

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 2

S. 305—552

WALTER HIEBER und KLAUS WOLLMANN

Isotopenaustauschreaktionen bei Carbonylhalogeniden des Eisens und Mangans¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 18. Oktober 1960)

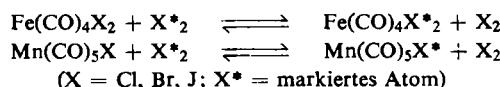
*Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Reindel, Weihenstephan-Freising,
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Durch Isotopenaustausch mit radioaktiv markiertem freiem Halogen (X^*_2) wurden die Aktivierungsenergien der Reaktionen



festgestellt. Die bei den beiden Reihen entgegengesetzte Abstufung derselben wird sterisch gedeutet.

Metalcarbonylhalogenide sind unpolare gebaute Verbindungen, d. h. das Halogen befindet sich in direkter Bindung mit dem Metallatom. Speziell bei den Carbonylhalogeniden des Eisens und Mangans nimmt die Stabilität in Richtung Cl → Br → J zu, d. h., sie ist in diesem Sinne mit der zunehmend unpolaren Bindung des Halogenatoms abgestuft. Es war daher von Interesse, bei solchen Carbonylhalogeniden Isotopenaustauschreaktionen mit radioaktiv markiertem, freiem Halogen zu verfolgen, entspr.:



Die Untersuchungen wurden in CCl_4 als Lösungsmittel durchgeführt. Die Vorgänge verlaufen bezüglich der Zeit streng nach einem Gesetz I. Ordnung und gehorchen damit den von H. A. C. McKAY beschriebenen Gesetzmäßigkeiten²⁾, d. h., es gilt:

$$1 - \frac{x_t}{x_\infty} = e^{-\frac{a+b}{ab} \cdot R \cdot t}$$

es bedeuten

x: Aktivitätsrate des anfänglich inaktiven Carbonylhalogenids zur Zeit t (x_t) und nach eingestelltem Gleichgewicht (x_∞);

a bzw. b: Konzentrationen des Carbonylhalogenids bzw. des freien Halogens in [$\text{g}\cdot\text{Atom}\cdot\text{l}^{-1}$];

R: Reaktionsgeschwindigkeit,

¹⁾ 111. Mitteil. über Metalcarbonyle. — 110. Mitteil.: W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. **15b**, 271 [1960].

²⁾ Nature [London] **142**, 997 [1938].

Die Messungen ließen sich bei den *Carbonylchloriden* nicht im gewünschten Umfang durchführen. $Mn(CO)_5Cl$ reagiert nämlich mit Cl_2 langsam gemäß



doch ließ sich zeigen, daß auch hier ein Isotopenaustausch stattfindet. Diese Zersetzungsreaktion tritt auch noch in geringem Maße beim $Mn(CO)_5Br$ auf, namentlich bei größerem Br_2 -Überschuß. Beim $Fe(CO)_4Cl_2$ dagegen stört die Temperaturempfindlichkeit der Substanz. Messungen sind erst unter -10° möglich, bei -23° wird das Lösungsmittel CCl_4 bereits fest. Diese Temperaturdifferenz ist jedoch für eine Bestimmung der Aktivierungsenergie zu gering; eine Einzelmessung soll aber auch hier zeigen, daß Isotopenaustausch stattfindet. In die folgende Diskussion können daher die beiden Carbonylchloride nicht mit einbezogen werden, die dazu notwendigen ausführlichen Messungen waren nur bei den Carbonylbromiden und -jodiden möglich.

Es erwies sich als unzureichend, lediglich die bei gleichen Konzentrationen und gleicher Temperatur gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Sub-

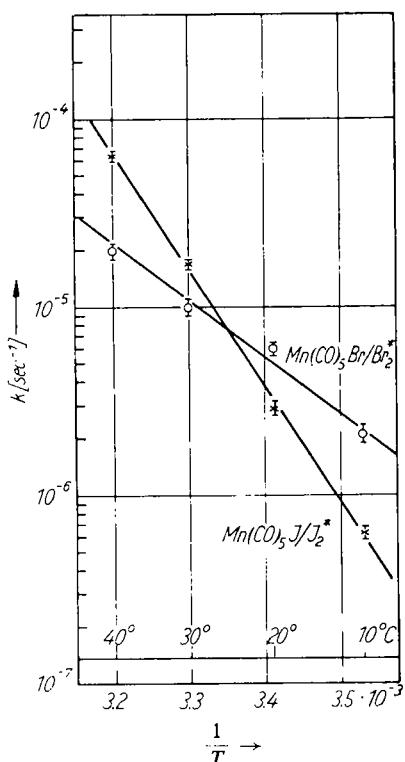


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Mangancarbonylhalogenide

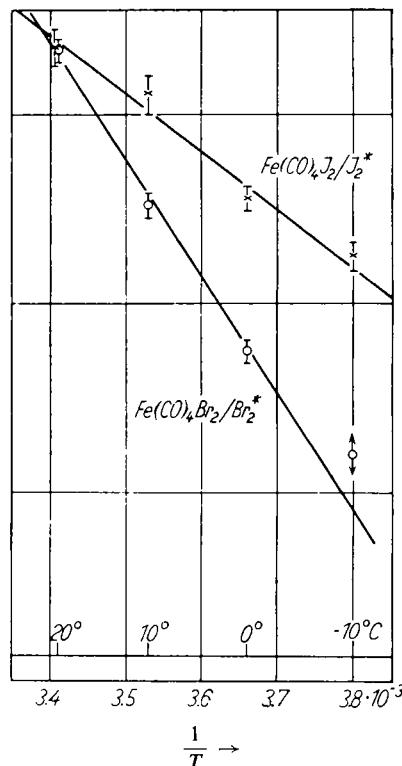


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Eisencarbonylhalogenide

stanzen zu vergleichen, da diese bei einer bestimmten Reaktionstemperatur dieselben Werte erreichen (Schnittpunkt der Geraden in Abbild. 1 und 2). Eine willkürlich

gewählte Temperatur könnte ober- oder unterhalb dieses Punktes liegen und so zu entgegengesetzten Ergebnissen führen.

Ein Urteil über die Bindeenergie eines Halogenatoms lässt daher nur die *Aktivierungsenergie der Reaktion* zu, zumal der Mechanismus des Isotopenaustausches im untersuchten Konzentrationsbereich sich gemäß der für diese Reaktionen geltenden kinetischen Gleichung

$$R = k \cdot a \quad (k = \text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstante})$$

als Dissoziationsmechanismus erweist, etwa nach



Geschwindigkeitsbestimmend ist Schritt I, da II momentan verlaufen dürfte, wie dies für den Fall X^{*2}/X_2 nachgewiesen wurde⁴⁾. Bei diesen Vorgängen ist die Aktivierungsenergie der Reaktion im allgemeinen ein Maß für die Bindungsenergie des betrachteten Liganden⁵⁾.

Tab. 1. Aktivierungsenergien

| Reaktion | $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2/\text{Br}^{*2}$ | $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2/\text{J}^{*2}$ | $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}/\text{Br}^{*2}$ | $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}/\text{J}^{*2}$ |
|---|--|--|--|--|
| $E [\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ | 28 ± 2 | 14 ± 2 | 13 ± 1 | 28 ± 1 |

Von den beiden *Manganpentacarbonylhalogeniden* besitzt das *Jodid die höhere Aktivierungsenergie*. Das ist verständlich, da das große Jodatom infolge seiner hohen Polarisierbarkeit mehr homöopolaren Bindungscharakter besitzt als das Bromatom und deshalb einer Dissoziation mehr Widerstand entgegenbringt.

Bei den *Eisentetracarbonylhalogeniden* ist indessen das Verhalten bemerkenswerterweise *umgekehrt*. Auch hier besitzt die Jodverbindung die größere Stabilität⁶⁾; für sie wurde jedoch eine geringere Aktivierungsenergie gefunden als für das Eisencarbonylbromid. Das kann vielleicht durch einen *sterischen Effekt* erklärt werden, der durch die *cis-Stellung*⁷⁾ der beiden Halogenatome innerhalb des oktaederkonfigurierten Moleküls verursacht wird: Zwischen den beiden Jodatomen besteht infolge ihrer Größe und Nachbarschaft eine Spannung, die sich auf die Fe – J-Bindung lockernd auswirkt und so eine Dissoziation erleichtert. Bei den kleineren Bromatomen tritt diese Erscheinung dann mehr in den Hintergrund.

Bei *Vergleichen mit der chemischen Stabilität*, die ja beim Eisentetracarbonyljodid größer ist als beim Bromid, ist zu beachten, daß hier nur die Fe – CO-Valenz betrachtet wird; bei den Reaktionen mit Pyridin und Wasser wird nur CO freigesetzt⁶⁾. Ähnlich verläuft die Zersetzung durch Einwirkung von Temperatur und Licht. Auch die

³⁾ Auf Grund unserer Messungen kann zwischen einer Ionen- und Radikaldissoziation nicht unterschieden werden.

⁴⁾ A. C. WAHL und N. A. BONNER, Radioactivity Applied to Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York 1951, S. 28.

⁵⁾ D. R. STRANKS und R. G. WILKINS, Chem. Reviews 57, 785 [1957].

⁶⁾ W. HIEBER und G. BADER, Z. anorg. allg. Chem. 190, 193 [1930]; 201, 329 [1931].

⁷⁾ W. HIEBER und E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 [1956].

molekularen Bildungswärmen aus $\text{FeX}_2 + 4 \text{ CO}$ sind deutlich abgestuft⁸⁾ und weisen ebenso wie die genannten Reaktionen die höhere Stabilität dem Eisentetracarbonyljodid zu. Das alles bezieht sich nur auf die Fe—CO-Valenz, während die Isotopenaustauschreaktion nur die Fe—X-Bindung erfaßt, deren Festigkeitsabstufung der der Fe—CO-Bindung nicht parallel zu laufen braucht. Infolge der größeren Elektronegativität der Bromatome ziehen diese die Elektronen aus dem Komplex stärker an sich als die Jodatome und schwächen damit die Fe—CO-Bindung. Ein Vergleich der IR-Spektren beider Verbindungen weist deutlich darauf hin (Tab. 2). Die CO-Valenzschwingung ist beim $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ gegenüber dem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ nach höheren Frequenzen hin verschoben, d. h. eine Verfestigung der C—O-Valenz bedeutet gleichzeitig eine Lockerung der Fe—C-Bindung und damit der Bindung des Liganden.

Tab. 2. CO-Valenzfrequenzen der Eisentetracarbonylhalogenide in Cyclohexanolösung

| | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] | | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ | 2156 m | $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ⁹⁾ | 2130 m |
| | 2114 ss | | 2083 ss |
| | 2103 s | | 2062 m |
| | 2078 s | | |

An dieser Stelle sei noch auf die *bemerkenswert hohen Unterschiede der Arrhenius-Faktoren* (Tab. 4) hingewiesen. Bei den Eisencarbonylhalogeniden unterscheiden sich diese um den Faktor 10⁹, bei den Mangancarbonylhalogeniden um 10¹¹. Der Arrhenius-Faktor besteht aus dem Produkt von Stoßzahl und einem sterischen Faktor. Wenn auch bei dem hier diskutierten Dissoziationsmechanismus von einer Stoßzahl im eigentlichen Sinne nicht gesprochen werden kann, so hat diese Größe doch sicher für die jeweils verglichenen Reaktionen dieselbe Größenordnung. Der Unterschied von 9 bzw. 11 Zehnerpotenzen läßt sich daher wohl nur auf den *sterischen Faktor* zurückführen. Allgemein kennt man nämlich nur Unterschiede von 2, in Ausnahmefällen von 8 Zehnerpotenzen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir verbindlichst für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nuklide: Zur Markierung des freien Halogens dienten die radioaktiven Isotope ^{36}Cl , ^{82}Br , ^{131}I . ^{36}Cl wurde als $2n$ HCl , ^{131}I als trägerarme NaJ -Lösung von Amersham (England) bezogen, während ^{82}Br durch Neutronenbestrahlung von NH_4Br im Forschungsreaktor der Techn. Hochschule München (FRM) gewonnen wurde¹⁰⁾. Die radiochemische Reinheit wurde bei ^{131}I und ^{82}Br durch sorgfältige Bestimmung der Halbwertszeiten mittels Abfallkurven und beim ^{36}Cl durch Bestimmung der β -Maximalenergie mittels eines FEATHER-Diagramms kontrolliert.

⁸⁾ W. HIEBER, H. APPEL und A. WOERNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 262 [1934].

⁹⁾ Dissertation. O. VOHLER, Techn. Hochschule München 1957.

¹⁰⁾ Wir danken der Reaktorstation Garching für die durchgeführten Bestrahlungen.

Substanzen: $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ werden durch Einwirkung der Halogene auf gelöstes $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und anschließendes Umkristallisieren¹¹⁾, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ durch Reaktion von Jod mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in Tetrahydrofuran und wiederholte Sublimation¹²⁾ dargestellt. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ erhält man durch Einwirken der Halogene auf gelöstes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁶⁾. Versuche mit diesen Substanzen müssen stets in gedämpftem Licht durchgeführt werden. Tetrachlorkohlenstoff (p. a., schwefelfrei) wurde mit P_2O_5 getrocknet und im N_2 -Strom destilliert.

Verfahren: Zur Darstellung von freiem J^{\bullet}_2 wurde eine schwach saure KJ-Lösung bekannten Gehalts mit ^{131}J (als NaJ) markiert, nach Zusatz von H_2O_2 das entstandene Jod mit CCl_4 quantitativ extrahiert und die Lösung mit P_2O_5 getrocknet. Br^{\bullet}_2 wurde durch Reaktion einer mit ^{82}Br (als NH_4Br) markierten, schwach sauren KBr-Lösung mit der stöchiometrischen Menge KBrO_3 gewonnen; es wird quantitativ mit CCl_4 extrahiert und mit P_2O_5 getrocknet. Cl^{\bullet}_2 wurde durch Oxydation einer markierten $2n$ HCl geringer spezif. Aktivität mit KMnO_4 dargestellt. Das Chlorgas wurde im N_2 -Trägergasstrom zur Entfernung von HCl bei 90° über Braunstein und P_2O_5 geleitet und anschließend bei -183° auf CCl_4 kondensiert. Beim Auftauen löst sich das Cl^{\bullet}_2 quantitativ im CCl_4 . Der genaue Gehalt wurde nach Umsetzen mit wäßrigem KJ durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ermittelt.

Zur Durchführung der Isotopenaustauschreaktionen wurden in Schlenk-Rohren Lösungen der Carbonylhalogenide von bekannter Konzentration in CCl_4 bereitet, nach Einbringen in einen Thermostaten und Erreichen der gewählten Reaktionstemperatur mit einer bekannten Menge der Lösung des freien Halogens in CCl_4 versetzt. Damit war der Zeitpunkt des Beginns der Reaktion gegeben. Die Lösung wurde vor Lichteinstrahlung geschützt.

Nach bekannten Zeiten wurden Proben abpipettiert und die Reaktionspartner wie folgt getrennt: Bei den zumindest kurzzeitig wasserbeständigen Substanzen der Mangancarbonylhalogenide und des Eisencarbonyljodids geschah dies durch Extraktion des Halogens mit wäßr. Na_2SO_3 -Lösung (0.01 m), wobei das Carbonylhalogenid im CCl_4 zurückblieb. Vom $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ wurde das Halogen durch rasches Umkondensieren im Hochvakuum einschließlich dem Lösungsmittel abgetrennt. Die Radioaktivität der getrennten Komponenten wurde unter gleichbleibenden Geometrieverhältnissen einzeln gemessen, und zwar die γ -Strahler ^{131}J und ^{82}Br in einem $\text{NaJ}(\text{Tl})$ -Bohrlochszintillationszähler, die ^{36}Cl -Proben in einem Flüssigkeitszählrohr, jeweils in Verbindung mit einem Strahlungsmeßgerät FH 49 der Fa. Friescke & Hoepsner. Der statistisch bedingte Fehler der Impulszahlen lag unter 1%.

Obwohl bekannt ist, daß zwischen Cl_2 und CCl_4 kein Isotopenaustausch erfolgt¹³⁾, wurde dies unter den vorliegenden Bedingungen kontrolliert. Am Ende eines Ansatzes wurde das CCl_4 durch Extraktion vom Cl^{\bullet}_2 und durch Umkondensieren im Hochvakuum von den gelösten Substanzen befreit und gemessen. Es hatte praktisch keine Radioaktivität aufgenommen.

Berechnung der Ergebnisse¹⁴⁾: Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Isotopenaustauschreaktion läßt sich graphisch durch Auftragen von $\log \left(1 - \frac{x_t}{x_\infty} \right)$ gegen die Zeit t ermitteln. Die Aktivitätsraten von ^{82}Br und ^{131}J wurden der kurzen Halbwertszeiten wegen rechnerisch auf einen gemeinsamen Zeitpunkt bezogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Isotopenaustausches berechnet

¹¹⁾ E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 1501.

¹²⁾ Dissertat. W. SCHROPP JR., Techn. Hochschule München 1960.

¹³⁾ J. M. PEARSON und C. S. GARNER, J. physic. Chem. 64, 501 [1960].

¹⁴⁾ Vgl. I. c.⁴⁾, S. 6.

sich dann aus $R = \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$. Durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Konzentrationen der Reaktionspartner ergibt sich die kinetische Reaktionsgleichung $R = k \cdot a$ und daraus die temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k .

Tab. 3. Zusammenstellung der gemessenen Isotopenaustauschreaktionen

| | Temp. °C | [Carbonyl- halogenid] | [Halogen] | $t_{1/2}$ | $10^8 \cdot R$ in [g-Atom · l ⁻¹ · sec ⁻¹] |
|---|-------------|--------------------------|-----------|-------------|--|
| $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2/\text{Cl}^*$ | -10 | 0.0005 m | 0.0005 m | ca. 5 h | ca. 1.93 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2/\text{Br}^*$ | -10 | 0.0015 m | 0.0015 m | ca. 61 h | ca. 0.47 |
| | 0 | 0.0015 | 0.0015 | 17 ± 3 h | 1.7 ± 0.3 |
| | 10 | 0.0015 | 0.0015 | 2.6 ± 0.5 h | 11 ± 2 |
| | 20 | 0.0015 | 0.0015 | 26 ± 4 min | 67 ± 10 |
| | 10 | 0.0005 | 0.0005 | 3.3 ± 0.5 h | 2.9 ± 0.4 |
| | 10 | 0.003 | 0.003 | 3.0 ± 0.5 h | 19 ± 3 |
| | 10 | 0.0015 | 0.0005 | 1.0 ± 0.2 h | 14 ± 3 |
| | 10 | 0.0015 | 0.003 | 6.0 ± 0.6 h | 6.4 ± 0.6 |
| | 10 | 0.0015 | 0.006 | 8 ± 1 h | 5.8 ± 0.9 |
| | 10 | 0.006 | 0.003 | 2.0 ± 0.2 h | 39 ± 4 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2/\text{J}^*$ | 10 | 0.0015 m | 0.0015 m | 5.5 ± 1.0 h | 5.3 ± 1.0 |
| | 0 | 0.0015 | 0.0015 | 2.4 ± 0.4 h | 12 ± 2 |
| | 10 | 0.0015 | 0.0015 | 45 ± 5 min | 39 ± 5 |
| | 20 | 0.0015 | 0.0015 | 25 ± 4 min | 69 ± 11 |
| | 0 | 0.0005 | 0.0005 | 2.8 ± 0.5 h | 3.4 ± 0.5 |
| | 0 | 0.003 | 0.003 | 2.5 ± 0.3 h | 23 ± 3 |
| | 0 | 0.0015 | 0.0005 | 1.7 ± 0.3 h | 8.5 ± 1.4 |
| | 0 | 0.0015 | 0.003 | 2.8 ± 0.3 h | 14.0 ± 1.5 |
| | 0 | 0.0015 | 0.006 | 3.8 ± 0.6 h | 12 ± 2 |
| | 0 | 0.006 | 0.003 | 2.0 ± 0.3 h | 39 ± 6 |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}/\text{Cl}^*$ | 20 | 0.003 m | 0.0015 m | ca. 7 h | ca. 4.1 |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}/\text{Br}^*$ | 10 | 0.003 m | 0.0015 m | 45 ± 3 h | 0.64 ± 0.05 |
| | 20 | 0.003 | 0.0015 | 16 ± 1 h | 1.8 ± 0.1 |
| | 30 | 0.003 | 0.0015 | 9.5 ± 0.5 h | 3.0 ± 0.2 |
| | 40 | 0.003 | 0.0015 | 4.8 ± 0.3 h | 6.0 ± 0.4 |
| | 40 | 0.0015 | 0.00075 | 4.5 ± 0.3 h | 3.2 ± 0.2 |
| | 40 | 0.006 | 0.003 | 4.4 ± 0.3 h | 13 ± 1 |
| | 40 | 0.003 | 0.0005 | 3.7 ± 0.2 h | 4.0 ± 0.3 |
| | 40 | 0.003 | 0.003 | 7.5 ± 0.5 h | 5.1 ± 0.4 |
| | 40 | 0.003 | 0.006 | 2.5 ± 0.1 h | 18.5 ± 1.0 |
| | 40 | 0.012 | 0.003 | 2.0 ± 0.1 h | 39 ± 2 |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}/\text{J}^*$ | 10 | 0.003 m | 0.0015 m | 155 ± 10 h | 0.019 ± 0.001 |
| | 20 | 0.003 | 0.0015 | 33 ± 2 h | 0.87 ± 0.05 |
| | 30 | 0.003 | 0.0015 | 6.0 ± 0.4 h | 4.8 ± 0.3 |
| | 40 | 0.003 | 0.0015 | 1.5 ± 0.1 h | 19 ± 1 |
| | 30 | 0.0015 | 0.00075 | 6.0 ± 0.4 h | 2.4 ± 0.2 |
| | 30 | 0.006 | 0.003 | 6.0 ± 0.4 h | 9.7 ± 0.6 |
| | 30 | 0.003 | 0.0005 | 2.5 ± 0.2 h | 5.8 ± 0.5 |
| | 30 | 0.003 | 0.003 | 8.6 ± 0.5 h | 4.5 ± 0.3 |
| | 30 | 0.012 | 0.003 | 3.2 ± 0.2 h | 24.0 ± 1.5 |

Aus dem Diagramm von $\ln k$ gegen $\frac{1}{T_{\text{abs}}}$ (Abbild. 1 und 2) erhält man über die Steigung der sich ergebenden Geraden die Aktivierungsenergie, gemäß der Arrheniusschen Gleichung
 $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$.

Tab. 4. Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

| | Temp. (°C) | k [sec ⁻¹] | |
|---|------------|-------------------------------|---|
| $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2/\text{Br}^*$ | -10 | ca. $1.6 \cdot 10^{-6}$ | $k = 2.28 \cdot 10^{17} \cdot e^{-\frac{28000}{R \cdot T}}$ |
| | 0 | $(5.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$ | |
| | 10 | $(3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ | |
| | 20 | $(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ | |
| $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2/\text{J}^*$ | -10 | $(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ | $k = 1.75 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{14000}{R \cdot T}}$ |
| | 0 | $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ | |
| | 10 | $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ | |
| | 20 | $(2.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}/\text{Br}^*$ | 10 | $(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ | $k = 3.25 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{13000}{R \cdot T}}$ |
| | 20 | $(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$ | |
| | 30 | $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ | |
| | 40 | $(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ | |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}/\text{J}^*$ | 10 | $(6.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$ | $k = 2.44 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{28000}{R \cdot T}}$ |
| | 20 | $(2.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ | |
| | 30 | $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ | |
| | 40 | $(6.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ | |

Nullzeitaustausch beim Eisentetracarbonyljodid: Bei der Isotopenaustauschreaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ergab sich ein zum Teil beträchtlicher, temperaturabhängiger Nullzeitaustausch

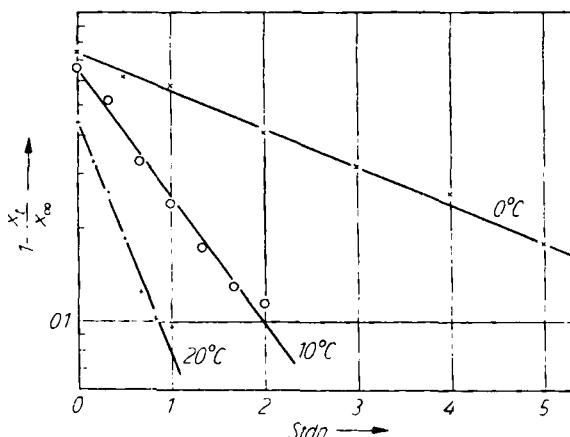


Abbildung. 3. Nullzeitaustausch der Reaktion $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2/\text{J}^*$ ($a = b = 0.0015 \text{ m}$) in Abhängigkeit von der Temperatur

(Abbildung. 3), d.h. die Gerade, die den zeitlichen Verlauf der Reaktion angibt, verläuft nicht durch den Ordinatenwert 1 bei $t = 0$, sondern darunter. Als Ursache fand sich ein heterogener Isotopenaustausch während der Trennung durch Extraktion zwischen dem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ im CCl_4 und dem durch Reduktion gebildeten J^{\ominus} in der wässrigen Phase, wie sich durch Schütteln einer Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ in CCl_4 mit einer wässrigen NaJ^{\ominus} -Lösung leicht zeigen lässt. Bereits nach ca. $1/2$ Min. ist das Gleichgewicht eingestellt. Die Temperaturabhängigkeit erklärt sich durch die Art der Ausführung der Reaktion.

Der wässrigen Sulfatlösung (Raumtemperatur) wurde die Austauschreaktionslösung zugesetzt, die die jeweilige Reaktionstemperatur besaß. Die daraus resultierende Mischtemperatur beeinflusst je nach ihrer Höhe natürlich auch den Nullzeitaustausch während des

Schüttelvorganges. Da es gelang, den Nullzeitaustausch durch konstante Reaktionsbedingungen reproduzierbar zu gestalten, wird die graphische Bestimmung der Halbwertszeit der Reaktion dadurch nicht beeinträchtigt.

Fehlerbetrachtung: Die Fehler der gemessenen Halbwertszeiten ergeben sich graphisch aus der Streuung der Meßpunkte. Darin zeigen sich sämtliche möglichen Fehler, zumal jede Reaktion doppelt ausgeführt wurde. Daraus wurden dann die Schwankungen der übrigen Größen auf rechnerischem Wege ermittelt.

Die *IR-Absorptionsspektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspaktralphotometer, Modell 21, registriert (nach Arbeiten von W. BECK).

—

HELMUT BEHRENS und WERNER HAAG

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, VI¹⁾

Über zweikernige Carbonylmetallate von Chrom und Molybdän

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 12. September 1960)

Herrn Professor Dr.-Ing. F. Reindel zum 70. Geburtstag gewidmet

Cr(CO)₆ und Mo(CO)₆ werden durch NaBH₄ in flüssigem Ammoniak bei 60° im Einschlüßrohr zu zweikernigen Carbonylmetallaten, Na₂[Cr₂(CO)₁₀] und Na₂[Mo₂(CO)₁₀], reduziert. Die Reaktionsvorgänge und das Verhalten der beiden Verbindungen werden beschrieben.

Vor einiger Zeit²⁾ konnte gezeigt werden, daß die Hexacarbonyle der Chromgruppe bei 60° durch Natriumtetrahydridoborat in flüssigem Ammoniak unter CO-Entwicklung zu den Decacarbonyl-dimetallaten(—I) Na₂[Cr₂(CO)₁₀], Na₂[Mo₂(CO)₁₀] bzw. Na₂[W₂(CO)₁₀] reduziert werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun speziell mit den Reaktionsvorgängen beim Cr(CO)₆ und Mo(CO)₆ und den Eigenschaften der zweikernigen Carbonylmetallate, während über das entsprechende Decacarbonyldiwolframat und sein Verhalten in Kürze in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll.

A. Reduktion von Cr(CO)₆ mit NaBH₄ in flüssigem Ammoniak

Die Reduktion von Cr(CO)₆ mit NaBH₄ in flüssigem Ammoniak gemäß



verläuft im Gegensatz zu der später noch zu beschreibenden Umsetzung von Mo(CO)₆ verhältnismäßig übersichtlich. Sie führt in praktisch *quantitativer* Ausbeute zum

¹⁾ V. Mitteil.: H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. 306, 94 [1960].

²⁾ H. BEHRENS und W. HAAG, Z. Naturforsch. 14b, 600 [1959].