

Es wäre allerdings irrig, wenn man die beiden Meßpunkte, welche auf der nach der Methode der kleinsten Absolutsumme ermittelten Geraden liegen, als fehlerfrei oder als weniger fehlerbehaftet ansehen wollte als die meisten anderen Meßpunkte. Im *Gaußschen* Sinne ist das neue Verfahren kein eigentliches Fehlerausgleichsverfahren, sondern es ist ein durch die Erfordernisse der Praxis bedingtes Ersatzverfahren.

Der Verfasser hat es mehrfach erlebt, daß Kollegen mit guten mathematischen Kenntnissen, die ein überaus reichliches Material von Meßdaten vorliegen hatten, das zur Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen den Variablen berechnete, sich nicht entschließen konnten, dieses nach *Gauß* auszuwerten, und zwar einerseits wegen des erforderlichen enormen Zeitaufwandes, andererseits wegen der Gefahr von Rechenfehlern bei solchen zeitraubenden Rechnungen. Dieser Standpunkt erscheint angesichts der Vielzahl und der Dringlichkeit der industriellen Probleme durchaus begreiflich. Praktisch wird meist so ver-

fahren, daß man auf gut Glück eine Gerade durch die vorhandene Schar von Meßpunkten legt, wobei man danach strebt, daß „oben“ und „unten“ gleich viele Punkte liegen. Ein solches Verfahren ist natürlich weit unbefriedigender als das vom Verfasser vorgeschlagene, welches überdies bis zu etwa 20 Meßpunkten in wenigen Minuten, also weit rascher als das *Gaußsche* Verfahren auszuführen ist. Bei noch größeren Anzahlen von Wertepaaren wird auch die einfache Anwendung der Methode der kleinsten Absolutsumme etwas zeitraubend. Für solche Fälle (und zwar für gerade Anzahlen von Wertepaaren und gleichabständige Werte der Unabhängigen) hat der Verfasser ein Gerät zum Patent angemeldet, welches eine rein mechanische Ausführung der Methode der kleinsten Summe der absoluten Fehler erlaubt. Ein solches Gerät dürfte nicht nur für die Materialprüfung, sondern auch für die Wetterforschung, Wirtschaftsforschung und Statistik von Nutzen sein.

Eingeg. am 21. April 1952 [A 432]

Zuschriften

Über die Reaktion des Kobaltcarbonyls mit verschiedenartigen Basen

Von Prof. Dr. W. HIEBER, Dipl.-Chem. W. ABECK und
Dipl.-Chem. J. SEDLMEIER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule München

Die Reaktionen von Metallecarbonylen mit Basen bilden seit ihrer Aufdeckung immer wieder den Gegenstand eingehender Untersuchungen¹). Als Ursache des Reaktionseintritts erweist sich die große Bildungstendenz der edelgaskonfigurierten Carbonylat-Anionen. Besonders ausgezeichnet erscheint in dieser Hinsicht das Tetrakohlenoxyd-kobalt(-I)-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Die nachfolgend mitgeteilten Befunde machen es notwendig, zwei Gruppen von „Basenreaktionen“ zu unterscheiden:

I. Reaktionen mit ungeladenen N- oder O-Basen (z. B. Aminen, Alkoholen),

II. Reaktionen mit OH^- -Ionen (eigentliche Basenreaktion).

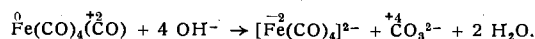
Zur ersten Gruppe gehört die schon früher²) gefundene Reaktion von dimerem Kobalttetracarbonyl mit Ammoniak in wäßrigem Medium:



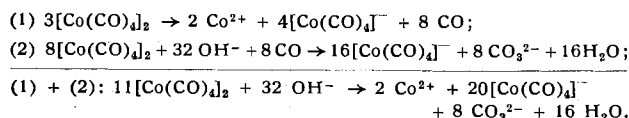
Hierbei entstehen gemäß $3 \text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{+2} + 2 \text{Co}^{-1}$ pro 1 Mol dimerem Kobalttetracarbonyl 1,33 g-Ion Carbonylat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und 0,67 g-Ion (komplexes) Co^{2+} . Nach Untersuchungen, bei denen das gebildete Carbonylat-Anion quantitativ im Reaktionsmedium festgestellt wird, verläuft auch die Reaktion mit Äthylendiamin in wäßriger Phase analog obiger Gleichung; bei Ausschluß von Wasser treten auch Zwischenstufen mit CO-haltigen komplexen Kobalt-Kationen auf. Mit Alkohol-Wasser-Gemischen reagiert $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ebenfalls unter Bildung von 1,33 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ / $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, wobei die dem entstandenen Co^{2+} entsprechende Menge CO entbunden wird.

Für die zweite Reaktionsgruppe ist die Bildung von Carbonat im alkalischen Reaktionsmedium allgemein charakteristisch; sie wird durch die besonders leichte Oxydierbarkeit des koordinativ gebundenen Kohlenoxyds verursacht³). Das klassische Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit starken Laugen, deren idealer Verlauf sich daraus erklärt, daß das bei der Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ frei werdende Mol CO gerade

das der Carbonylat-Bildung entsprechende Reduktionsäquivalent besitzt:



Beim dimeren Kobaltcarbonyl muß infolgedessen die Reaktion einen komplizierteren Verlauf nehmen, da die CO-Koordination im Carbonyl und im Carbonylat-Anion dieselbe ist. Bemerkenswerterweise geschieht dies durch Verknüpfung der beiden hier unterschiedenen Reaktionsgruppen. Bei Einwirkung alkoholischer Lauge auf das Carbonyl⁴) bilden sich nämlich pro Mol dimeren Tetracarbonyls bis zu 1,8 g-Ion Carbonylat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit der Reaktionsfolge (Bruttogleichungen):



Teilgleichung (1) entspricht dem Reaktionstyp I, während der Vorgang (2) zur Reaktionsgruppe II gehört. Die Gesamtgleichung läßt eine Abhängigkeit der Carbonylat-Bildung von der Hydroxylionen-Konzentration des Reaktionsmediums voraussehen. Tatsächlich ergab die quantitative Verfolgung der Reaktion das erwartete Absinken der Carbonylat-Bildung mit zunehmender Verdünnung der verwendeten Lauge:

Konz. d. alkohol. KOH	4-n	1-n	$\frac{1}{2}$ -n	$\frac{1}{10}$ -n
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^- / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	1,80	1,77	1,77	1,72
$\text{Co}^{2+} / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	0,20	0,22	0,23	0,28

Wenn auch über den Mechanismus der Reaktion noch keine näheren Aussagen gemacht werden können, so bedeutet doch die Deutung der neuen Versuchsergebnisse eine wesentliche Vertiefung der früheren Auffassung der Basenreaktion des Kobalttetracarbonyls²). Zudem zeigt der Umfang der Carbonylat-Bildung, der dem maximal möglichen Ausmaß tatsächlich entspricht, die ganz erhebliche Bildungstendenz dieses Tetrakohlenoxyd-Anions, die es vor allen anderen denkbaren Reaktionsprodukten auszeichnet.

Die Arbeiten werden unter den dargelegten Gesichtspunkten, deren Weiterentwicklung naheliegt, fortgesetzt; eine ausführliche Veröffentlichung folgt in Bälde.

Eingeg. am 5. August 1952 [Z 43]

¹) Vgl. W. Hieber, R. Nast u. J. Sedlmeier, diese Ztschr. 64, 465 [1952] und die dort zit. Lit.

²) W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 18, 20 [1937].

³) W. Hieber u. F. Leuter, Naturwiss. 19, 360 [1931]; Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 [1932]; W. Hieber, Z. Elektrochem. 40, 158 [1934].

⁴) Vgl. hierzu „Die Basenreaktion des Chromhexacarbonyls“, W. Hieber u. W. Abeck, Z. Naturforsch. 7b, 320 [1952].