

Das Gitter von  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  ist aus geringfügig verzerrten  $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Oktaedern aufgebaut, die über N-Ag-N-Brücken zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur verknüpft sind.

Die Ergebnisse unserer Strukturbestimmung führen zu Abständen, die mit den Werten ähnlicher Cyanid-Verbindungen [3] [4] [5] übereinstimmen und bestätigen das von PAULING & PAULING [1] aufgestellte Strukturprinzip von  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ .

**Experimentelles.** – Darstellung, Elementarzelle und Schwingungsspektrum von  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  sind in [2] beschrieben. – Zur Bestimmung der Intensitäten wurden die Pulver-Diffraktogramme (PHILIPS-Zählrohrgoniometer,  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung) planimetriert. Im erfassten  $\vartheta$ -Bereich bis  $45^\circ$  sind 41 Linien möglich, wovon die Linien 300 und 310 nicht beobachtet werden. – Die gemessenen Intensitäten wurden nach Berücksichtigung des LORENTZ- und Polarisationsfaktors sowie der Flächenhäufigkeit mit Hilfe einer WILSON-Statistik auf annähernd absolute Basis gebracht. – Zur Berechnung der Atomformfaktoren von  $\text{Co}^{3+}$ , C,  $\text{N}^-$  und  $\text{Ag}^+$  dienten die Koeffizienten von MOORE [7]. – Gerechnet wurde mit folgenden IBM-1620-Programmen: MIB-5: Atomformfaktoren (N. D. JONES, früher Abteilung für Kristallographie, Universität Bern); ICR-4: Strukturfaktoren (D. VAN DER HELM, Institute for Cancer Research, Philadelphia); MIB-QRS:  $|\tilde{R}|$ -Wert (H. BÜRKI, Abteilung für Kristallographie, Universität Bern).

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI und Herrn Dr. H. BÜRKI danken wir für ihre Unterstützung. Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS finanziert.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. PAULING & P. PAULING, Proc. Nat. Acad. of Sci. USA 60, 362 (1968).
- [2] A. LUDI, H. U. GÜDEL & V. DVOŘÁK, Helv. 50, 2035 (1967).
- [3] N. A. CURRY & W. A. RUNCIMAN, Acta crystallogr. 72, 674 (1959).
- [4] M. PIERROT, R. KERN & R. WEISS, Acta crystallogr. 20, 425 (1966).
- [5] H. U. GÜDEL, A. LUDI & H. BÜRKI, Helv. 57, 1383 (1968).
- [6] H. BÜRKI, Helv. 57, 1381 (1968).
- [7] F. H. MOORE, Acta crystallogr. 76, 1169 (1963).

## 203. Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen

7. Mitteilung [1]

### Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Methoxyorganylcarbenpentacarbonyl-chrom-Verbindungen mit tertiären Phosphenen<sup>1)</sup>

von H. Werner und H. Rascher

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

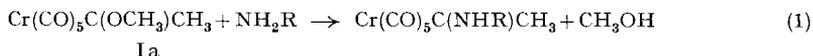
(27. VIII. 68)

*Summary.* The kinetics of the reactions of methoxyorganylcarbenechromium complexes  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) with tertiary phosphines  $\text{PR}_3$  have been studied by means of spectrophotometric methods. The reaction products of general composition *cis*-

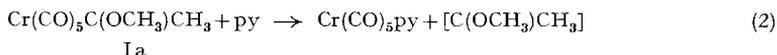
<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung und 100-Jahr-Feier der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Berlin 1967; s. auch [2].

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$  and *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$  are formed by cleavage of both the Cr-CO and the Cr-C(carbene) bonds. The two-term rate law indicates two parallel, dissociative and associative, mechanisms. The kinetic data will be discussed in connection with the concept of labilising and non-labilising ligands.

**1. Einleitung.** – Metallcarbonylcarben-Komplexe der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OR})\text{R}'$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), die als Liganden eine Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$  mit einem formal zweibindigen Kohlenstoffatom enthalten [3], zeichnen sich durch eine aussergewöhnliche Reaktivität gegenüber nucleophilen Agenzien aus. Das bisher besonders eingehend untersuchte Methoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom (Ia) reagiert z. B.

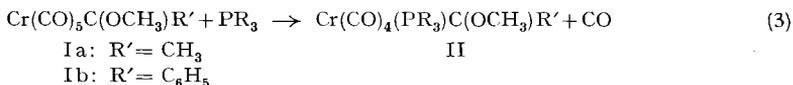


mit primären Aminen unter Ersatz der Methoxygruppe des Carben-C-Atoms [4] gemäss (1), mit tertiären Aminen wie z. B. Pyridin (py) dagegen unter Spaltung der Metall-Carben-Bindung [5] gemäss (2).



Von analogen Umsetzungen mit tertiären Phosphinen  $\text{PR}_3$  war bisher nur ein Beispiel bekannt [5]: die Einwirkung von Triphenylphosphin auf Ia führt zu dem Komplex *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ , der auch auf anderem Wege, ausgehend von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , zugänglich ist [6].

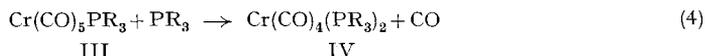
Wir interessierten uns für die Kinetik und den Mechanismus der Reaktion (3) vor allem deshalb, weil sich die Komplexe Ia, Ib in diesem Fall «Metallcarbonyl-analog» verhalten und wir uns bereits in früheren Arbeiten sehr eingehend mit der Kinetik von Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle  $\text{M}(\text{CO})_6$  und einiger ihrer Derivate beschäftigt hatten [1] [7] [8] [9].



Im Rahmen dieser Untersuchungen lag es nahe, Ia und Ib hinsichtlich ihrer Reaktivität mit anderen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{py}$  etc.) zu vergleichen und die kinetischen Daten auch im Zusammenhang mit der Bindungsproblematik in diesen Komplexen zu diskutieren.

**2. Reaktionsprodukte.** – Die Ausgangsverbindungen Ia und Ib reagieren bereits bei 40–60° in Lösungsmitteln wie Decan, Cyclohexan, Di-*n*-butyläther oder Dioxan mit tertiären Phosphinen. Mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{P}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entstehen unter den für die kinetischen Untersuchungen gewählten Bedingungen die Komplexe II nahezu quantitativ; Phosphin-pentacarbonyl-chrom- und *trans*-Bis-(phosphin)-tetracarbonyl-chrom-Verbindungen,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$  (III) und *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$  (IV), werden nur in geringer Menge (< 5%) gefasst. Bei den Umsetzungen mit  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  ist bei einer bestimmten Temperatur die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wesentlich von dem verwendeten Molverhältnis I:PR<sub>3</sub> abhängig. Bei geringen Phosphinkonzentrationen werden vorwiegend die

Komplexe II gebildet, während bei höheren Phosphinkonzentrationen die Ausbeute an III und IV zunimmt (siehe Tab.1). Die *trans*-Bis-(phosphin)-Verbindungen IV entstehen nicht aus III sondern durch Verdrängung des Carbenliganden aus II. Wir



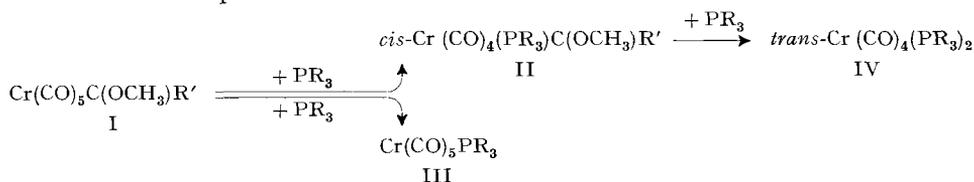
haben sichergestellt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion (4) in dem hier betrachteten Temperaturbereich sehr klein ist, was auch mit den Befunden anderer Autoren [10] übereinstimmt.

Tabelle 1. Anteil der Reaktionsprodukte nach vollständigem Ablauf der Umsetzungen von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  (Ia) mit  $\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  in Decan bei 68,2° bei unterschiedlichen Phosphinkonzentrationen

(Komplekonzentration stets 0,005 M)

$[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$ (Mol/l)	$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ (Mol/l)	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$ (Mol/l)	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ (Mol/l)
0,031	0,00391	0,00078	0,00028
0,061	0,00346	0,00093	0,00046
0,091	0,00305	0,00113	0,00065
0,121	0,00242	0,00160	0,00084
0,245	0,00082	0,00270	0,00148

Folgendes Schema gibt summarisch den Verlauf der Umsetzungen von Ia und Ib mit tertiären Phosphinen wieder:



Die Konfiguration der Verbindungen II und IV steht nach röntgenographischen [11] und spektroskopischen Befunden [5] [6] [12] ausser Zweifel.

**3. Durchführung und Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen.** – Die zur Klärung des Mechanismus der Umsetzungen von Ia und Ib mit tertiären Phosphinen durchgeführten kinetischen Untersuchungen gründeten sich ausschliesslich auf spektrophotometrische Messmethoden. Die Methoxyorganylcarben-pentacarbonyl-chrom-Komplexe zeigen im IR.-Spektrum vier CO-Valenzschwingungen (Ia: 2066, 1987, 1963, 1949  $\text{cm}^{-1}$ ; Ib: 2064, 1988, 1965, 1955  $\text{cm}^{-1}$ , in Decan), von denen besonders diejenigen bei 1963 und 1949  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1965 und 1955  $\text{cm}^{-1}$  (Rasse  $A_1$  und E) auf Grund ihrer hohen Intensität zu einer exakten Konzentrationsbestimmung dienen können. Von den Reaktionsprodukten sind die Komplexe II ebenfalls durch vier  $\nu\text{CO}$ -Banden charakterisiert (z. B. *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ : 2007, 1929, 1895, 1877  $\text{cm}^{-1}$ , in Hexan [12]), die von denen der Ausgangsverbindungen I jedoch deutlich getrennt sind. Dies gilt auch für die CO-Valenzschwingungen von IV (z. B. *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ : 1862  $\text{cm}^{-1}$ , in Cyclohexan [12]), dagegen nur bedingt für diejenigen von III (z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ : 2071, 1992, 1938  $\text{cm}^{-1}$ , in Cyclohexan).

Die Konzentration dieser Verbindungen ist in den meisten Messproben allerdings so gering (bei den Reaktionen mit  $P(C_2H_5)_3$  und  $P(n-C_4H_9)_3$  zumindest bis zu einem Umsatz von 60–70%), dass der durch die Überlappung der  $\nu CO$ -Banden verursachte Fehler bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten vernachlässigt werden kann. In diesem Zusammenhang erscheint der Hinweis notwendig, dass die Trialkylphosphine und  $P(C_6H_{11})_3$  in ihrer Basizität nur sehr wenig voneinander abweichen [13]. Der deutliche Unterschied in ihrer Reaktivität – wie er ähnlich auch bei Substitutionsreaktionen von  $C_5H_5Rh(CO)_2$  beobachtet wurde [14] – dürfte daher wohl in erster Linie auf sterische Faktoren zurückzuführen sein.

Für die Umsetzungen von Ia mit  $P(p-CH_3C_6H_4)_3$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ,  $P(C_6H_5)_2C_2H_5$  und  $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$  wurde die Konzentrationsänderung der Ausgangs- und Endprodukte z.T. auch photometrisch verfolgt. Der Methoxymethylcarben-Komplex Ia ist gelb und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 350 nm, die entsprechenden rot gefärbten Phosphin-Verbindungen II dagegen ein solches bei  $\sim 400$  nm. Bei fast allen Messungen stimmten die photometrisch und IR.-spektroskopisch ermittelten  $k$ -Werte hinreichend gut überein.

In Tab. 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten erster bzw. pseudoerster Ordnung der Reaktionen von Ia mit  $PR_3$  zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass für

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  erster bzw. pseudoerster Ordnung der Umsetzungen von  $Cr(CO)_5C(OCH_3)CH_3$  (Ia) mit Phosphinen  $PR_3$  in Decan  
(Komplekonzentration stets 0,005 M)

Ver- such	$PR_3$	$[PR_3]$ (Mol/l)	Temp. (°C)	$10^4 \cdot k$ (s <sup>-1</sup> )	Ver- such	$PR_3$	$[PR_3]$ (Mol/l)	Temp. (°C)	$10^4 \cdot k$ (s <sup>-1</sup> )
1	$P(C_6H_{11})_3$	0,025	50,0	0,26	24	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,107	58,8	0,89
2	$P(C_6H_{11})_3$	0,050	50,0	0,27	25	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,160	58,8	0,91
3	$P(C_6H_{11})_3$	0,005	58,8 <sup>a)</sup>	0,84	26	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,087	68,2	2,85
4	$P(C_6H_{11})_3$	0,025	58,8	0,87	27	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,175	68,2	2,87
5	$P(C_6H_{11})_3$	0,050	58,8	0,91	28	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,262	68,2	2,93
6	$P(C_6H_{11})_3$	0,010	68,2 <sup>b)</sup>	2,79	29	$P(C_2H_5)_3$	0,031	58,8	0,92
7	$P(C_6H_{11})_3$	0,025	68,2	2,78	30	$P(C_2H_5)_3$	0,062	58,8	1,02
8	$P(C_6H_{11})_3$	0,050	68,2	2,89	31	$P(C_2H_5)_3$	0,124	58,8	1,19
9	$P(p-CH_3C_6H_4)_3$	0,025	68,2 <sup>b)</sup>	2,86	32	$P(C_2H_5)_3$	0,186	58,8	1,36
10	$P(p-CH_3C_6H_4)_3$	0,050	68,2 <sup>b)</sup>	2,91	33	$P(C_2H_5)_3$	0,031	68,2	2,93
11	$P(C_6H_5)_3$	0,025	58,8 <sup>a)</sup>	0,84	34	$P(C_2H_5)_3$	0,062	68,2	3,15
12	$P(C_6H_5)_3$	0,050	58,8 <sup>a)</sup>	0,87	35	$P(C_2H_5)_3$	0,093	68,2	3,36
13	$P(C_6H_5)_3$	0,075	58,8 <sup>a)</sup>	0,89	36	$P(C_2H_5)_3$	0,124	68,2	3,57
14	$P(C_6H_5)_3$	0,025	68,2 <sup>b)</sup>	2,75	37	$P(n-C_4H_9)_3$	0,005	58,8	0,89
15	$P(C_6H_5)_3$	0,050	68,2 <sup>b)</sup>	2,81	38	$P(n-C_4H_9)_3$	0,037	58,8	1,01
16	$P(C_6H_5)_3$	0,075	68,2 <sup>b)</sup>	2,87	39	$P(n-C_4H_9)_3$	0,074	58,8	1,10
17	$P(C_6H_5)_2C_2H_5$	0,062	68,2	2,77	40	$P(n-C_4H_9)_3$	0,111	58,8	1,24
18	$P(C_6H_5)_2C_2H_5$	0,125	68,2	2,84	41	$P(n-C_4H_9)_3$	0,148	58,8	1,35
19	$P(C_6H_5)_2C_2H_5$	0,187	68,2	2,86	42	$P(n-C_4H_9)_3$	0,222	58,8	1,58
20	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,053	50,0	0,27	43	$P(n-C_4H_9)_3$	0,031	68,2	2,88
21	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,107	50,0	0,29	44	$P(n-C_4H_9)_3$	0,061	68,2	3,09
22	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,161	50,0	0,29	45	$P(n-C_4H_9)_3$	0,091	68,2	3,30
23	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,053	58,8	0,88	46	$P(n-C_4H_9)_3$	0,121	68,2	3,54
					47	$P(n-C_4H_9)_3$	0,245	68,2	4,55

a) in siedendem Hexan/Pentan

b) in siedendem Hexan

alle Umsetzungen mit den unter Vers. 1–28 angeführten Phosphinen die nach (5) berechneten  $k$ -Werte weitgehend unabhängig von der  $\text{PR}_3$ -Konzentration sind.

$$-d(\text{Ia})/dt = k[\text{Ia}]. \quad (5)$$

Der geringfügige Anstieg z. B. von Vers. 3 nach 5, von 14 nach 16, von 17 nach 19 oder von 26 nach 28 liegt in jedem Fall innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 5\%$ ), so dass die Berücksichtigung eines additiven Terms 2. Ordnung in dem Geschwindigkeitsgesetz für den hier betrachteten Konzentrationsbereich wenig sinnvoll erscheint.

Dies gilt nicht für die Reaktionen von Ia mit  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ . Wie Fig. 1 deutlich macht, besteht für sie exakt ein linearer Zusammenhang zwischen  $k$  und  $[\text{PR}_3]$ . Bei einer bestimmten Temperatur sind die Steigungen der Geraden für  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  nahezu gleich, was insofern der Erwartung entspricht, als sich die betreffenden Trialkylphosphine in ihrer Basizität nur wenig unterscheiden [13]. Die Daten entsprechen einem additiven Geschwindigkeitsgesetz (6), dessen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sich aus den Ordinatenabschnitten und den Steigungen der Geraden in Fig. 1 ergeben.

$$-d[\text{Ia}]/dt = k[\text{Ia}] = k_1[\text{Ia}] + k_2[\text{Ia}] [\text{PR}_3]. \quad (6)$$

Die Übereinstimmung der  $k_1$ -Werte mit den Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen von Ia mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  darf als sehr gut angesehen werden.

Tabelle 3. Aktivierungsparameter der Umsetzungen von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  (Ia) mit Phosphinen  $\text{PR}_3$  in Decan

$\text{PR}_3$	Temp. (°C)	$10^4 \cdot k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H_1^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S_1^\ddagger$ (cal/Mol · Grad)	$10^4 \cdot k_2$ (l/Mol · s)	$\Delta H_2^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S_2^\ddagger$ (cal/Mol · Grad)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	50,0	0,265					
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	58,8	0,87					
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	68,2	2,82	27,6	+ 6,2			
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	58,8	0,87					
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	68,2	2,81	27,5	+ 3,6			
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	50,0	0,28					
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	58,8	0,89					
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	68,2	2,88	27,5	+ 3,6			
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	58,8	0,84			2,88		
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	68,2	2,71	26,8	+ 3,4	7,05	20,6	- 12,7
$\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	58,8	0,89			3,06		
$\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	68,2	2,66	26,0	+ 0,8	7,35	19,9	- 14,8

Tabelle 4. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  erster Ordnung der Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  (Ia) mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  in verschiedenen Lösungsmitteln bei 58,8° (Komplexkonzentration stets 0,005 M)

Lösungsmittel	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$ (Mol/l)	$10^4 \cdot k$ (s <sup>-1</sup> )
Decan	0,025	0,87
Decan	0,050	0,91
Di- <i>n</i> -butyläther	0,025	1,06
Di- <i>n</i> -butyläther	0,050	1,08
Dioxan	0,025	1,21
Dioxan	0,050	1,25

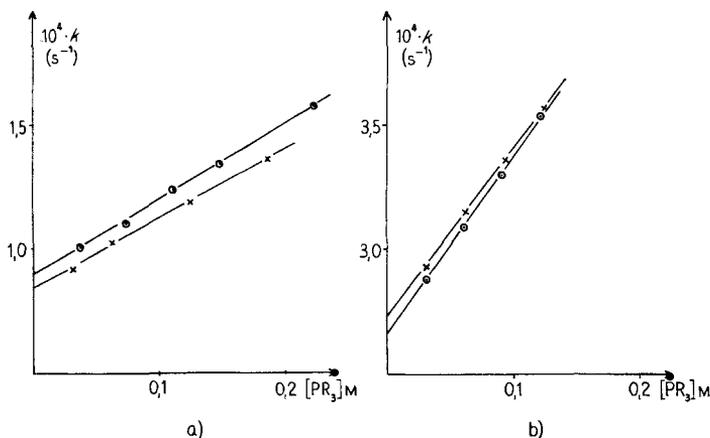


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  pseudoerster Ordnung der Reaktion von Ia mit  $PR_3$  von der Phosphinkonzentration in Decan

a) bei  $58,8^\circ$ , b) bei  $68,2^\circ$  ( $\times$ :  $R = C_2H_5$ ;  $\circ$ :  $R = n-C_4H_9$ )

Die Aktivierungsparameter der Umsetzungen von Ia mit den verwendeten tertiären Phosphinen sind aus Tab. 3 zu entnehmen.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Polarität des Lösungsmittels ist nur gering. Die Ergebnisse in Tab. 4 belegen, dass für die Reaktion von Ia mit  $P(C_6H_{11})_3$  die  $k$ -Werte bei  $58,8^\circ$  in Di-*n*-butyläther nur um  $\sim 15\%$  und in Dioxan nur um  $\sim 30\%$  grösser als in Decan sind.

Tab. 5 gibt die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen von Ib mit  $P(C_6H_{11})_3$  und  $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$  wieder. Wie bei den entsprechenden Reaktionen von Ia ist auch hierbei eine schwache Zunahme der  $k$ -Werte mit steigender Phosphinkonzentration festzustellen; sie beträgt für die gewählten Konzentrationen jedoch nicht mehr als  $5\%$ . Mit Tri-*n*-butylphosphin reagiert der Methoxyphenylcarben-Komplex bereits bei Raumtemperatur, und zwar unter ausschliesslicher Bildung von  $Cr(CO)_5P(n-C_4H_9)_3$

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  erster Ordnung der Umsetzungen von  $Cr(CO)_5C(OCH_3)C_6H_5$  (Ib) mit Phosphinen  $PR_3$  in Decan

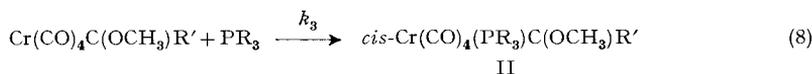
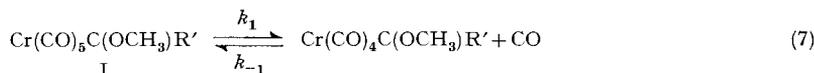
(Komplekonzentration stets 0,0044 M)

Versuch	$PR_3$	$[PR_3]$ (Mol/l)	Temp. ( $^\circ C$ )	$10^4 \cdot k$ ( $s^{-1}$ )
1	$P(C_6H_{11})_3$	0,022	37,5	0,92
2	$P(C_6H_{11})_3$	0,044	37,5	0,96
3	$P(C_6H_{11})_3$	0,066	37,5	0,97
4	$P(C_6H_{11})_3$	0,022	44,5	2,52
5	$P(C_6H_{11})_3$	0,044	44,5	2,57
6	$P(C_6H_{11})_3$	0,066	44,5	2,56 <sup>a)</sup>
7	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,027	44,5	2,57
8	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,053	44,5	2,68
9	$P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$	0,081	44,5	2,70

a)  $\Delta H^* = 27,0 \pm 0,8$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger = 10,8 \pm 2,4$  cal/Mol  $\cdot$  Grad

und *trans*-Cr(CO)<sub>4</sub>[P(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Nur bei Verwendung einer sehr geringen Konzentration an P(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> gelingt es, den intermediär entstehenden Carben-phosphin-Komplex *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>[P(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]C(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> IR.-spektroskopisch nachzuweisen.

**4. Diskussion des Reaktionsmechanismus.** – Wie die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen gezeigt haben, gehorchen die Reaktionen der Methoxyorganylcarben-Komplexe Ia und Ib mit tertiären Phosphinen PR<sub>3</sub> ganz allgemein einem additiven Geschwindigkeitsgesetz gemäss Gl. (6), wobei die Bedeutung des Terms 2. Ordnung entscheidend von der Art des Phosphins bestimmt wird. Der Term 1. Ordnung, der für die Umsetzungen mit P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, P(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> absolut dominiert, entspricht sehr wahrscheinlich einem S<sub>N</sub>1-Dissoziationsmechanismus (mit  $k_3[\text{PR}_3] > k_{-1}[\text{CO}]$ ), wie er analog auch für Substitutionsreaktionen zahlreicher anderer Chromcarbonyl-Komplexe diskutiert wird [15] [16].



Die Struktur der Verbindungen II lässt vermuten, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt die Abspaltung einer zum Carben *cis*-ständigen CO-Gruppe erfolgt. Mit dieser Annahme steht in Einklang, dass nach Aussage von IR.- und Dipolmessungen [3] die Liganden C(OCH<sub>3</sub>)R' in Ia und Ib einen stärkeren Donator- als Akzeptorcharakter besitzen und daher die CO-Gruppe in *trans*-Stellung zum Carben fester als jede der 4 CO-Gruppen in *trans*-Stellung zu CO gebunden ist. Die Dissoziation einer M–CO-Bindung in *cis*-Stellung sollte daher erleichtert sein. Berechnungen der CO-Kraftkonstanten für den Methoxymethylcarben-Komplex Ia stimmen mit dieser Argumentation überein [5].

Die Reversibilität des primären Dissoziationsschrittes gemäss (7) beweisen Untersuchungen über den Ablauf der Umsetzung von Ia mit P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Bedingungen. In siedendem Hexan (in dem das freiwerdende Kohlenoxid fast voll-

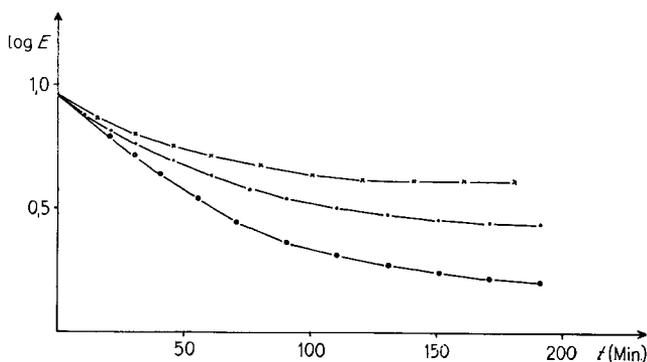
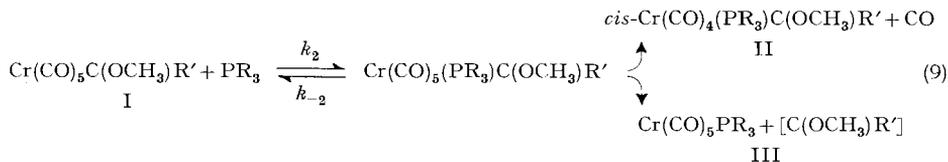


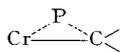
Fig. 2. Abnahme der Konzentration (ausgedrückt durch Logarithmus der Extinktion  $E$ ) von Ia mit der Zeit  $t$  bei der Reaktion von Ia mit P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Decan bei 68,2°

× : [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] = 0,025 M; • : [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] = 0,05 M; o : [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] = 0,075 M

ständig entfernt wird, d. h.  $k_{-1}[\text{CO}]$  sehr klein ist) entsteht der Carben-phosphin-Komplex *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> praktisch quantitativ, während in Decan bei gleicher Temperatur ein Gleichgewicht vorliegt, das mit steigender Phosphinkonzentration zunehmend nach der Seite des Reaktionsproduktes verschoben wird (s. Fig. 2). Eine genaue Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten war bisher nicht möglich, da eine geeignete Methode zur Bestimmung der CO-Konzentration in Lösung fehlt.

Der Term 2. Ordnung in Gl. (6), dem vor allem für die Umsetzungen von tertiären *aliphatischen* Phosphinen mit den Verbindungen Ia und noch ausgeprägter Ib erhebliche Bedeutung zukommt, weist auf einen S<sub>N</sub>2-Assoziationsmechanismus hin. Die negativen Werte für die Aktivierungsentropie  $\Delta S_2^\ddagger$  stützen diesen Vorschlag.

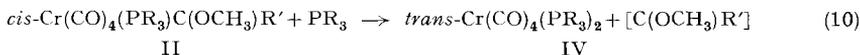


Auf Grund der kinetischen Daten kann nicht entschieden werden, ob sich der Angriff des Phosphins auf das Metallatom oder das formal  $\delta^+$ -geladene Carben-Kohlenstoffatom richtet. Die für Chromcarbonyl-Verbindungen ungewöhnliche Koordinationszahl 7 könnte für eine bevorzugte Wechselwirkung Phosphin-C(Carben) sprechen. Möglicherweise liegt im Übergangszustand des bimolekularen Reaktionsschritts oder in der primär entstehenden Zwischenverbindung Cr(CO)<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)C(OCH<sub>3</sub>)R' auch eine Dreiringstruktur gemäss  vor. Nach Berechnungen, die in Anlehnung an eine Arbeit von GRAHAM & ANGELICI [17] unter Benutzung der in Tab. 1 angegebenen Werte durchgeführt wurden, ergibt sich für die *ausschliesslich nach dem Term 2. Ordnung* gebildeten Reaktionsprodukte ein Verhältnis:

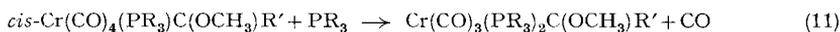
$$\frac{[\text{Cr(CO)}_4(\text{PR}_3)\text{C(OCH}_3\text{)R}']}{[\text{Cr(CO)}_5\text{PR}_3]} = 0,25 \pm 0,05 \quad (\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9)$$

Der Zahlenwert von 0,25 lässt erkennen, dass der nucleophile Angriff des Phosphins auf den Ausgangskomplex vorwiegend zur Bildung von III führt, d. h. die Spaltung der Chrom-Carben-Bindung zur Folge hat.

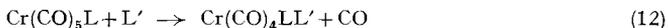
Ein S<sub>N</sub>2-Mechanismus ist wahrscheinlich auch für die Reaktion (10) anzunehmen.



Nach noch nicht abgeschlossenen kinetischen Messungen besteht für PR<sub>3</sub> = P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub> eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Phosphinkonzentration. Die Tatsache, dass bevorzugt die *trans*-konfigurierten Verbindungen gebildet werden, könnte mit den sterischen Gegebenheiten, vor allem mit der Struktur des Übergangszustandes zusammenhängen. Bei der Umsetzung von 2,5-Dithiantetracarbonyl-chrom mit Triäthylphosphit entsteht ebenfalls der *trans*-konfigurierte Komplex, Cr(CO)<sub>4</sub>[P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [18]. Eine Zweitsubstitution gemäss (11) wurde bei den Reaktionen von Ia und Ib mit tertiären Phosphinen nicht beobachtet.



Mit der Diskussion des Reaktionsmechanismus steht auch die Frage nach der Ursache für die bemerkenswerte Reaktivität der Methoxyorganylcarben-Komplexe gegenüber tertiären Phosphinen in engem Zusammenhang. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Reaktion (12) belegt, dass die Verbindung Ia ( $L = C(OCH_3)_3$ ) bei  $58,8^\circ$  in Decan etwa 22000mal schneller als  $Cr(CO)_6$  ( $L = CO$ ) und



240000mal schneller als  $Cr(CO)_5P(C_6H_{11})_3$  ( $L = P(C_6H_{11})_3$ ) mit  $L' =$  Tri-cyclohexylphosphin reagiert. Entsprechend differieren die Aktivierungsenthalpien dieser Umsetzungen, die für  $L = C(OCH_3)_3$ :  $\Delta H_1^\ddagger = 27,6$  kcal/Mol (s. Tab. 3), dagegen für  $L = CO$ :  $\Delta H_1^\ddagger = 38,7$  kcal/Mol [8] und für  $L = P(C_6H_{11})_3$ :  $\Delta H_1^\ddagger = 40,4$  kcal/Mol [19] betragen.

Der durch die genannten Zahlen nachhaltig unterstrichene Reaktivitätsunterschied der Verbindungen  $Cr(CO)_5L$  ordnet die Methoxyorganylcarbene in die Reihe der «labilisierenden Liganden» ein. Zu diesen gehören nach einem Vorschlag von ANGELICI [15] ausserdem N- und O-Basen sowie die Halogene, während zu den «nicht-labilisierenden Liganden» P-, As-, Sb- und S-Donatoren, aber auch CO und Isonitrile CNR, zählen. Allgemein gilt, dass Komplexe  $M(CO)_{n-m}L_m$  mit *labilisierenden* Liganden L bereitwilliger mit L' unter primärer CO-Dissoziation reagieren als das entsprechende unsubstituierte Metallcarbonyl  $M(CO)_n$ ; für analoge Komplexe  $M(CO)_{n-m}L_m$  mit *nicht-labilisierenden* Liganden L trifft das Gegenteil zu.

Für den teilweise gravierenden Unterschied in der Wirkung der Gruppe L auf die Reaktivität der Komplexe  $M(CO)_{n-m}L_m$  steht eine eindeutige Erklärung noch aus. In einigen Fällen besteht ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften «labilisierend» und «hart» bzw. «nicht-labilisierend» und «weich», doch sollte vor weitreichenderen Schlussfolgerungen in dieser Hinsicht gewarnt werden. Das HSAB- («Hard and Soft Acids and Bases»)-Konzept [20] basiert bekanntlich auf thermodynamischen Überlegungen, betrachtet also den Grundzustand, während sich die Klassifizierung in labilisierende und nicht-labilisierende Liganden auf Reaktivitätsunterschiede, d. h. Unterschiede in der Stabilität des Übergangszustandes, stützt. Im Fall der Verbindungen Ia und Ib erscheint tatsächlich eine aussergewöhnliche Stabilisierung des Übergangszustandes durch den Carbenliganden denkbar, und zwar in der Weise, dass mit zunehmender Lockerung der dissoziierenden Cr-CO-Bindung das Sauerstoffatom der  $OCH_3$ -Gruppe des Methoxyorganylcarbens in Wechselwirkung mit dem Chromatom tritt und damit das durch die Abspaltung der CO-Gruppe entstehende Elektronendefizit am Metall – zumindest teilweise – ausgeglichen wird. Die Koordination um das Zentralatom würde so, trotz der Verringerung der Zahl der Liganden, nur wenig geändert. Mit diesem Vorschlag steht sowohl die geringe Solvensabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Ia mit  $P(C_6H_{11})_3$  als auch die nur schwach positiven Werte für die Aktivierungsentropie  $\Delta S_1^\ddagger$  (s. Tab. 3 und vgl.  $L = CO$ :  $\Delta S_1^\ddagger = 17,7$  cal/Mol · Grad [8]) in gutem Einklang. Eine ähnliche Stabilisierung des Übergangszustandes ist im Fall  $L = PR_3$ , d. h. für die Verbindungen  $Cr(CO)_5PR_3$ , nicht möglich. Sie ist jedoch auch nicht möglich für Komplexe mit  $L =$  Aminen, die ebenso wie die Methoxyorganylcarbene zu den labilisierenden Liganden zählen. Offensichtlich sind für den labilisierenden bzw. nichtlabilisierenden Einfluss von L neben der Möglichkeit zur Stabilisierung des Übergangszustandes noch weitere Gründe massgebend, z. B. ob und

in welchem Ausmass der Ligand L dank seines Donatorcharakters zu einer Schwächung der M–CO- $\sigma$ -Bindung führen kann [15]. In der Tat sind sowohl Methoxyorganylcarbene als auch Amine ausgeprägte  $\sigma$ -Donatoren, was ihr analoges reaktives Verhalten aus diesem Blickwinkel heraus verständlich erscheinen lässt.

Abschliessend sei noch kurz auf die unterschiedliche Geschwindigkeit der Spaltung der Cr-Carben-Bindung durch tertiäre Phosphine in *Abhängigkeit von dem Rest R'* hingewiesen. Wie oben erwähnt, reagiert der Methoxyphenylcarben-Komplex Ib im Gegensatz zu dem Methoxymethylcarben-Komplex Ia mit  $P(n-C_4H_9)_3$  bereits bei Raumtemperatur unter schneller und quantitativer Bildung der entsprechenden Phosphinchrom-carbonyle III und IV, d. h. dass das Carben-C-Atom von Ib einem nucleophilen Angriff durch das Phosphin wesentlich leichter zugänglich ist als das von Ia. Zur Deutung dieses Befundes könnte man unter Zugrundelegung des von FISCHER & MAASBÖL [3] vorgeschlagenen Bindungskonzepts für Methoxyorganylcarben-Metall-Verbindungen argumentieren, dass die C-Methylgruppe in Ia auf Grund ihres induktiven (+I)-Effektes die positive Partialladung am Carben-Kohlenstoff vermindert und dadurch den nucleophilen Angriff erschwert. Die C-Phenylgruppe (–E-Effekt) in Ib sollte das Gegenteil bewirken. Da die Lage der CO-Valenzschwingungen von Ia und Ib nur sehr wenig differiert (und dies nach allgemeiner Auffassung für einen nahezu gleichen Donatorcharakter der Liganden  $C(OCH_3)CH_3$  und  $C(OCH_3)C_6H_5$  spricht), halten wir es jedoch für wahrscheinlicher, dass die Ursache für den betrachteten Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit auch hier in der Struktur bzw. Stabilität des Übergangszustandes zu suchen ist. Die Tatsache, dass bei der Umsetzung der Methoxyorganylcarben-Komplexe Ia und Ib mit tertiären Phosphinen nicht ausschliesslich eine Spaltung der Chrom-Carben-Bindung erfolgt, dürfte wohl massgeblich auf die relativ geringe Aktivierungsenthalpie für den Dissoziationsschritt gemäss (7) zurückzuführen sein.

**Experimentelles.** – Sämtliche Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über  $CaH_2$  getrocknet und  $N_2$ -gesättigt.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen Ia und Ib erfolgte nach der von AUMANN & FISCHER [21] angegebenen Methode. Von den Phosphinen wurden  $P(p-CH_3C_6H_4)_3$ ,  $P(C_6H_{11})_3$  und  $P(n-C_4H_9)_3$  freundlicherweise von der DEUTSCHE ADVANCE PRODUCTION GMBH zur Verfügung gestellt.  $P(C_6H_5)_3$  war ein Produkt der Fa. FLUKA;  $P(C_6H_5)_2C_2H_5$ ,  $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$  und  $P(C_2H_5)_3$  wurden nach Literaturangaben [22] erhalten. Die Darstellung und Charakterisierung der für Eichmessungen benötigten Reaktionsprodukte ist bereits in einer früheren Arbeit [12] beschrieben.

Für die Durchführung der kinetischen Untersuchungen diente eine spezielle Glasapparatur mit einem doppelwandigen, an einen Thermostaten angeschlossenen Reaktionskolben [9]. Die Probenentnahme aus den Reaktionslösungen erfolgte im Abstand von 5 bis 30 Min. in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der jeweiligen Reaktion. Die Proben wurden direkt in die vorher gut mit  $N_2$  gespülten Helma-Küvetten eingebracht und die Spektren danach sofort vermessen. Für die Aufnahme der IR.-Spektren fand ein PERKIN-ELMER-Gerät, Modell 21, mit LiF-Optik, für die photometrischen Messungen ein Photometer «Eppendorf» der Fa. NETHELER & HINZ, Hamburg, Verwendung.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER, Direktor des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München, sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen aufrichtig gedankt. Unser Dank gilt ausserdem der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN INDUSTRIE für grosszügige Sachbeihilfen. Frau R. KONEBERG sind wir für ihre Hilfe bei der Aufnahme der IR.-Spektren sehr verbunden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 6. Mitt.: W. BECK, H. WERNER, H. ENGELMANN & H. S. SMEDAL, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).  
 [2] H. WERNER, V. KIENER & H. RASCHER, Angew. Chem. 79, 1021 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1001 (1967).  
 [3] E. O. FISCHER & A. MAASBÖL, Angew. Chem. 76, 645 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); Chem. Ber. 100, 2445 (1967).  
 [4] U. KLABUNDE & E. O. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 89, 7141 (1967); E. O. FISCHER, U. KLABUNDE & J. A. CONNOR, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [5] U. KLABUNDE, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Ill., USA, 1967; E. O. FISCHER & U. KLABUNDE, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [6] R. AUMANN, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.  
 [7] H. WERNER & R. PRINZ, J. Organometal. Chemistry 5, 79, 100 (1966); H. WERNER, R. PRINZ, E. BUNDSCHUH & K. DECKELMANN, Angew. Chem. 78, 646 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 606 (1966).  
 [8] H. WERNER & R. PRINZ, Chem. Ber. 99, 3582 (1966).  
 [9] H. WERNER & R. PRINZ, Z. Naturforsch. 22b, 260 (1967).  
 [10] J. R. GRAHAM & R. J. ANGELICI, Inorg. Chemistry 6, 2082 (1967).  
 [11] O. S. MILLS & A. D. REDHOUSE, Chem. Commun. 814 (1966).  
 [12] H. WERNER & H. RASCHER, Inorg. chim. Acta 2, 181 (1968).  
 [13] C. A. STREULI, Analyt. Chemistry 32, 985 (1960), und unveröffentlichte Ergebnisse; siehe dazu auch [14].  
 [14] H. G. SCHUSTER-WOLDAN & F. BASOLO, J. Amer. chem. Soc. 88, 1657 (1966).  
 [15] R. J. ANGELICI, Organometal. chem. Rev. 3, 173 (1968).  
 [16] D. A. BROWN, Inorg. chim. Acta Rev. 1, 35 (1967).  
 [17] J. R. GRAHAM & R. J. ANGELICI, J. Amer. chem. Soc. 87, 5590 (1965).  
 [18] G. R. DOBSON & L. W. HOUK, Inorg. chim. Acta 1, 287 (1967).  
 [19] H. WERNER & H. RASCHER, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [20] R. G. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963); Science (Washington) 151, 172 (1966); R. G. PEARSON & J. SONGSTAD, J. Amer. chem. Soc. 89, 1827 (1967); H. WERNER, Chemie in unserer Zeit 1, 135 (1967).  
 [21] R. AUMANN & E. O. FISCHER, Angew. Chem. 79, 900 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967).  
 [22] HOUBEN-WEYL, «Methoden der organischen Chemie», Band Phosphor 1.

## 204. Untersuchungen an Kobalt-Zink-Hydroxid, $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

von J. R. Günter und H. R. Oswald

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(28. IX. 68)

*Summary.* A new cobalt-zinc-hydroxide with the composition  $\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is described. The X-ray powder diffraction pattern can be indexed with a monoclinic cell,  $a = 5.49 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.22 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.45 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.7^\circ$ . A possible structure of this new compound, with cobalt ions in octahedral and zinc ions in tetrahedral coordination, is proposed.

Bei Versuchen zum Einbau von Kobalt(II)-Ionen in Zinkhydroxide fanden wir ein neues kationisch gemischtes Hydroxid. Die hellblaue, feinkristalline Verbindung konnte röntgenographisch rein, frei von Kobalhydroxid und Zinkoxid, hergestellt werden. Eine wässrige Lösung mit 0,1 Mol Zinknitrat und 0,15 Mol Kobalt(II)-nitrat pro Liter wird mit einem 5-proz. Überschuss an 0,5N NaOH gefällt. Die Fällung wird