

LÁSZLÓ MARKÓ, GYÖRGY BOR, EGON KLUMPP, BERNADETT MARKÓ und GIZELLA ALMÁSY

Schwefelhaltige Metallcarbonyle, III^{1,2)}

Die Reaktion zwischen Kobaltcarbonylen und Schwefel

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut M. Á. F. K. I. Veszprém, Ungarn
(Eingegangen am 26. September 1962)

Bei der Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und elementarem Schwefel entstehen unter Entwicklung von Kohlenoxyd mehrere schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate. Aus dem Reaktionsprodukt konnten Dikobaltpentacarbonylsulfid $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ (wahrscheinlich $n=2$), Trikobaltenneacarbonylsulfid $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und Trikobaltheptacarbonyldisulfid $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ kristallin isoliert werden. Darstellung, Eigenschaften und Umwandlungen dieser neuen Komplexe werden beschrieben. Die Versuchsergebnisse ermöglichen auch die Deutung des inhibierenden Einflusses des elementaren Schwefels bei der Oxo-Synthese.

Der Einfluß von Schwefel und verschiedenen Schwefelverbindungen auf die Oxo-synthese und ähnliche Reaktionen wurde schon öfters untersucht^{3,4)}. Nach den ausführlichsten Untersuchungen von V. MACHO⁴⁾ ist eindeutig nachgewiesen, daß Schwefelkohlenstoff und vor allem elementarer Schwefel starke Katalysatorgifte sind, während organische Sulfide und Mercaptane keinen bzw. nur geringen inhibierenden Einfluß aufweisen. Diese Erscheinung wurde aber von MACHO nur durch die Annahme erklärt, daß unter den Reaktionsbedingungen der Oxo-synthese das katalytisch aktive $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ durch Schwefel in Kobaltsulfid unbestimmter Zusammensetzung abgebaut wird.

Wie schon berichtet, reagiert Dikobaltoctacarbonyl, in Kohlenwasserstoffen gelöst, bei Raumtemperatur mit Schwefel, wobei mehrere schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate entstehen, von denen als erstes das schwerlösliche Dikobaltpentacarbonylsulfid, $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$, isoliert werden konnte¹⁾. Im Hinblick auf die für schwefelhaltige Crackbenzine ausgearbeitete „direkte Alkoholsynthese“ (modifizierte Oxo-synthese)⁵⁾ war es von Interesse, diese Produkte aus der Reaktion zwischen Schwefel und Dikobaltoctacarbonyl näher zu untersuchen und ihre Rolle bei der Vergiftung der Oxo-Katalysatoren durch Schwefel zu klären.

¹⁾ I. Mitteil.: L. MARKÓ, G. BOR und G. ALMÁSY, Chem. Ber. 94, 847 [1961].

²⁾ II. Mitteil.: L. MARKÓ, G. BOR und E. KLUMPP, Chem. and Ind. 1961, 1491.

³⁾ I. WENDER, R. LEVINE und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 72, 4375 [1950]; I. WENDER, M. ORCHIN und H. H. STORCH, ebenda 72, 4842 [1950]; STANDARD OIL Co., (E. FIELD), Amer. Pat. 2 683 177. C. A. 49, 10 999b [1955]; EASTMAN KODAK Co. (H. J. HAGEMeyer JR.), Amer. Pat. 2 691 045, C. A. 49, 14 797f [1955].

⁴⁾ Chem. Zvesti 15, 181 [1961].

⁵⁾ L. MARKÓ, M. Á. F. K. I. Közlemények (Mitteilungen des Ungarischen Erdöl und Erdgas Forschungsinstitutes M. Á. F. K. I.) 2, 288 [1961]; C. A. 56, 4603i [1962], und die dort zitierte Literatur.

DIE PRODUKTE DER REAKTION VON SCHWEFEL MIT DIKOBALTOCTACARBONYL

Dikobaltoctacarbonyl reagiert, in Kohlenwasserstoffen gelöst, bei mäßig erhöhter Temperatur (30–40°) unter Entwicklung von Kohlenoxyd mit elementarem Schwefel¹⁾. Die Reaktion muß infolge der Oxydationsempfindlichkeit des Dikobaltoctacarbonyls und der entstehenden schwefelhaltigen Kobaltcarbonylderivate unter Luftausschluß durchgeführt werden. Nach Abklingen der Kohlenoxyd-Entwicklung, was im allgemeinen 4–8 Stunden benötigt, enthält das Produkt 75–85% des eingesetzten Kobalts als feinkristallinen, schwarzen Niederschlag, während der übrige Teil des Kobalts in Form von kohlenwasserstofflöslichen, stark gefärbten schwefelhaltigen Kobaltcarbonylen vorliegt.

Aus dem Niederschlag extrahiert heißes Benzol Dikobaltpentacarbonylsulfid, $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$, das sich aus der Benzollösung bei Abkühlung in kleinen, dunkelrotbraun bis schwarz glänzenden Blättchen ausscheidet. Der nach dieser Extraktion auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag besteht aus Kobaltsulfid wechselnder Zusammensetzung, entstanden zum Teil aus dem $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ durch Zersetzung, zum Teil aber unmittelbar bei der Reaktion zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Schwefel.

Der kohlenwasserstofflösliche Teil des Dikobaltoctacarbonyl-Schwefel-Reaktionsproduktes enthält (außer einer ganz untergeordneten Menge von gelöstem $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$) abhängig von dem bei der Reaktion angewandten S: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnis nicht umgesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und verschiedene schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate. Beim Molverhältnis S: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 < 1:1$ bleibt unverändertes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zurück. Beträgt das Molverhältnis S: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 1:1$, so kann aus dem tiefbraunen flüssigen Teil des Produktes einfach durch Abkühlen auf -15° Tricobaltenneacarbonylsulfid, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, in dunkelbraunen, sehr luftempfindlichen Kristallen isoliert werden²⁾, da andere kohlenwasserstofflösliche Carbonyle in diesem Falle nicht gebildet werden. Bei Erhöhung des S: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnisses schlägt die Farbe des flüssigen Produktes nach Violett um, durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule lassen sich zwei Kobaltcarbonylderivate daraus abtrennen. Zuerst wird durch Hexan eine metallisch glänzende, grünlichbraune Substanz eluiert, die aber immer nur in ganz untergeordneten Mengen gebildet wird und mit nicht umgesetztem Schwefel verunreinigt ist, so daß ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte (im weiteren „S-4“ genannt). Darauf folgt eine tiefviolette Verbindung, die in schwarz glänzenden Nadeln kristallisiert und die sich auf Grund der Elementaranalyse als Trikobaltheptacarbonyldisulfid, $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$, erwies. Alle Verbindungen sind nicht sublimierbar.

Tab. 1 bietet die wichtigsten Daten der aus dem Schwefel-Dikobaltoctacarbonyl-Reaktionsprodukt isolierten Kobaltcarbonylsulfide.

Die Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Schwefel verläuft in einer Kohlenwasserstofflösung nach einer kurzen Induktionsperiode glatt. Die Menge des freigesetzten Kohlenoxyds steigt mit dem S: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnis an (s. Tab. 2). Dies ist darauf zurückzuführen, daß einerseits das $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ mit Schwefel unter Kohlenoxyd-Entwicklung weiterreagiert, wobei als gegen Schwefel bei Raumtemperatur stabiles Endprodukt $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ entsteht, und daß andererseits der als Neben-

reaktion sich abspielende vollständige Abbau des Dikobaltoctacarbonyls in Kobaltsulfid immer mehr in den Vordergrund tritt.

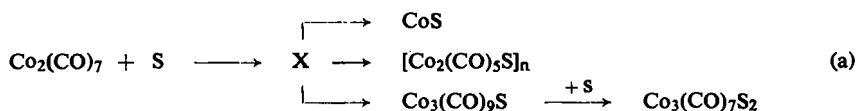
Tab. 1. Eigenschaften der Kobaltcarbonylsulfide

Formel	$[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$	$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$	„S-4“ (Struktur unbekannt)
Aussehen	metallisch glänzende, dunkelrotbraune Blättchen	dunkelbraune Kristalle	schwarz glänzende, feine Nadeln	metallisch glänzende, grünlichbraune Kristalle
Löslichkeit	in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, die verdünnten Lösungen haben eine rötlich braune Farbe	in Kohlenwasserstoffen mit brauner Farbe gut löslich	in Kohlenwasserstoffen mit violetter Farbe mäßig löslich	in Kohlenwasserstoffen mit olivbrauner Farbe mäßig löslich
Oxydationsempfindlichkeit	in festem Zustand an der Luft haltbar	sehr empfindlich	in festem Zustand kurze Zeit an der Luft beständig	wie $\text{Co}_3\text{S}_2(\text{CO})_7$
Zers.-Temperatur in CO-Atmosphäre	118°	115°	130°	nicht bestimmt

Tab. 2. Menge des freigesetzten Kohlenoxyds und Zusammensetzung des in Kohlenwasserstoffen unlöslichen Teiles bei der Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Schwefel

Mol- verhältnis S: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Entwickeltes Kohlenoxyd, Mol pro Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Zusammensetzung des in Kohlenwasserstoffen nicht löslichen Produktes in %		
		Co	S	C
0.5 : 1	2.11	44.0	11.5	10.0
1 : 1	3.25	50.3	21.8	4.6
2 : 1	4.20	46.4	25.0	6.5
4 : 1	4.18	46.5	29.8	4.6

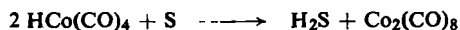
Die sich unter solchen Bedingungen abspielenden Reaktionen können also schematisch folgendermaßen dargestellt werden:



Die Annahme der Zwischenstufe X (s. u.) wird durch die Versuche bei höherer Temperatur und unter Kohlenoxyddruck gerechtfertigt.

ÄHNLICHE REAKTIONEN EINIGER ANDERER KOBALTCARBONYLE

Läßt man auf Schwefel Kobaltcarbonylwasserstoff, in Hexan gelöst, einwirken, so entsteht Schwefelwasserstoff:



Das so gebildete Dikobaltoctacarbonyl reagiert mit dem nicht umgesetzten Schwefel unter Bildung der schon erörterten Kobaltcarbonylsulfide. Andere Carbonylderivate konnten nicht nachgewiesen werden.

Tetrakobaltdodecarbonyl reagiert, in Hexan gelöst, bei Raumtemperatur mit elementarem Schwefel nicht. Versuche, eine Reaktion durch Erhöhung der Temperatur — evtl. bei höheren Kohlenoxyddrücken — zu erzwingen, unterblieben, da infolge des Gleichgewichtes zwischen $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter solchen Bedingungen keine neuen Ergebnisse zu erwarten waren.

Interessanterweise werden aber $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ auch im wäßrigen System gebildet. Wird nämlich eine Tetracarbonylkobaltat, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$, enthaltende Lösung, z. B. eine Lösung des Dikobaltoctacarbonyls in Aceton oder Methanol, mit wäßriger Sulfitlösung versetzt und dann mit Mineralsäure angesäuert, so bildet sich unter gleichzeitiger Gasentwicklung über intermediär entstehendes und nur IR-spektroskopisch nachweisbares $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ in verhältnismäßig guter Ausbeute $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$. Aus $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ und Thiosulfat entsteht beim Ansäuern ebenfalls $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$. Diese Verbindung läßt sich aus dem Reaktionsprodukt mit Hexan extrahieren und mit Hilfe ihres IR-Spektrums identifizieren. Diese Reaktionen erinnern an die Bildung des Trieisenneacarbonyldisulfids, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$, aus $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ und Sulfit, die ebenfalls beim Ansäuern des Reaktionsgemisches einsetzt⁶⁾. In unserem Falle ist der eigentliche Reaktionspartner das Kobaltcarbonylhydrid, da $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ auch bei Einwirkung einer Hexanlösung des Kobaltcarbonylhydrids auf mit Wasser benetztes Na_2SO_3 gebildet wird.

VERSUCHE BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN UND UNTER HOHEM KOHLENOXYD- UND WASSERSTOFF-PARTIALDRUCK

Um die Rolle der im vorhergehenden beschriebenen Kobaltcarbonyle bei der Vergiftung der Kobalt-Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen der Oxo-Synthese zu klären, wurden in Hexan als Lösungsmittel auch Versuche bei erhöhter Temperatur und hohem Druck durchgeführt.

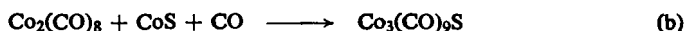
Wurde die Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Schwefel unter Atmosphärendruck bei erhöhter Temperatur vollzogen, so trat die Zersetzung der primär gebildeten Carbonylsulfide immer mehr in den Vordergrund. Bei 150° entstand nur noch Kobaltsulfid, das Produkt enthielt keine Carbonylkomplexe mehr. Der Abbau des Dikobaltoctacarbonyls in Kobaltsulfid ging unter solchen Bedingungen rasch vor sich, die Kohlenoxydentwicklung verlief weit heftiger, als bei dem einfachen thermischen Zerfall des Dikobaltoctacarbonyls bei der selben Temperatur.

Führte man den gleichen Versuch bei 100 at Kohlenoxyd aus, so entstand bei einem $\text{S}:\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnis von 1:1 Trikobaltenneacarbonylsulfid in über 50-proz. Ausbeute. Daneben wurde nur Kobaltsulfid gebildet, $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ konnte im unlöslichen Teil des Produktes nicht nachgewiesen werden, und $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ fehlte im flüssigen Teil ebenfalls. Der Versuch, die Bildung des Trikobaltheptacarbonyldisulfids — den Erfahrungen der Versuche unter Raumbedingungen zufolge — durch die Erhöhung des $\text{S}:\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnisses auf 2:1 zu begünstigen, führte zur ausschließlichen Bildung von CoS . Diese Befunde weisen darauf hin, daß bei erhöhter Temperatur bei kleinen $\text{S}:\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnissen CoS und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, bei hohen $\text{S}:\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnissen aber nur mehr CoS allein stabile Verbindungen sind.

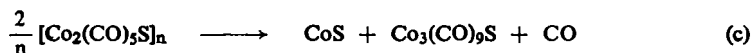
⁶⁾ W. HIEBER und J. GRUBER, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 [1958].

Selbst gleichzeitige Anwendung von 100 at Wasserstoff-Partialdruck verhinderte bei 150° nicht den Abbau des Dikobaltoctacarbonyls durch Schwefel zu CoS, und auch von CoS ausgehend wurde unter solchen Bedingungen kein Dikobaltoctacarbonyl gebildet. Kobaltsulfid ist also unter den Bedingungen der Oxo-Synthese (150°, je 100 at CO- und H₂-Partialdruck) immer die stabile Kobaltverbindung, falls im Reaktionssystem genügende Menge elementaren Schwefels zu seiner Bildung zur Verfügung steht. Dadurch wird einerseits die vergiftende Wirkung des elementaren Schwefels bei der Oxo-Synthese⁴⁾ andererseits der Befund erklärt, daß Kobaltsulfid als Katalysator für die Oxo-Reaktion nicht brauchbar ist⁷⁾.

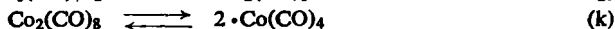
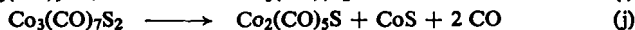
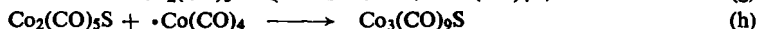
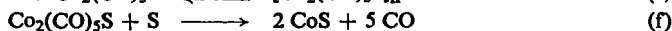
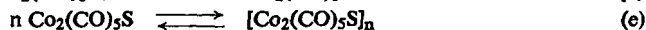
Interessanterweise reagierte aber Kobaltsulfid bei 150° und 100 at Kohlenoxyd mit Co₂(CO)₈ unter Bildung von Co₃(CO)₉S. Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



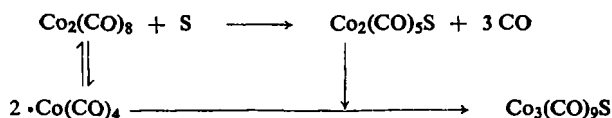
Ebenfalls Co₃(CO)₉S war das Produkt bei der Behandlung von [Co₂(CO)₅S]_n unter den selben Bedingungen. Hierbei wurden in zwei parallelen Versuchen Co₃(CO)₉S-Ausbeuten von 74 und 77% erreicht (bez. auf eingesetztes Kobalt) was auf die folgende Stöchiometrie hinweist:



In beiden Fällen tritt als intermediäre Verbindung unserer Ansicht nach das koordinativ ungesättigte, monomere Dikobaltpentacarbonylsulfid auf, das auch bei der Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Schwefel als Zwischenstufe [entsprechend der Verbindung X im Reaktionsschema (a)] anzusehen ist. Die Bruttogleichungen (a), (b) und (c) lassen sich demnach in folgende Teilreaktionen zerlegen:

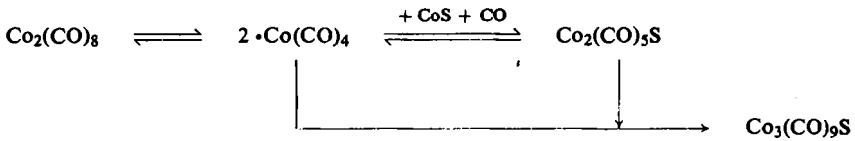


Die Gleichungen (d) und (e) erklären die Bildung des [Co₂(CO)₅S]_n aus Co₂(CO)₈ und S bei 30–40°. Der gleichzeitigen Bildung von CoS wird durch die Reaktion (f) Rechnung getragen, und das Co₃S(CO)₉ entsteht unter diesen Bedingungen durch die Reaktion (h), wobei die Kobalttetracarbonylradikale dem noch nicht umgesetzten Co₂(CO)₈ entstammen (k), also gemäß dem Schema:

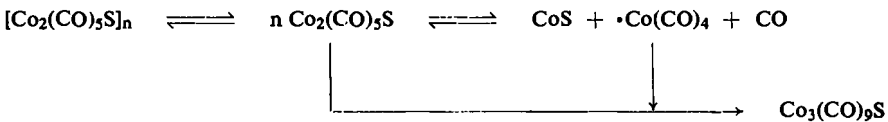


⁷⁾ G. NATTA, Chim. e Ind. [Milano] 33, 272 [1951].

Die Bildung von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ aus CoS und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (b) verläuft über die Zwischenreaktionen (g) und (h), wobei die Kobalttetracarbonylradikale wiederum durch Dissoziation des Dikobaltoctacarbonyls geliefert werden (k):



Bei der Umwandlung des $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ in $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, (s. Reaktion c) werden die $\text{Co}(\text{CO})_4$ Radikale durch den bei 150° schon schnellen Zerfall des Dikobaltpentacarbonylsulfids selbst, über Reaktionen (e) und (g) gebildet:



Die Instabilität des $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{S}_2$ bei höheren Temperaturen wird durch die Reaktion (j) zum Ausdruck gebracht.

Ein Teil der Zwischenreaktionen mußte zur Deutung der experimentellen Befunde als reversibel angenommen werden. Grundsätzlich irreversibel haben sich aber unter den angewandten Reaktionsbedingungen, also bis 150° und je 100 at CO - und H_2 -Partialdruck, diejenigen Reaktionen erwiesen, die den Einbau eines neuen Schwefelatoms in das Kobaltcarbonylderivat zur Folge haben. Das bedeutet gleichzeitig, daß aus den Kobaltcarbonylsulfiden der Schwefel unter den Reaktionsbedingungen der Oxo-Synthese nur mehr in Form von CoS entfernt werden kann. So wird über die Kobaltcarbonylsulfide allmählich alles Kobaltcarbonyl zu dem katalytisch unwirksamen Kobaltsulfid abgebaut.

IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR DER KOBALTCARBONYLSULFIDE

Die IR-Absorptionsfrequenzen der Kobaltcarbonylsulfide im Gebiet der C—O-Valenzschwingungen zeigt Tab. 3.

Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen der Kobaltcarbonylsulfide im Gebiet der C—O-Valenzschwingungen (n-Heptan-, bzw. n-Hexanlösung)

$[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$		$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$		$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$		„S-4“	
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Int. *)
2056.3	10	2103.4	0.2	2099.6	0.1	2057.8	10
2046.7	5.2	2049.5	10	2073.9	8.8		
2033.3	7.8	2037.5	3.0	2057.8	10		
1991.2	0.3	2023.5	0.4	2048.3	4.8		
1901.4	2.7			2038.5	1.7		
				2038.0	0.9		
				2014.0	0.2		

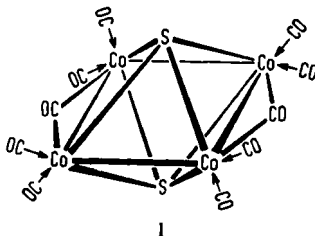
*) Relative Intensitäten ($\log I_0/I$), bezogen auf den Wert 10 der stärksten Bande.

Im folgenden seien, ausgehend von den IR-Spektren, Betrachtungen über die Struktur der einzelnen Komplexe angestellt.

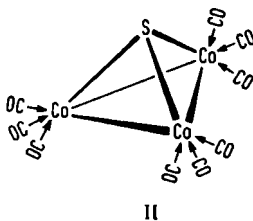
$[Co_2(CO)_5S]_n$. Wie schon früher erwähnt¹⁾, kann für diese Verbindung eine monomere Struktur ausgeschlossen werden, da die durch die Liganden zur Verfügung gestellten Elektronen in diesem Falle für den Ausbau der abgeschlossenen Edelgaschalen der Kobaltatome nicht ausreichen. Auch die Schwerlöslichkeit spricht für ein höheres Molekulargewicht.

Das IR-Spektrum zeigt vier fundamentale Banden im CO-Valenzschwingungsbereich, diejenige bei 1991.2/cm entspricht wahrscheinlich einer Isotopenbande. Die Bande bei 1901.4/cm beweist, daß die Verbindung auch mindestens eine CO-Gruppe in sog. Brückenstellung besitzt.

Das Fehlen einer Bande zwischen 2120 und 2100/cm⁸⁾ die der totalsymmetrischen C—O-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte, läßt die Folgerung zu, daß das Molekül nur in die Punktgruppen C_{nh} , C_i , C_{3i} , D_{nh} oder in solche mit höherer Symmetrie gehören kann. Auf Grund dieser Erwägungen kann von den für die Verbindung in Frage kommenden dimeren Strukturen ($n=2$) mit dem IR-Spektrum I in Einklang gebracht werden (Punktgruppe D_{2h}).



Trimere Strukturen ($n=3$) sind weniger wahrscheinlich, da bisher keine Carbonyl-derivate bekannt sind, die sechs gleiche Metallatome enthalten. Immerhin muß darauf hingewiesen werden, daß auch trimere Strukturen (z. B. eine D_{3h}) auf Grund des IR-Spektrums nicht ausgeschlossen werden können. Wir schlagen aber als wahrscheinlicher die dimere Struktur und somit die Bruttoformel $Co_4(CO)_{10}S_2$ vor.



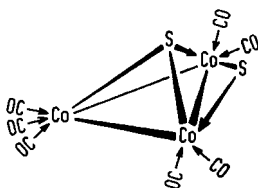
$Co_3(CO)_9S$. Es wurde schon darauf hingewiesen²⁾, daß das IR-Spektrum dieser Verbindung große Ähnlichkeit mit demjenigen der Komplexe vom Typ $Co_3(CO)_9CX$ ⁹⁾ aufweist. Diese Ähnlichkeit sowie die Formel der Verbindung und die Anzahl der

⁸⁾ G. BOR, Proc. 7th ICCS, S. 8 (Stockholm, 1962), eine ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in Spectrochim. Acta [London].

⁹⁾ a) G. BOR, B. MARKÓ und L. MARKÓ, Acta chim. Acad. Sci. hung. 27, 395 [1961]; b) W. T. DENT, L. A. DUNCANSON, R. G. GUY, H. W. B. REED und B. L. SHAW, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 169; c) G. BOR, L. MARKÓ und B. MARKÓ, Chem. Ber. 95, 333 [1962].

C—O-Valenzschwingungsbanden weisen eindeutig auf die Struktur II hin (Punktgruppe C_{3v}). Diese Zusammensetzung verlangt ein ungepaartes Elektron am Schwefelatom. Auf Grund des IR-Spektrums ist aber eine dimere Formel $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}]_2$ eindeutig zu verneinen, da eine solche Verbindung ähnlich der Verbindung $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}]_2^{9c)}$ keine für die totalsymmetrische C—O-Schwingung charakteristische Bande im Bereich um 2100/cm besitzen könnte (Punktgruppe D_{3h} , D_{3d} , oder D_3). Bei einer nicht parallelen Anordnung der Co_3 -Ebenen wäre wiederum eine viel größere Anzahl der C—O-Valenzschwingungen IR-aktiv (Punktgruppe C_{2v} , C_s oder C_1).

$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$. Für diese Verbindung schlagen wir die Struktur III vor. Die 7 Banden im IR-Spektrum (Wiedergabe des IR-Spektrums von $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ sowie der Verbindung „S-4“ siehe Abbild. 2 in l. c.^{9a)}), unter diesen eine gut ausgeprägte Bande,



III

charakteristisch für die totalsymmetrische C—O-Valenzschwingung, sind mit dieser Struktur gut im Einklang (Punktgruppe C_s). Obwohl wieder ein ungepaartes Elektron an einem Schwefelatom angenommen werden muß, ist auch in diesem Falle aus IR-spektroskopischer Sicht ein dimeres Molekül ausgeschlossen.

DIE SCHWEFEL-KOBALT-BINDUNG

Die Frequenz der totalsymmetrischen CO-Valenzschwingung im Trikobalteneacarbonylsulfid beträgt 2103.4/cm, stimmt also mit dem für „neutrale“ Kobaltcarbonylderivate festgestellten Grundwert von 2104/cm⁸⁾ fast genau überein. Diese Tatsache läßt die Folgerung zu, daß die Schwefel-Kobalt-Bindung in dieser Verbindung rein kovalenter Natur ist, also keine Polarität aufweist. Für die Ausbildung der Schwefel-Kobalt-Bindungen wird also vom Schwefel- und vom Kobaltatom je ein Elektron zur Verfügung gestellt, und die Kobaltatome erreichen die „Edelgasstruktur“ durch das Zustandekommen der Kobalt-Kobalt-Bindungen. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse im Dikobaltpentacarbonylsulfid (I) ähnlich, doch kann bei dieser Verbindung infolge der IR-inaktiven totalsymmetrischen C—O-Valenzschwingung keine Aussage über die Elektronenverteilung um die Kobaltatome gemacht werden.

Im Trikobaltheptacarbonyldisulfid mußten, um die Edelgasstruktur der Kobaltatome behalten zu können, abwechselnd kovalente und koordinative Schwefel-Kobalt-Bindungen angenommen werden (s. Struktur III). Es sei betont, daß die Struktur III nur als *eine* mesomere Grundformel angesehen werden kann, da die drei-drei Elektronen zwischen den zwei $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Gruppen und je einem Schwefelatom wahrscheinlich statistisch verteilt an den Schwefel-Kobalt-Bindungen teilnehmen. Daß im $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ die Schwefelatome mit Bindungen teilweise dativen Charakters an

die Kobaltatome gebunden sind, wird dadurch bewiesen, daß die Bande der total-symmetrischen C—O-Valenzschwingung in dieser Verbindung im Vergleich zum $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ um knapp 4 Wellenzahlen nach niedrigeren Frequenzen verschoben ist: eine Änderung, die für Liganden mit stärkeren Donor-Eigenschaften charakteristisch ist, und welche auf eine geringe Verschiebung in die Richtung der Grenzstruktur mit C=O-Doppelbindungen zur Kompensierung der erhöhten negativen Ladung der Metallatome hindeutet.

Ob eine Schwefel-Schwefel-Bindung im $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ überhaupt existiert, kann auf Grund der bisher zur Verfügung stehenden Daten nicht entschieden werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ wurden nach den schon beschriebenen Methoden^{1,2)} hergestellt.

$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$: 14.3 g (42 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2.68 g (84 mMol) Schwefel werden unter Stickstoff in 200 ccm Hexan gelöst und bei 30° 8 Stdn. lang geschüttelt, dann über Nacht stehengelassen. Die Gasentwicklung hört nach dieser Reaktionszeit praktisch auf. Das tief violett gefärbte Reaktionsgemisch wird auf einer Glasfritte (G 4) gefiltert und das Filtrat auf eine Silicalge-Säule von etwa 200 cm Länge und 2.5 cm Durchmesser (frisch aktiviertes Silicagel, Siebfraktion zwischen 0.09 und 0.18 mm) gegeben. Man eluiert mit Hexan. Die erste, grünlichbraun gefärbte Zone enthält den Komplex S-4, dann folgt gut getrennt das dunkelviolette $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$. Die $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ enthaltende Fraktion wird i. Vak. eingetrocknet, dann in 65 ccm Hexan aufgenommen, filtriert und zuerst auf -15° , dann auf -70° gekühlt. Die ausgefrorenen, schwarzen, nadelförmigen Kristalle werden unter Luftausschluß filtriert und getrocknet. Ausb. 0.30 g (2.5% d. Th.).

Zur Bestimmung des Kobaltgehaltes wurde die Substanz im Bombenrohr mit konz. Salpetersäure und Kaliumchlorat aufgeschlossen. Der Schwefelgehalt wurde durch Verbrennung bei hoher Temperatur¹⁰⁾, der Kohlenstoffgehalt mikroanalytisch nach KÖRBL bestimmt.

$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ (437.0)	Ber. Co 40.46	C 19.24	S 14.67
	Gef. Co 40.45, 40.48	C 18.95, 19.48	S 14.93, 15.09

In den weiter zu beschreibenden Versuchen haben wir von der Gewinnung kristallisierter Produkte abgesehen und die Analyse der Reaktionsprodukte sowohl qualitativ, wie auch quantitativ auf Grund des IR-Spektrums vorgenommen^{9a)}. Zur Ermittlung der Konzentrationen der in den Produkten nachweisbaren Kobaltcarbonyle wurden die Extinktionen bei bekannter Schichtdicke bei den Wellenzahlen der für die einzelnen Carbonyle charakteristischen Banden bestimmt, und zwar:

für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	bei 1857/cm	für $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$	bei 2104/cm
für $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	bei 1867/cm	für $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$	bei 2074/cm

Diese Methode erlaubte im Falle der ersten drei Carbonylkomplexe ihre Bestimmung auch bei gemeinsamem Vorliegen, während $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ so nur in Lösungen, die keine anderen Komplexe enthielten, bestimmt werden konnte. Die zur Berechnung nötigen spezifischen Extinktionskoeffizienten wurden durch Aufnahmen an Lösungen bekannter Konzentration ermittelt.

$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{S}_2$ aus Na_2SO_3 und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$: 1 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (entspricht 5.84 mg-Atom Kobalt) wurde in 10 ccm Äthylenglykoldimethyläther gelöst. Nach Abklingen der CO-Entwicklung wurde die so erhaltene, 3.9 mMol Tetracarbonylkobaltat-Anion enthaltende Lösung

¹⁰⁾ Z. SZAMOSKÖZI, P. SZEPESVÁRY und S. ZARÁND, Magyar Kémikusok Lapja 14, 414 [1959].

mit 0.5 g (4.0 mMol) Na_2SO_3 , 20 ccm Hexan und 4 ccm konz. wäbr. Salzsäure versetzt. Bei Zugabe der Salzsäure setzte sofort lebhaftere Reaktion ein, es wurde Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff entwickelt (Geruch), die Reaktionsmischung wurde zuerst tiefbraun, dann schlug die Farbe in wenigen Minuten nach Violett um. Das zweiphasige Produkt wurde getrennt, der in Hexan gelöste Teil mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann IR-spektroskopisch untersucht. Die Menge des entstandenen *Trikobaltheptacarbonyldisulfids* ergab sich durch quantitative Auswertung des Spektrums zu 0.114 g (entspricht 0.78 mg-Atom Kobalt). Ausb. 20% d. Th., bez. auf $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$.

$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ aus Na_2SO_3 und $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$: Zur Herstellung einer $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-H}$ -Lösung in Hexan wurde nach der Methode von STERNBERG und Mitarbb.¹¹⁾ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Pyridin gelöst, aus der so erhaltenen Lösung das $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ mit verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und bei -70° in 20 ccm Hexan einkondensiert. Zu dieser Lösung gab man 0.5 g (4.0 mg-Mol) festes Na_2SO_3 und einige Tropfen Wasser (ohne Wasserzusatz läuft die Reaktion nicht ab). Das Reaktionsgemisch wurde schnell braun und entwickelte ein wenig Gas. Nach Abklingen der Gasentwicklung konnte in der Hexan-Phase des Reaktionsproduktes mit Hilfe des IR-Spektrums $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$, aber kein $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ nachgewiesen werden. Die Menge des entstandenen *Trikobaltenneacarbonylsulfids* ergab sich zu 0.117 g (0.76 mg-Atom Kobalt). Der Gesamtkobaltgehalt des Produktes wurde nach Zerstörung der Komplexe und Überführung des Kobaltes in Kobaltnitrat¹²⁾ zu 4.3 mg-Atom bestimmt. Da das letztere Ergebnis gleichzeitig der ursprünglichen $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ -Menge entspricht, ergibt sich die Ausb. an $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ zu 18% d. Th., bez. auf $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$.

Zu den *Versuchen bei höheren Temperaturen* und unter hohem Druck wurde ein 70 ccm fassender Schüttelautoklav aus V2A-Stahl benützt. Die Reaktionsmischung wurde in eine Reagenzröhre aus Glas eingewogen und so in den Autoklaven eingesetzt. Dadurch konnte ein unmittelbarer Kontakt zwischen der Reaktionslösung und der stählernen Autoklavwand (und so der Einfluß der letzteren) vermieden werden. Die Kobaltcarbonylsulfide oder das Kobaltsulfid wurden auf Gewicht eingewogen, als Lösungsmittel diente immer Hexan.

Als Beispiel sei die Reaktion des Dikobaltpentacarbonylsulfids mit Kohlenoxyd angeführt.

Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ mit Kohlenoxyd bei 150° und 100 at: 0.100 g $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{S}]_n$ (entspr. 0.693 mg-Atom Kobalt) wurde mit 25 ccm Hexan in das Reagenzglaschen eingewogen und in den Autoklaven eingesetzt. Dann preßte man 85 at wasserstoffreies Kohlenoxyd auf, erhitze den Autoklaven in einem elektrischen Heizmantel auf 150° (der Druck stieg auf 100 at) und hielt bei dieser Temperatur 3.5 Std. lang. Nach Abkühlen während der Nacht wurde das Kohlenoxyd entspannt, das Reaktionsprodukt auf einer Glasfritte unter Stickstoff gefiltert und das tiefbraune Filtrat IR-spektroskopisch auf Kobaltcarbonyle untersucht. Im Produkt war nur $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ nachweisbar, seine Menge betrug 0.082 g (entspr. 0.535 mg-Atom Kobalt). Ausb. 77.1%, bez. auf Kobalt.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit einem UR-10 Spektrometer, VEB Carl Zeiss, Jena, mit LiF-Prisma aufgenommen. Bei der exakten Bestimmung der C—O-Valenzschwingungsfrequenzen wurde die schon früher beschriebene¹³⁾ Aufnahmetechnik angewendet. Die Wellenzahlwerte sind auf $\pm 0.1/\text{cm}$ genau.

11) H. W. STERNBERG, I. WENDER, R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2717 [1953].

12) B. MARKÓ, Magyar Kémikusok Lapja **16**, 139 [1961].

13) G. BOR, L. MARKÓ, Spectrochim. Acta [London] **16**, 1105 [1960].