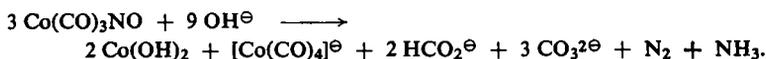


WALTER HIEBER und JOCHEN ELLERMANN

Die Basenreaktion des Kobaltnitrosylcarbonyls¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 24. Januar 1963)

Mit starken Basen — wie methanolischer Alkalilauge — geht Kobaltnitrosylcarbonyl eine sog. Basenreaktion ein:



Ihr Reaktionsverlauf, ein Ergebnis sehr verschiedenartiger Vorgänge, läßt sich nur unter der Annahme erklären, daß bei gleichzeitiger Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls der NO-Ligand primär als Nitroxylion NO^\ominus austritt. NO^\ominus und im alkalischen System aus CO entstandenes Formiat gehen Redoxreaktionen unter Bildung von Carbonat, Ammoniak, Stickstoff und auch Distickstoffoxid ein; das mengenmäßige Auftreten dieser Produkte hängt in gewissem Umfang vom Wassergehalt des Reaktionsmediums ab.

1. VORGÄNGE IM SYSTEM METHANOLISCHE ALKALILAUGE/KOBALTNITROSYLCARBONYL

Im Anschluß an die Basenreaktion des Eisennitrosylcarbonyls¹⁾, d. h. sein Verhalten gegenüber alkoholischer Alkalilauge, wurden die Vorgänge im System methanolische Alkalilauge/Kobaltnitrosylcarbonyl untersucht.

Läßt man das bei tiefer Temperatur hergestellte Reaktionsgemisch aus Kobaltnitrosylcarbonyl und methanolischer Kalilauge langsam auftauen, so wird schon unterhalb 0° die zunächst hellrote Lösung zusehends dunkler und schließlich grün-schwarz. Gleichzeitig setzt geringe Gasentwicklung ein, die bei Raumtemperatur lebhafter wird; sehr bald scheidet sich ein dunkler, flockiger Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung vom Wassergehalt abhängt.

Arbeitet man nämlich im wäßrigen Medium, indem man der Reaktionslösung früher oder später bis zu 50% Wasser zusetzt, so erhält man eine klare, farblose Lösung mit dunkelviolettem Kobalt(II)-hydroxid als Bodenkörper. Aus derselben kann mit großvolumigen Kationen wie Tri(*o*-phenanthrolin)-nickel(II)-chlorid das Tetracarbonylkobaltat(-I)-Anion als $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gefällt werden. Kobalt(II)-hydroxid und Tetracarbonylkobaltat(-I) entstehen dabei im Verhältnis $2 \text{Co}^{2\oplus}/\text{Co}^{1\ominus}$. Versetzt man die Reaktionsmischung mit Bariumhydroxidlösung, so tritt nur zögernd eine Fällung von Bariumcarbonat ein; doch im Verlauf von Stunden vermehrt sich die flockige Ausscheidung. Offenbar erfolgt in Übereinstimmung mit der Basenreaktion des Eisennitrosylcarbonyls¹⁾ die Oxydation zu Carbonat erst in einer langsam verlaufenden Folgereaktion, jedenfalls nicht im ersten Reaktionsschritt wie bei der Basenreaktion der Eisencarbonyle²⁾.

¹⁾ 131. Mitteil. über Metallocarbonyle. — 130. Mitteil.: W. HIEBER, H. BEUTNER und J. ELLERMANN, Chem. Ber. 96, 1659 [1963], vorstehend.

²⁾ W. HIEBER und G. BRENDL, Z. anorg. allg. Chem. 289, 324 [1957] und die dort unter Fußnote 2,3) zit. Lit.

Komplizierter hingegen liegen die Verhältnisse im weitgehend *wasserfreien* Reaktionsmedium. Der daraus isolierte Niederschlag stellt ein Gemisch aus Kaliumcarbonat, Kobalt(II)-hydroxid und basischem Kobaltcarbonat wechselnder Zusammensetzung dar. Auch die Reaktionslösung ist in diesem Falle nicht farblos, sondern wohl infolge Entstehung schwarzer Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_n][\text{Co}(\text{CO})_4]_2^{3)}$ und geringer Mengen methanollöslicher Aldehydharze dunkel.

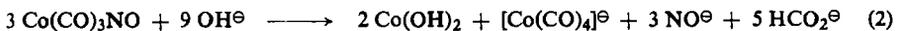
2. DEUTUNG DES REAKTIONSVERLAUFS

Die Basenreaktion des Kobaltnitrosylcarbonyls verläuft grundsätzlich ohne Wasserzusatz; doch ist die Anwesenheit von Wasser insofern von Bedeutung, als hierdurch die im System sich abspielenden *Ionenreaktionen* begünstigt werden; Wasser beschleunigt so wesentlich den Reaktionsablauf.

Die Basenreaktion des Kobaltnitrosylcarbonyls wird eingeleitet durch eine *Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls* unter gleichzeitiger Reduktion des NO-Liganden zum Nitroxylion;



Im alkalischen Reaktionsmedium reagiert CO im wesentlichen unter Bildung von Formiat ($\text{CO} + \text{OH}^\ominus \rightarrow \text{HCO}_2^\ominus$); das als Aquo- bzw. Methanolkation vorliegende Kobalt(II) wird als Hydroxid gefällt. Damit ergibt sich:

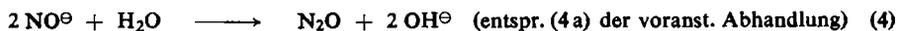


Das Verhältnis $2 \text{Co}^{2\oplus}/[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ wird im nichtwäßrigen System nahezu exakt festgestellt. Bei Anwesenheit von Wasser vermindert sich infolge Zersetzung der Gehalt an Tetracarbonylkobaltat(-I) geringfügig; hierdurch verändern sich dann auch entsprechend die Werte für Kobalt(II), Formiat und Kohlenoxid. Während die Primärreaktion (1) vom Wasserzusatz weitgehend unabhängig ist, gilt dies nicht mehr für die Sekundärreaktion (2), da nur in weitgehend wasserfreiem Medium das entbundene CO nahezu quantitativ in Formiat übergeführt wird.

In *wasserhaltiger* methanolischer Lauge spielen sich im Redoxsystem Formiat/Nitroxylion die bereits in der voranstehenden Abhandlung bei der Basenreaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ beschriebenen Vorgänge (3b) und (4b) ab, wonach sich insgesamt ergibt:



Damit erklärt sich die Entstehung von etwa 1 Mol Carbonat und je $1/3$ Mol Stickstoff und Ammoniak pro Mol Kobaltnitrosylcarbonyl. Infolge der nur zu ca. 5% verlaufenden Nebenreaktion (4c) der voranstehenden Abhandlung vermindert sich der N_2 -Gehalt zugunsten des NH_3 ; ferner ist die Nebenreaktion (4)



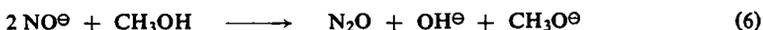
zu berücksichtigen¹⁾; denn tatsächlich tritt auch merklich N_2O als Nebenprodukt auf. Wegen des Vorgangs (4) wird NO^\ominus der Reaktion mit Formiat gemäß (3) entzogen; daher wird mehr Formiat und weniger Carbonat, Stickstoff und Ammoniak festgestellt.

³⁾ W. HIEBER, J. SEDLMEIER und W. ABECK, Chem. Ber. 86, 700 [1953].

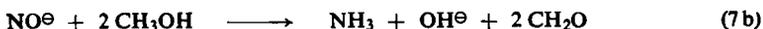
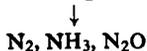
Im wasserfreien Medium Methanol/KOH *) bilden Formiat und NO[⊖] gleichfalls ein Redoxsystem, doch verläuft die Reaktion im wesentlichen wohl nicht über Hydroxylamin als Zwischenstufe; sondern entspr.



Demgemäß tritt nur etwa 1/2 Mol Carbonat und Stickstoff pro Mol Kobaltnitrosylcarbonyl auf, während die Werte für Formiat (wegen der Umsetzung von nur 3/2 Mol gegenüber 3 Mol nach (3)) ansteigen. Ferner sollte man nach (5) keine weiteren stickstoffhaltigen Gase erwarten. Tatsächlich treten aber, wahrscheinlich infolge einiger Nebenreaktionen, auch hier geringe Mengen N₂O und NH₃ und dementsprechend weniger N₂ auf. Vermutlich übernimmt im wasserfreien Medium das Methanol in geringem Umfange die Rolle des Wassers (4) entspr.



Das Auftreten von NH₃ kann hingegen nur mit einer, wenn auch unbedeutenden, Oxydation von Methanol durch NO[⊖] entspr.



erklärt werden. Die eingangs erwähnten Spuren Harze ließen sich somit als Formaldehydpolymerisate (vgl. 7a, b) deuten.

Da es sich bei den erwähnten Vorgängen um langsam verlaufende Neben- und Folgereaktionen handelt, setzen Gasentwicklung und Carbonatfällung nur träge ein.

Insgesamt spielt somit das Auftreten des Nitroxylions NO[⊖] auch bei der Basenreaktion des Kobaltnitrosylcarbonyls eine höchst bedeutungsvolle Rolle. Damit erklärt sich das zunächst kompliziert anmutende, mannigfache Reaktionsgeschehen in diesen Systemen bis in die letzten Einzelheiten.

Der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rh. sowie der Firma E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMP. INC., Wilmington, danken wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trennungsgang und quantitative Bestimmung der im System Kobaltnitrosylcarbonyl/methanolische KOH auftretenden Reaktionsprodukte

Bezüglich der allgemeinen Arbeitsmethodik kann auf die voranstehende Publikation¹⁾ verwiesen werden. Ammoniak und die übrigen Gase wurden ebenfalls wie dort beschrieben, bestimmt.

Zur Carbonatbestimmung wurde carbonatfreie, methanol. Kalilauge (aus Methanol p. a. und KOH p. a., mit einigen Tropfen wäßr. Bariumhydroxidlösung versetzt und filtriert) verwendet. Später wird die Basenreaktionslösung mit einer Bariumhydroxidlösung versetzt. Das

*) Zum Unterschied vom wasserfreien System CH₃ONa/CH₃OH der vorstehenden Abhandlung¹⁾, in dem sich HCO₂CH₃ bildet und gemäß dem dort aufgeführten Vorgang (3a) reagiert.

Tab. Quantitative Untersuchung des Reaktionsverlaufs im System Kobaltnitrosylcarbonyl/methanol. Alkallaue

Vers. Nr.	mg mMol	Co(CO) ₃ NO methanol. Lauge ml vor H ₂ O-Zusatz nach H ₂ O-Zusatz molar	Reaktionsbedingungen	Co ₂ ® mg mMol %	[Co(CO) ₄] [®] Co ₁ e mg mMol %	CO mMol %	CO ₃ ^{2e} ml CO ₂ mMol %	HCO ₂ ^e ml CO ₂ mMol %	CO mMol %	N ₂ ml mMol %	Gesamtgas ml	NH ₃ mMol %
1	1852.0	50	30 Stdn./20°	419.5	210.0							
	10.70	50	1 Stde./45°	7.12	3.56	14.24						
		1		66.5	33.3	44.3						
				99.8								
2	741.8	20	24 Stdn./20°	169.0	83.0	5.632						
	4.282	20	5 Stdn./45°	2.874	1.408	43.8						
		1		66.9	32.9							
				99.8								
3	695.0	100	3 Tage/20°	151.1			47.9	99.2	2.27	4.88	34.75	41.90
	4.015	50	1 Tag/20°	2.559			2.14	4.43	0.101	0.218	1.553	
		0.5		63.8			17.8	36.8	0.8	10.9	77.5	
				99.8			55.4			88.4		
4	698.0	25	1 Stde./25°	165.5	61.0	4.140						1.538
	4.030	25	6 Stdn./25°	2.805	1.035	34.2						38.15
		1		69.6	25.7							
				95.3			Wasserdampfdestillation unter N ₂					
5	620.0	30	2 Stdn./22°	139.0			66.23	56.3	5.90	2.61	25.11	33.62
	3.585	60	15 Stdn./22°	2.355			2.955	2.525	0.264	0.116	1.122	
		2		65.7			27.5	23.5	2.5	6.4	62.6	
				95.3			53.5			69.0		
6	531.1	20	7 Stdn./25°	116.3			63.20	3.31	3.31	2.65	20.6	26.56
	3.070	80	13 Stdn./40°	1.973			2.822	0.148	0.148	0.118	0.922	
		4		64.3			30.6	1.6	1.6	7.7	60.1	
				101.5			Wasserdampfdestillation unter N ₂			67.8		
7	514.7	30	2 Stdn./20°	122.2	55.9	3.792						0.903
	2.975	60	22 Stdn./30°	2.070	0.948	42.3						30.35
		2		69.6	31.9							

ausgeschiedene Bariumcarbonat wird zusammen mit dem Kobalhydroxid abfiltriert (G 4), mehrfach mit Methanol und Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Anschließend wird H_2SO_4 eingesaugt, das freigesetzte CO_2 nach dem Töpler-Prinzip abgepumpt und wie üblich gasvolumetrisch bestimmt.

Nach der CO_2 -Bestimmung saugt man die entstandene CoSO_4 -Lösung vom BaSO_4 ab und bestimmt das *kationische Kobalt* als $[\text{Co}(\text{pyr})_4(\text{SCN})_2]$.

Das *Tetracarbonylkobalt(-I)* wird am einfachsten im farblosen alkalischen Filtrat der $\text{BaCO}_3/\text{Co}(\text{OH})_2$ -Fällung durch Zerstören mit H_2O_2 bestimmt. Neben Kobalt(III)-hydroxid fällt BaCO_3 (aus HCO_2^\ominus) aus. Zur Lösung des $\text{Co}(\text{OH})_3$ wird mehrmals mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ aufgenommen, zur Trockne eingedampft und das Kobalt als $[\text{Co}(\text{pyr})_4(\text{SCN})_2]$ bestimmt. Auf eine Bestimmung von Formiat muß in diesem Fall verzichtet werden.

Zur *Formiatbestimmung* wird $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ durch tropfenweisen Zusatz von wäbr. $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung als $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gefällt und abgetrennt. Das farblose bis schwach rosafarbene Filtrat wird i. Vak. eingeeengt und so der größte Teil des Methanols abgezogen, um bei der anschließenden Oxydation des Formiats zu Carbonat eine Carbonatbildung aus Methanol auszuschließen. Um auch etwaiges Kaliummethylat zu zerstören, wird mit heißem Wasser hydrolysiert; Wasser und Methanol werden bei 70° i. Vak. entfernt. Spuren noch vorhandenen *o*-Phenanthrolins werden von H_2O_2 im alkalischen Medium nicht ohne weiteres angegriffen, die Formiatbestimmung kann daher nunmehr ohne nennenswerte Fehler vorgenommen werden. Dazu wird die wäbr.-alkalische Lösung zuerst mit Bariumhydroxidlösung, dann mit Perhydrol versetzt. Das ausgeschiedene Bariumcarbonat wird abfiltriert, getrocknet und nach Versetzen mit H_2SO_4 i. Hochvak. das entstandene CO_2 volumetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt. Hierzu wird vermerkt: Durch Wasserzusatz wurde die Reaktionslösung stets auf das doppelte Vol. verdünnt. %-Angaben beziehen sich auf die im eingesetzten $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ vorhandene Gesamtmenge Kobalt, Kohlenstoff oder Stickstoff. Die Gasvolumina sind auf Normalbedingungen reduziert.