6][AlCl_4]$ wurden durch Hochdruckreaktion von $Mn(CO)_5Cl$ ¹¹⁾ bzw. $Re(CO)_5Cl$ ¹⁰⁾ mit $AlCl_3$ und CO dargestellt.

Zur *Darstellung des ^{14}C -markierten Kohlenoxids* wurden 3.3 mg $BaCO_3$ - ^{14}C , entspr. 2.8 mC (bezogen von Amersham, England), zusammen mit 54.8 mg inaktivem $BaCO_3$ (zur Verringerung der spezif. Aktivität) mit 10 ccm entgaster sirupöser H_3PO_4 i. Vak. zersetzt (Abbild. 3). Ein dichter Glaswattebausch über dem Carbonat verhindert bei der i. Vak. heftigen Gasentwicklung ein Verstäuben des Pulvers. Das CO_2 wurde über P_2O_5 geleitet und in eine mit P_2O_5 -Glaswatte gefüllte Falle einkondensiert, wo es bis zur *völligen Trocknung*



Abbild. 3. Apparatur zur Darstellung von CO aus $BaCO_3$

ca. 3 Stdn. bei Raumtemperatur verblieb. Danach wurde es in das vorher durch einen seitlichen Ansatz evakuierte Einschmelzgefäß zur Reduktion einkondensiert und abgeschmolzen. Darin befanden sich etwa 10 g körniges Zink-Metall (p. a., zur Füllung von Reduktoren), das vorher in diesem Gefäß 2 Stdn. bei 400° i. Hochvak. erhitzt worden war. Zinkstaub auf Asbestwolle¹⁸⁾ würde zur Verunreinigung mit beträchtlichen Mengen Wasserstoff infolge Reduktion basischer Hydroxylgruppen des Asbests führen. Die Reduktion des CO_2 ist bei 410° nach 2–3 Stdn. quantitativ. Das Gas wurde nach dem Zerstören des Zerschlagventils durch eine magnetisch betätigte Stahlkugel mit einer Töpler-Pumpe in eine Vorratsbürette

17) W. HIEBER, W. BECK und G. BRAUN, *Angew. Chem.* 72, 799 [1961].

18) R. B. BERNSTEIN und T. I. TAYLOR, *Science* [New York] 106, 498 [1947].

übergeführt. Eine dazwischengeschaltete Kühlfalle hielt etwa noch vorhandenes CO_2 zurück. Ausb. 6.5 Nml CO , entspr. 98 %.

Das zur weiteren Verdünnung benutzte inaktive CO wurde einer Stahlflasche entnommen und zur Reinigung bei 160° über *aktives Kupfer*¹⁹⁾ geleitet. Dabei wird außer Sauerstoff auch das spurenweise stets vorhandene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entfernt. Die weitere Reinigung mit alkalischer Pyrogallollösung, konz. Schwefelsäure, Ätzkali und P_2O_5 ergab ein Gas, das nur noch geringe Spuren Wasserstoff als Verunreinigung enthielt; die Versuche wurden dadurch nicht beeinflusst.

Verfahren: Wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenoxids in den in Frage kommenden Solventien mußten die Austauschuntersuchungen zwischen einer *Gasphase* und der *Lösung der Verbindungen* durchgeführt werden. Dazu wurden je nach der Geschwindigkeit der Reaktionen zwei verschiedene Apparaturen verwendet. Für *langsam* verlaufende Austauschreaktionen ($t_{1/2} \geq 2$ Stdn.) diente eine Apparatur, ähnlich der von R. E. JOHNSON²⁰⁾ beschriebenen. Für *schnellere* Reaktionen ($t_{1/2} \leq 2$ Stdn.) wurde unabhängig von BASOLO und WOJCICKI¹³⁾ eine Apparatur entwickelt, die im Prinzip der dort beschriebenen glich. Hier wird die CO -Gasphase mit einer Umlaufpumpe durch die Lösung geleitet und so eine raschere Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gasphase und Lösung herbeigeführt. Bei der ersten Apparatur erfolgt dies nur durch Konvektion und Diffusion des Gases über der Lösung. Gemessen wird in beiden Fällen die *Abnahme der Radioaktivität des Gases* durch ein an geeigneter Stelle angebrachtes *Glimmerfenster* (0.01 mm entspr. 3 mg/cm²), das die β -Strahlung des ^{14}C noch ausreichend hindurchtreten läßt. Wird dieses Fenster mit einem Kupfernetz (Maschenweite 0.8 mm) unterlegt und mit einem Kunstharzkitt²¹⁾ verklebt, so ist die Folie trotz ihrer geringen Dicke ausreichend vakuumfest und vakuumdicht. Zur Füllung werden die Apparaturen auf ca. 10^{-2} Torr evakuiert und die Lösung des Carbonyls eingefüllt. Dann wird ^{14}C -markiertes CO in bekannter Menge zugegeben und mit N_2 auf Atmosphärendruck aufgefüllt. Vor dem Glimmerfenster befindet sich ein Geiger-Müller-Endfensterzählrohr (Typ FHZ 15a) in Verbindung mit einem Strahlungsmeßgerät FH 49 der Fa. FRIESEKE & HOEPFNER.

Die *Löslichkeit des Kohlenoxids* in einer Vielzahl von *Flüssigkeiten* ist bereits bekannt²²⁾. Die Werte für Benzol, Chloroform, Diäthyläther und Wasser wurden übernommen. Die Löslichkeit von CO in Essigsäureanhydrid mußte jedoch neu bestimmt werden. Dabei erwies sich eine bereits beschriebene Methode als nützlich¹³⁾, die die Gefäße des CO -Austauschs benutzt. Die Löslichkeit wurde durch Messung der Radioaktivitätsabnahme bestimmt, die beim Einbringen des reinen Lösungsmittels in die mit C^{14}O gefüllte Apparatur entsteht. Die Löslichkeit des Kohlenoxids in Essigsäureanhydrid (BUNSENScher Absorptionskoeffizient) ergab sich zu $\alpha = 0.19$ Nml CO/ml Essigsäureanhydrid.

Ergebnisse der CO -Austauschreaktionen: Bei der Verfolgung der Austauschvorgänge in den beschriebenen Apparaturen wurde nach Beginn der Reaktion zu bekannten Zeiten die Radioaktivität des Gases gemessen und damit die halblogarithmischen Diagramme ($\log 1 - F$ gegen die Austauschzeit) gezeichnet. Daraus wurde graphisch die Halbwertszeit $t_{1/2}$ entnommen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit $R = \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ berechnet. (F = Bruchteil des Austauschs; a = Konzentration der Carbonylverbindung, multipliziert mit der Anzahl der CO -Gruppen im Molekül; b = Konzentration des CO in der Lösung).

19) BTS-Katalysator der Fa. BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen a. Rh.

20) Nucleonics 14, 96 [1956].

21) „UHU-plus, Techn. Spezialbindemittel“.

22) E. W. WASHBURN, International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, Vol. III, 265 [1926].

Tab. 4. Zusammenstellung der gemessenen Kohlenoxidaustauschreaktionen

| Reaktion | Temp. °C | Lösungsmittel | [Substanz] mMol/l | [CO] mMol/l | $t_{1/2}$ | $10^8 \cdot R$ in [gMol CO · l ⁻¹ · sec ⁻¹] |
|--|----------|---------------|----------------------|-------------|----------------------------|--|
| Mn(CO) ₅ Cl/C*O | 40 | B | 2 | 0.6 | 10 ± 1 min | 65 ± 6 |
| | 40 | B | 1 | 0.3 | 11 ± 1 min | 30 ± 3 |
| Mn(CO) ₅ Br/C*O | 40 | B | 2 | 0.6 | 1.6 ± 0.2 h | 6.8 ± 0.7 |
| | 40 | B | 1 | 0.3 | 1.7 ± 0.2 h | 3.2 ± 0.3 |
| | 40 | C | 2 | 0.5 | 1.6 ± 0.2 h | 6.2 ± 0.6 |
| Mn(CO) ₅ J/C*O | 40 | B | 2 | 0.6 | 20 ± 2 h | 0.55 ± 0.05 |
| | 40 | B | 1 | 0.3 | 18 ± 2 h | 0.30 ± 0.03 |
| Mn(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ Cl/C*O | 30 | B | 2 | 0.3 | 20 ± 2 min | 16.5 ± 2 |
| | 30 | B | 1 | 0.15 | 19 ± 2 min | 8.7 ± 0.9 |
| Mn(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ Br/C*O | 30 | B | 6 | 0.9 | 2.5 ± 0.2 h | 7.4 ± 0.7 |
| | 30 | B | 2 | 0.3 | 2.3 ± 0.2 h | 2.4 ± 0.2 |
| | 30 | B | 1 | 0.15 | 2.2 ± 0.2 h | 1.3 ± 0.1 |
| Mn(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ J/C*O | 30 | B | 2 | 0.3 | 5.3 ± 0.5 h | 1.0 ± 0.1 |
| | 30 | B | 1 | 0.15 | 4.7 ± 0.5 h | 0.59 ● 0.05 |
| Mn(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)Cl/C*O | 40 | C | 1 | 0.15 | kein erkennbarer Austausch | |
| Mn(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)Br/C*O | 40 | C | 1 | 0.15 | in 20 Stdn. | |
| Mn(CO) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)J/C*O | 40 | C | 0.5 | 0.075 | | |
| Mn(CO) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂ Cl/C*O | 20 | B | 0.5 | 0.07 | 17 ± 1 min | 4.5 ± 0.5 |
| | 20 | B | 0.25 | 0.037 | 16 ± 1 min | 2.3 ± 0.2 |
| Mn(CO) ₃ (As(C ₆ H ₅) ₃) ₂ Cl/C*O | 20 | B | 0.5 | 0.07 | 1.3 ± 0.1 h | 0.9 ± 0.1 |
| | 30 | B | 1 | 0.14 | 23 ± 2 min | 6.2 ± 0.6 |
| | 30 | B | 0.5 | 0.07 | 25 ± 2 min | 2.8 ± 0.3 |
| Mn(CO) ₃ (Sb(C ₆ H ₅) ₃) ₂ Cl/C*O | 40 | B | 1 | 0.14 | 5.1 ± 0.5 h | 0.47 ± 0.05 |
| | 40 | B | 0.5 | 0.075 | 5.0 ± 0.5 h | 0.25 ± 0.03 |
| Na[Co(CO) ₄]/C*O | 60 | W | 1 | 0.02 | | |
| Na ₂ [Fe(CO) ₄]/C*O | 60 | W | 1 | 0.02 | kein erkennbarer Austausch | |
| Na[Mn(CO) ₅]/C*O | 40 | W | 1 | 0.035 | in 20 Stdn. | |
| Na[Re(CO) ₅]/C*O | 20 | Ä | 1 | 0.22 | | |
| [Mn(CO) ₆][AlCl ₄]/C*O | 30 | E | 0.75 | 0.22 | kein erkennbarer Austausch | |
| | | | | | in 15 Stdn. | |
| [Re(CO) ₆][AlCl ₄]/C*O | 60 | W | 1 | 0.37 | kein erkennbarer Austausch | |
| | | | | | in 60 Stdn. | |
| Re ₂ (CO) ₁₀ /C*O | 50 | B | 1 | 0.45 | kein erkennbarer Austausch | |
| | | | | | in 20 Stdn. | |

Lösungsmittel: B = Benzol; C = Chloroform; W = Wasser; Ä = Diäthyläther; E = Essigsäureanhydrid.

Die Fehler der gemessenen Halbwertszeiten ergeben sich graphisch aus der Streuung der Meßpunkte. Darin zeigen sich sämtliche möglichen Meßfehler, zumal jede Reaktion doppelt ausgeführt wurde. Daraus wurden dann die Schwankungen der übrigen Größen auf rechnerischem Wege ermittelt. Die Impulsraten wurden so lange gemessen, daß der statistisch bedingte Fehler unter 1% lag.