

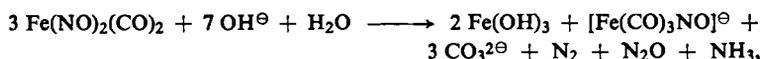
WALTER HIEBER, HEINZ BEUTNER und JOCHEN ELLERMANN

Die Basenreaktion des Eisennitrosylcarbonyls und sein Verhalten gegenüber alkalischen Systemen¹⁾

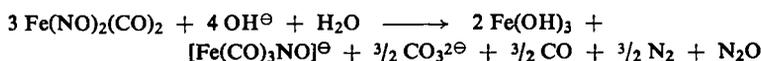
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Januar 1963)

Eisennitrosylcarbonyl, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$, bildet in Methanol mit Alkalihydroxid oder Alkalimethylat unter Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls Nitrosyltricarboxylferrat, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$. Die ionisch verlaufenden Basenreaktionen werden durch Wasser wesentlich beeinflusst. So beobachtet man im System $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2/\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ bei *sofortigem* Wasserzusatz Umsetzung gemäß



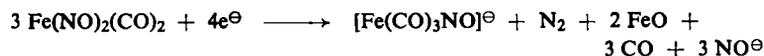
im System $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2/\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ mit *späterem* Wasserzusatz gemäß



In wäßriger Lösung, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, hingegen konnten nur noch Spuren $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ nachgewiesen werden; die Reaktion verläuft vielmehr entspr.



Auch im System $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2/\text{Tetrahydrofuran}/\text{Natriumamalgam}$ wird unter Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls Nitrosyltricarboxylferrat gebildet:



NO^\ominus , CO und Natriumamalgam reagieren uneinheitlich unter Bildung von NaN_2O bzw. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ und NaCNO . Die Vorgänge erklären sich durch das intermediäre Auftreten von NO^\ominus , welches durch $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2\ominus}$ als violette $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2\ominus}$ nachgewiesen wird.

Mehrfach wurden in letzter Zeit Metallcarbonyle durch „Basenreaktion“ mit *methanolischer Alkalilauge* oder durch Einwirken von *feinverteiltem Alkalimetall* oder *Alkali amalgam* unter *Bildung von Carbonylmetallaten*, $[\text{Me}_x(\text{CO})_y]^{n\ominus}$, umgesetzt²⁾. Auch substituierte Metallcarbonyle sind der Reaktion zugänglich³⁾. Im folgenden wird in dieser Hinsicht das Verhalten von Eisennitrosylcarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, untersucht.

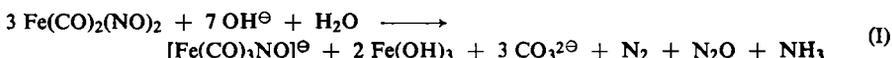
¹⁾ 130. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 129. Mitteil.: W. HIEBER und J. ELLERMANN, Chem. Ber. 96, 1643 [1963].

²⁾ vgl. die zusammenfassende Darstellung: W. HIEBER und Mitarbb., Angew. Chem. 72, 795 [1960].

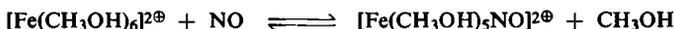
³⁾ W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Naturforsch. 15 b, 326 [1960].

1. System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{Methanol}/\text{NaOH}$ bzw. NaOCH_3

Bei der Einwirkung von methanolischer Alkalilauge auf $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ entsteht, wie schon früher berichtet⁴⁾, gelbes Nitrosyltricarboxylferrat, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$; das Auffinden dieses dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ isoelektronischen Anions hat zu eingehenden weiteren Untersuchungen über dessen Bildungs- und Reaktionsweisen veranlaßt⁵⁾. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Reaktionen mit Alkalilauge findet hierbei *Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls* statt. Die Reaktion schließt sich damit den zahlreichen „Basenreaktionen im weiteren Sinne“ mit Aminen, Alkoholen und anderen Lewis-Basen an. In erster Phase entsteht im methanolischen, möglichst wasserfreien System eine *dunkelgrüne Lösung*. Erst nach darauffolgender Wasserzugabe und Aufkochen bildet sich gelbes Nitrosyltricarboxylferrat und Eisen(III)-hydroxid neben $\text{CO}_3^{2\ominus}$, N_2 , N_2O und NH_3 , entspr. der *Gesamtreaktion*:

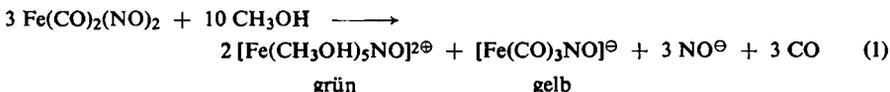


Diese wird in etwa erreicht, wenn man *sofort* nach dem Farbumschlag die grüne Lösung mit Wasser verdünnt und aufkocht. Die Mengen der Reaktionsprodukte hängen nämlich von den Nebenreaktionen in der methanolischen, nur bei 0° einige Zeit beständigen Zwischenphase ab. Die dunkelgrüne Lösung, die man am besten aus methanolischem NaOCH_3 und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ bei 0° erhält, wurde daher besonders untersucht. Die *Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich* weisen auf ein *Pentamethanol-nitrosyl-eisen(II)-Kation* $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_5\text{NO}]^{2\oplus}$ hin, wie man es leicht durch Einleiten von Stickoxid in eine absol. methanolische Lösung von FeCl_2 nach der reversiblen Reaktion⁶⁾



erhält. Es entspricht den z. Tl. seit langem bekannten und kürzlich eingehend untersuchten⁷⁾ Kationen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2\oplus}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2\oplus}$ sowie $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_5\text{NO}]^{3\oplus}$.

Damit lag es nahe, den *ersten Reaktionsschritt* im System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{Methanol}/\text{NaOCH}_3$ bzw. NaOH wie folgt zu formulieren:



Das Nitrosyl-eisen-Kation ist jedoch in den alkalischen Lösungen *nicht beständig*. In *wasserfreiem* methanolischem NaOCH_3 wird das Reaktionsgemisch bei Raum-

4) W. HIEBER und H. BEUTNER, Z. Naturforsch. **15** b, 323 [1960].

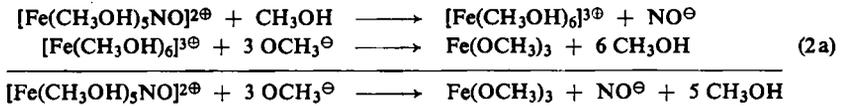
5) W. HIEBER und H. BEUTNER, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 101 [1962].

6) vgl. W. HIEBER und R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 258 [1939].

Demnach nimmt eine Lösung von FeCl_2 in Alkohol (ROH) nur 1 Mol NO/Fe auf unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{ROH})_5\text{NO}]^{2\oplus}$ (die Reaktion ist reversibel, ein N_2 -Strom entfärbt wieder), während FeJ_2 2 Mol NO/Fe , in unpolaren Mitteln sogar 3 Mol NO/Fe aufnimmt ($\rightarrow \text{Fe}(\text{NO})_2\text{J} + \text{J}$, bzw. $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{J}$), vgl. W. HIEBER und A. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 301 [1959].

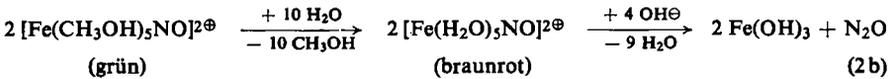
7) W. P. GRIFFITH, J. LEWIS und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3993 und die dort zit. Lit.

temperatur langsam gelb und später scheiden sich grünschillernde Kristalle von Eisen-(III)-methylat, $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ (vermengt mit Na_2CO_3 , s. u.), ab, entspr.

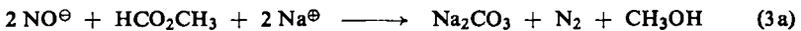


Vom kationischen Eisen bleibt eine dem $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ äquivalente Menge als $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_3$ in Lösung. Erst durch Wasserzugabe wird dieses sowie das als $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ vorliegende $\text{Fe}^{3\oplus}$ als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt; anionisches und kationisches Eisen stehen in der vom $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ befreiten Lösung im Verhältnis 3:1. Auch läßt sich aus 1 Mol FeCl_3 , 3 Mol $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ und NaOCH_3 in absol. Methanol eine Lösung von $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_3$ herstellen und zeigen, daß erst bei Zugabe von Wasser kationisches Eisen ausgefällt wird.

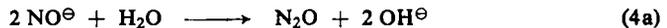
Im *wasserhaltigen* System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ /methanol. Alkalilauge wird die zunächst auftretende grüne Lösung je nach Wassergehalt rasch dunkelrot bis schmutzig-braunrot und mit genügend Wasser scheidet sich unter N_2O -Entbindung, besonders durch Erwärmen vervollständigt, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ab, entspr.



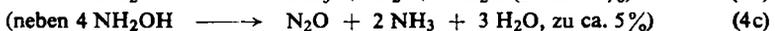
Das bei der Disproportionierung (1) auftretende CO entweicht in wasserhaltigen Ansätzen nur zu einem geringen Teil als Gas, im wasserfreien System dagegen etwa zu 50%. Es bildet mit der Lauge zunächst *Formiat* bzw. in absol. NaOCH_3 wahrscheinlich *Ameisensäure-methylester*⁸⁾. Das gleichfalls primär auftretende NO^\ominus ist nur im wasserfreien Methanol-System beständig; es oxydiert aber langsam Ameisensäure-methylester, wie sich an der Bildung von N_2 und Abscheidung von Na_2CO_3 (mit $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$, s. o.) erkennen läßt, gemäß



Überschüssiges NO^\ominus gibt schließlich beim Erhitzen oder bei Wasserzugabe gleichfalls N_2O , entspr.



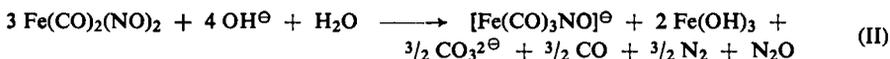
Im System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ /methanol. Alkalilauge wird bei Zugabe von Bariumhydroxidlösung BaCO_3 ausgefällt; die Abscheidung wird erst nach Stunden vollständig, entspr. einer langsamen Oxydation von Formiat bei gleichzeitiger Reduktion von NO^\ominus zu NH_2OH . Letzteres disproportioniert unter Bildung der experimentell nachgewiesenen Mengen NH_3 und N_2 :



Die in jedem Falle im Überschuß vorhandenen Oxydationsmittel NO^\ominus und NH_2OH scheinen außerdem stets auch einen Teil des gebildeten $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ in Nebenreaktionen zu zerstören. Die Summe der Teilgleichungen (1), (2b), (3b) und (4b) ergibt

⁸⁾ Vgl. W. HIEBER und H. BEUTNER, l. c.⁵⁾ und die dort zit. Lit.

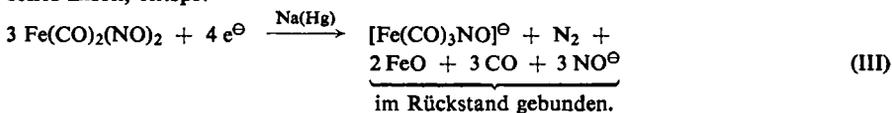
die empirisch im System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{methanol}$. Alkalilauge festgestellte Reaktionsgleichung (I), während im absoluten System nach Wasserzugabe etwa folgende Summe aus Gl. (1), (2b) und (3a) gilt:



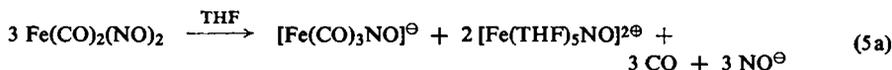
Damit erklärt sich die experimentell gefundene *Abhängigkeit der Menge und Art der Reaktionsprodukte vom Wassergehalt der verwendeten methanolischen Lauge und vom Zeitpunkt der Wasserzugabe*.

2. System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{Tetrahydrofuran}/\text{Alkali amalgam}$

Die Reduktion von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ in Tetrahydrofuran (THF) mit Alkali amalgam verläuft — im Gegensatz zu den sonst üblichen glatten Reaktionen unter Bildung von Alkalicarbonylmetall — unter Valenzdisproportionierung, d. h. es entsteht oxydisches Eisen, entspr.



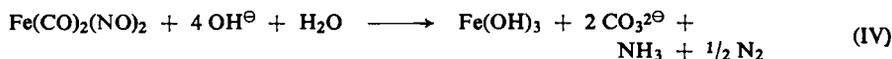
Das exakte Verhältnis $1 [\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus : 2 \text{FeO}$, sowie vor allem die genaue Bildung von gerade 1 Mol $\text{N}_2/3 \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ legt folgenden Reaktionsablauf nahe, der durch eine dem Vorgang (1) im Methanolsystem entsprechende Disproportionierung durch die *O*-Base Tetrahydrofuran eingeleitet wird, gefolgt von einer Reduktion des hypothetischen Kations $[\text{Fe}(\text{THF})_5\text{NO}]^{2\oplus}$:



Der auftretende dunkelbraune Rückstand, der FeO , CO und NO^\ominus gebunden enthalten muß, zerstäubt an der Luft unter Gasentwicklung; das IR-Spektrum zeigt Banden des NaNO , $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ und NaCNO . Bei Hydrolyse mit wäßriger Lauge entsteht u. a. NH_3 und $\text{CO}_3^{2\ominus}$.

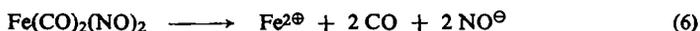
3. System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{wäßrige Alkalilauge}$

Entsprechend den Vorgängen in Methanol und THF könnte in wäßriger Lauge eine ähnliche Disproportionierung erwartet werden, wenn die Donator-Eigenschaften des Wassers hierfür ausreichen. Tatsächlich läßt sich ganz untergeordnet die Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ beim Schütteln von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ mit wäßriger Lauge bei Raumtemperatur nachweisen. Im wesentlichen erfolgt jedoch eine vollständige Oxydation des Fe und CO gemäß

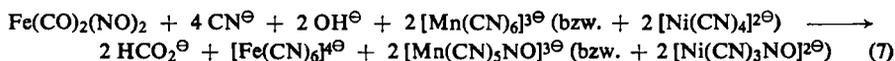


Eine Zwischenstufe dieser Reaktion beobachtet man bei 0° . Beim Schütteln von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ mit eiskalter Alkalilauge entsteht eine klare, rote Lösung, aus der

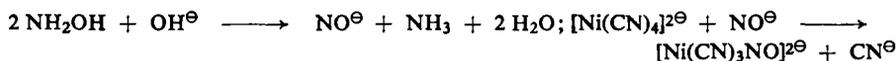
kein $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ mehr ausgetrieben werden kann. Beim Erwärmen zerfällt diese quantitativ nach (IV). Diese Primärstufe kann im Sinne einer Abspaltung von NO-Liganden als NO^\ominus gedeutet werden, z. B.



Durch sekundäre Redox- und Zerfallsreaktionen, wie nach Gl. (3b), (4b) oder (4a), sowie Oxydation von $\text{Fe}^{2\oplus}$ zu $\text{Fe}^{3\oplus}$ wird NO^\ominus schließlich verbraucht. Die Bildung von NO^\ominus aus $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ in alkalischer Lösung läßt sich durch die Überführung der Cyanokomplexe $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in die tiefvioletten Nitrosylcyanokomplexe $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3\ominus}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2\ominus}$ nachweisen. Durch gleichzeitigen Zusatz von KCN wird das nach (6) gebildete $\text{Fe}^{2\oplus}$ quantitativ als Hexacyanoferrat (II) abgefangen, entspr.



Wie früher⁹⁾ gezeigt werden konnte, bilden sich diese Nitrosylcyanokomplexe aus den entspr. Cyanometallaten mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung infolge des Auftretens von NO^\ominus , entspr.



Damit erweist sich $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ ebenso wie NH_2OH in alkalischer Lösung als NO^\ominus -Donator und kommt daher auch für neuartige Reaktionen mit dem bisher wenig untersuchten Nitroxylion NO^\ominus in Betracht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Arbeitsmethodik: Eine in Ampullen abgewogene Menge Eisennitrosylcarbonyl wurde nach dem Zerbrennen in einer geeigneten Vorrichtung i. Hochvak. in die Reaktionslösung einkondensiert. Nach der Umsetzung wurden die entstandenen Gase mit der Töppler-Pumpe abgepumpt und gaschromatographisch (Fraktometer der Fa. Perkin-Elmer, Säule I, 2 m, Trägergas He, 150°) oder durch Absorptionsanalyse N_2O , CO und N_2 bestimmt. Carbonat wurde mit Bariumhydroxidlösung gefällt und gasvolumetrisch als CO_2 gemessen; NH_3 konnte nach einer Wasserdampfdistillation unter Luftausschluß acidimetrisch titriert werden. Ausgefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und gelöstes $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ ergaben sich aus der Eisentitration.

1. System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ /Methanol/NaOH bzw. NaOCH_3

a) **Wasserhaltiges System:** Quantitative Ergebnisse enthält Tab. 1. Der Wassergehalt der Reaktionslösungen wurde ungefähr ermittelt, wobei für das verwendete Methanol p. a. ca. 0.2 %, für das Natriumhydroxyd ca. 25 % gebundenes Wasser angenommen wurde. Unter „Wasserzusatz“ sind aufgeführt: Farbe der Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Wasserzugabe, die Zeit vom Auftauen des Ansatzes bis zur Wasserzugabe und die anschließende Reaktionstemperatur. %-Angaben sind pro Mol eingesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ berechnet (außer der Angabe des Wassergehalts); ml-Angaben sind auf Normalbedingungen reduzierte Volumina. Aus Tab. 1 geht hervor, daß bei längerem Stehenlassen der grünen Reaktionslösung ohne Wasserzugabe die Zerstörung des Anions $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ begünstigt wird, gleichzeitig die entbundene CO-Menge zunimmt und entsprechend weniger Carbonat entsteht. Die erhaltenen Mengen N_2 , N_2O und NH_3 ergänzen sich (umgerechnet) zu ca. 166 % N pro Mol $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$.

⁹⁾ W. HIEBER, R. NAST und Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. 256, 145 und 161 [1948].

Tab. 1. Quantitative Untersuchung des Reaktionsverlaufs im System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{methanol. Lauge}$

Vers. Nr.	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$		methanol. Lauge		Wasser-gehalt	Wasser-zusatz	Farbe	Zeit	Temp.	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$		$\text{CO}_3^{2\ominus}$		N_2O	N_2	CO	Gesamt-gas		NH_3		
	mg	mMol	ml	mMol						mMol	%	mg-Ion	%				ml CO_2	mg-Ion		%	ml
1	520.7	50	50	5.2	grün	grün	3 Stdn.	70°	2.099	0.926	61.2	28.2	13.0	5.4	47.2	2.105	69.5	181.6	8.10	77.5	0.961
	3.029	0.78	39.2	0.2	70°	3 Stdn.	70°	69.3	30.6	2.725	1.283	0.581	0.242	2.105	2.105	69.5	181.6	8.10	77.5	32.9	
	1724.7	150	150	125.6	grün	grün	1 Stde.	70°	7.13	3.23	90.9	42.3	19.2	8.0	69.5	69.5	181.6	8.10	77.5	0.961	
2	10.45	0.67	100.0	1.5	70°	1 Stde.	70°	68.2	31.8	78.4	29.4	34.9	27.2	91.5	4.081	90.7	181.6	8.10	77.5	0.961	
	774.6	50	50	5.2	rot	rot	3 Tage	25°	3.396	1.086	3.500	1.314	1.559	1.216	4.081	4.081	90.7	181.6	8.10	77.5	0.961
3	4.507	0.87	43.3	0.2	25°	3 Tage	25°	75.3	24.1	77.6	29.2	34.6	27.0	90.7	4.081	90.7	181.6	8.10	77.5	0.961	
	500.1	50	50	5.2	(8 Tage)	(8 Tage)	(8 Tage)	77.3	22.7	77.6	29.2	34.6	27.0	90.7	4.081	90.7	181.6	8.10	77.5	0.961	
4	2.910	0.88	43.3	0.2	rot	rot	20 Stdn.	100°	2.259	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660	0.660
	0.88	0.88	0.88	0.2	100°	100°	100°	77.3	22.7	77.6	29.2	34.6	27.0	90.7	4.081	90.7	181.6	8.10	77.5	0.961	

Wasserdampfdestillation

b) *Wasserfreies System: Vers. 5. Nachweis von Gasen, $Fe(OCH_3)_3$ und Na_2CO_3* : Nach dem Auftauen eines Ansatzes aus 465.2 mg $Fe(CO)_2(NO)_2$ (2.51 mMol) und 1 g Na (430-mg-Atom) in 100 ccm absol. Methanol im Eisbad wurde die Lösung *dunkelgrün* und es konnten sofort etwa 0.5 Mol CO/ $Fe(CO)_2(NO)_2$ abgepumpt werden. Nach 10 Stdn. bei 0° hatten sich 31.4 Nccm CO und 6.6 Nccm N_2 gebildet, entspr. 0.558 Mol CO und 0.117 Mol N_2 pro Mol $Fe(CO)_2(NO)_2$. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur wurde die inzwischen schmutziggelbe Lösung von gelbgrün schillernden Kristallen abfiltriert. Diese lösten sich teilweise beim Auswaschen in Methanol, mit wäbr. NH_3 entstand sofort $Fe(OH)_3$ und das sehr charakteristische IR-Spektrum war *identisch mit* einem aus $FeCl_3$ und $NaOCH_3$ in absol. Methanol ausgefällttem $Fe(OCH_3)_3$ -Präparat, zeigte jedoch zusätzlich eine CO_3^{2-} -Bande. Die Analyse des unreinen Präparats ergab: Fe 34.3 C 20.2 H 5.6 N 1.2; für $Fe(OCH_3)_3$ ber.: Fe 37.5 C 24.2 H 6.0. Im Laufe von weiteren 4 Tagen schied die Reaktionslösung fast reines Na_2CO_3 ab. Durch Erhitzen zum Sieden wurde die Lösung schließlich gelb; nach Wasserzugabe zur filtrierten Lösung wurde gef.: 0.12 g-Atom Fe als $Fe(OH)_3$, 0.34 g-Atom Fe als $[Fe(CO)_3NO]^{\ominus}$, entspr. 1 $Fe(OH)_3$: 2.83 $[Fe(CO)_3NO]^{\ominus}$; somit kann in der Lösung Methanol/ $NaOCH_3$ nur die Verbindung $[Fe(CH_3OH)_6][Fe(CO)_3NO]_3$ vorliegen.

Vers. 6. Nachweis des Kations $[Fe(CH_3OH)_5NO]^{2\oplus}$: 483.0 mg $Fe(CO)_2(NO)_2$ (2.71 mMol) wurden mit *methanol. NaOCH₃* bei 0° zur Reaktion gebracht. Das Absorptionsspektrum der *grünen* Reaktionslösung wurde rasch und in möglichst konz. Lösung in einer 0.1-cm-Küvette aufgenommen: außer einem steilen Anstieg nach kürzeren Wellen zeigte es ein Maximum bei 632 m μ , das sich beim Stehenlassen der Lösung rasch nach längeren Wellenlängen verschob und in der Extinktion abnahm. Nach 24 Stdn. hatten sich grüne, metallisch glänzende Kristalle von $Fe(OCH_3)_3$ an der Küvettenwand abgeschieden und die nun gelbe Lösung zeigte nur ein kleines Maximum bei 650 m μ sowie 2 Schultern vor dem steilen UV-Anstieg; vermutlich enthielt die Lösung $[Fe(CH_3OH)_6][Fe(CO)_3NO]_3$, die Absorption des Hexamethanol-Kations verhinderte daher den gleichzeitigen spektroskopischen Nachweis von $[Fe(CO)_3NO]^{\ominus}$ durch dessen Maximum bei 373 m μ ^{10,5)}. Zum Vergleich wurde nun unter Luftausschluß wasserfreies $FeCl_2$ in absol. Methanol mit NO behandelt. Die Lösung wurde sofort *tiefgrün* und zeigte im Spektrum ein Maximum bei 622 m μ mit steilem Anstieg nach kürzeren Wellen. Demnach dürfte in beiden Reaktionssystemen das gleiche *grüne Kation $[Fe(CH_3OH)_5NO]^{2\oplus}$* vorliegen. Beim Durchleiten von N_2 entfärbte sich die *methanol. FeCl₂-NO-Lösung* wieder, entspr. dem erwähnten Gleichgewicht⁶⁾.

Die Reaktionslösung des $Fe(CO)_2(NO)_2$ wurde nach mehreren Tagen mit Wasser versetzt und das insgesamt entstandene *kationische Eisen* bestimmt: 2.71 mg-Atom Fe, entspr. 81.5% als $Fe(OH)_3$ und 18.5% als $[Fe(CO)_3NO]^{\ominus}$; mit Bariumhydroxidlösung wurden 38.7 Nccm CO_2 , entspr. 0.64 g-Ion $CO_3^{2-}/Fe(CO)_2(NO)_2$ festgestellt.

2. *System $Fe(CO)_2(NO)_2/THF/Natriumamalgame$* : Beim Schütteln einer Lösung von $Fe(CO)_2(NO)_2$ in Tetrahydrofuran mit 0.5-proz. Natriumamalgame im evakuierten Schlenkrohr wurde unter N_2 -Entwicklung und Selbsterwärmung ein dunkelbrauner, vermutlich FeO enthaltender Schlamm abgeschieden, während die schließlich gelbe Lösung Natriumnitrosylcarbonylferrat enthielt. Quantitative Ergebnisse vgl. Tab. 2; Vol.-Angaben sind auf Normalbedingungen reduziert, %-Angaben beziehen sich auf Mole eingesetztes $Fe(CO)_2(NO)_2$.

Na $[Fe(CO)_3NO]$ wurde durch Eindunsten isoliert und durch Analyse identifiziert. Der braune, von Amalgam nicht zu trennende Niederschlag enthält pro $Fe(CO)_2(NO)_2$ 1 CO, 1 NO und 0.66 FeO; mit wäbr. Lauge entsteht neben *Ammoniak* ca. je 1/2 g-Ion CO_3^{2-} und HCO_2^{\ominus} je Mol $Fe(CO)_2(NO)_2$.

10) W. HIEBER und H. BEUTNER, Z. Naturforsch. 17b, [1962].

Tab. 2. Quantitative Ergebnisse des Systems $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{THF}/\text{Natriumamalgam}$

Vers. Nr.	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ mg mMol	N_2 Nccm mMol %	FeO mMol %	$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^{\ominus}$ mg-Ion %
1	367.4	15.8		
	2.14	0.705		
		32.9		
2	284.3	11.5		
	1.659	0.514		
		31.0		
3	759.1	37.1		
	4.416	1.682	2.936	1.343 + 0.125
		38.1	66.55	33.27
4	444.8			
	2.588		1.659	0.817
			65.4	31.6

3. System $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2/\text{wäßr. Alkalilauge}$: Eine Ampulle mit 284.8 mg $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (1.655 mMol) wurde in einem evakuierten Schlenk-Rohr in eisgekühlter Natronlauge zerbrochen und anschließend 10 Min. kräftig geschüttelt. Die zunächst gebildete klare rote Lösung zersetzt sich bei kurzem Anwärmen sofort unter quantitativer Abscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Gase wurden abgepumpt: 6.5 ccm N_2O , 1.7 ccm CO (red.), entspr. 0.175 Mol N_2O und 0.045 Mol CO pro Mol $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$. Beim Erwärmen i. Vak. wurden noch 1 ccm N_2O ausgetrieben. In der Lösung wurde anschließend Carbonat gefällt und gasvolumetrisch bestimmt: 86.8 Nccm CO_2 , entspr. 1.89 g-Ion $\text{CO}_3^{2\ominus}/\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$.