

## HELMUT BEHRENS und JOHANN VOGL

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, XI<sup>1)</sup>**Über die Carbonylmetallate und Cyanocarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs**Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München<sup>2)</sup>

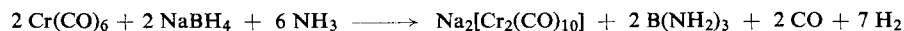
(Eingegangen am 27. März 1963)

$\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ , aus  $\text{W}(\text{CO})_6$  und  $\text{NaBH}_4$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $60^\circ$  darstellbar, disproportioniert mit CO unter Bildung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  und  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ . Mit wäßrigen Aminen reagiert  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu Wolfram(0)-Verbindungen vom Grundtyp  $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{NH}_3, \text{pyr}, \text{etc.}$ ). Der gleiche Reaktionsmechanismus liegt auch den Umsetzungen von  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  und  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit wäßrigem NaCN zugrunde, die zur Bildung von  $\text{Na}_2[\text{Mo}^0(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ ,  $\text{Na}[\text{W}^0(\text{CO})_5\text{CN}]$  und  $\text{Na}_2[\text{W}^0(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  führen. Dagegen entstehen die Tricyanotricarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs ( $\text{K}_3[\text{Mo}^0(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_3[\text{W}^0(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ ) *direkt* aus den Hexacarbonylen mit KCN in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $120^\circ$ . Schließlich wird noch die Bildung von  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  durch Reduktion von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  in siedendem Tetrahydrofuran (THF) beschrieben.

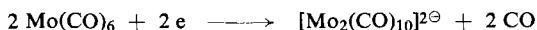
*A. Darstellung und Eigenschaften von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  und  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$* 

In einer früheren Arbeit konnten H. BEHRENS und W. HAAG<sup>3)</sup> zeigen, daß sich  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bei  $60^\circ$  durch  $\text{NaBH}_4$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  unter CO-Entwicklung zu den Decacarbonyldimetallaten  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  und  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  reduzieren lassen.

Während die Reaktion des  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , wie gasanalytische Untersuchungen gezeigt haben, im Sinne der Gleichung



verhältnismäßig übersichtlich verläuft, liegen die Verhältnisse im Falle des  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  infolge der Bildung höheraggregierter, relativ CO-ärmerer Carbonylmetallate erheblich komplizierter, so daß es bisher nicht möglich war, den Reaktionsablauf exakt zu formulieren. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, daß nach etwa 60tägiger Reaktionszeit sämtliches  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gemäß



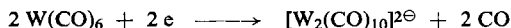
quantitativ unter Entbindung von 1 Mol CO/Mol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  zu  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  reduziert wird. Über die Natur der hierbei entstehenden Borverbindungen lassen sich jedoch keine eindeutigen Aussagen machen.

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: H. BEHRENS und H. WAKAMATSU, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 30 [1963].

<sup>2)</sup> Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Fahrstraße 17.

<sup>3)</sup> Chem. Ber. **94**, 312 [1961].

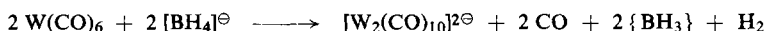
Es war nun von Interesse, auch das Verhalten von  $W(CO)_6$  gegenüber Lösungen von  $NaBH_4$  in flüssigem  $NH_3$  näher zu untersuchen. Bringt man  $W(CO)_6$  und  $NaBH_4$  in äquimolekularen Mengen bei  $60^\circ$  zur Reaktion, so erfolgt auch hier Reduktion zu zweikernigem Carbonylmetallat  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$ :



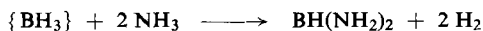
Nach etwa 3 tägiger Reaktionsdauer ist praktisch alles  $W(CO)_6$  zu Decacarbonyldiwolframat(-I) umgesetzt, das in flüssigem  $NH_3$  mit dunkelgelber Farbe gut löslich ist. Allerdings wird das zu erwartende CO (1 Mol/Mol  $W(CO)_6$ ) nach dieser Reaktionszeit nur etwa zur Hälfte gasförmig freigesetzt. Das Defizit an CO dürfte — bedingt durch die verhältnismäßig langen Reaktionszeiten — auf die Bildung von Formamid zurückzuführen sein. Die für die Reaktion benötigten Elektronen werden vom  $[BH_4]^-$ -Ion gemäß



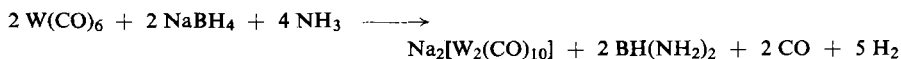
geliefert, so daß die Überführung von  $W(CO)_6$  in  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:



Die Versuche zeigen, daß nach 3 tägiger Reaktionszeit bereits 1.7 Mole  $H_2$ /Mol  $W(CO)_6$ , nach 10 Tagen etwa 2 Mole  $H_2$ /Mol  $W(CO)_6$  und nach 6 Wochen 2.4 Mole  $H_2$ /Mol  $W(CO)_6$  auftreten. Im Gegensatz zur Reaktion des  $Cr(CO)_6$  mit  $NaBH_4$  in flüssigem  $NH_3$  konnte in diesem Falle die  $H_2$ -Menge von 3.5 Molen  $H_2$ /Mol  $W(CO)_6$  jedoch bei keinem Versuch erreicht werden. Dies spricht dafür, daß sich die  $BH_3$ -Gruppe mit flüssigem  $NH_3$  nicht bis zum  $B(NH_2)_3$  umsetzt, sondern daß die Reaktion vermutlich auf der Zwischenstufe der Verbindung  $BH(NH_2)_2$  stehenbleibt:



Auf Grund der durchgeführten Gasanalysen läßt sich die Reduktion des  $W(CO)_6$  mit  $NaBH_4$  nach etwa 6 Wochen daher am besten durch die Gleichung

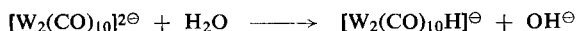


formulieren, wonach 2.5 Mole  $H_2$ /Mol  $W(CO)_6$  entstehen. Die unterschiedlichen  $H_2$ -Mengen bei der Reduktion von  $Cr(CO)_6$  und  $W(CO)_6$  sind zweifelsohne auf die pH-Abhängigkeit der Umsetzung von  $\{BH_3\}$  mit flüssigem  $NH_3$  zurückzuführen. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß  $NaBH_4$  von flüssigem  $NH_3$  ohne  $H_2$ -Entwicklung gelöst, dagegen von Ammonosäuren (z. B.  $NH_4Cl$  in flüss.  $NH_3$ ) unter Bildung von  $H_2$  zersetzt wird.

Es ist zweckmäßig, die Reaktion von  $W(CO)_6$  mit  $NaBH_4$  über längere Zeiträume ablaufen zu lassen, da in dem Maße, wie sich die  $BH_3$ -Gruppe zu in flüssigem  $NH_3$  schwerlöslichem  $BH(NH_2)_2$  umsetzt, auch die Abtrennung des  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  erleichtert wird, das in diesem Medium gut löslich ist.

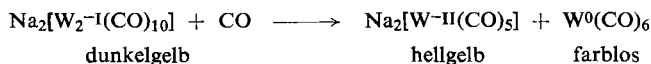
Die Eigenschaften des  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  gleichen weitestgehend denjenigen der analogen Chrom- und Molybdänverbindungen; die Verbindung ist in Wasser, Äthanol,

THF und Aceton ohne Zersetzung gut löslich. In wäßriger Lösung erfolgt Hydrolyse gemäß:

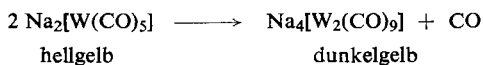


Versetzt man nämlich eine wäßrige Lösung von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit einer solchen von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ , so wird größtenteils die hellgelbe Hydrogenverbindung  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  neben geringen Anteilen von orangegelbem  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  ausgefällt. Da diese im Gegensatz zur ersteren in Äther leicht löslich ist, gelingt die Trennung dieser beiden Verbindungen ohne Schwierigkeiten.

Bei der Umsetzung mit CO bei  $120^\circ$  disproportioniert sich  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ , wie die entsprechenden Chrom- und Molybdänverbindungen:



Eine quantitative Bestimmung des gebildeten  $\text{W}(\text{CO})_6$  ergibt, daß nach Beendigung der Reaktion je 50 % des Gesamtwolframs als  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  vorliegen. Diese Reaktion gestattet es, analysenreines  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$  darzustellen, was auf anderen Wegen, z. B. durch unmittelbare Reduktion von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit Alkalimetallen in flüssigem  $\text{NH}_3$  nur schwer möglich ist. Hierbei geht man zweckmäßig so vor, daß man die bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  erhaltenen Reaktionsprodukte ( $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$  und geringe Anteile von Zersetzungsprodukten) mit THF aufnimmt und nach dem Abfiltrieren so viel Petroläther zusetzt, bis das  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$  quantitativ ausfällt. Hierbei bleibt das Hexacarbonyl vollständig in Lösung. Eine Abtrennung des  $\text{W}(\text{CO})_6$  durch Sublimation ist problematisch, da das Carbonylwolframat thermisch äußerst empfindlich ist und oberhalb  $70^\circ$  bereits CO abgibt. Steigert man die Temperatur auf  $90-110^\circ$ , so läßt sich die Abgabe von ziemlich genau  $1/2$  Mol CO/Mol  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$  nachweisen. Dies spricht dafür, daß in dem genannten Temperaturbereich eine Kondensation im Sinne der Gleichung

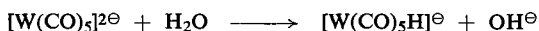


stattfindet. Die dunkelgelbe Verbindung, die in THF und flüssigem  $\text{NH}_3$  ebenfalls gut löslich ist, zeigt in ihrem IR-Spektrum eine Verschiebung der CO-Banden in das längerwellige Gebiet, was durchaus in Übereinstimmung mit der oben formulierten Gleichung steht. Allerdings waren die sonstigen analytischen Daten nicht immer ganz reproduzierbar, so daß die Existenz eines Enneacarbonyldiwolframats bisher noch nicht gesichert ist. Bei dieser Verbindung, die isoelektronisch mit dem Dieisenenneacarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und dem kürzlich von W. HIEBER und Mitarbb.<sup>4)</sup> beschriebenen  $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_9]$  ist, würde es sich um das Alkalisalz eines Carbonylwasserstoffs der Zusammensetzung  $\text{H}_4[\text{W}_2(\text{CO})_9]$  handeln, das sich von dem ebenfalls noch unbekannten zweikernigen  $\text{W}_2(\text{CO})_{11}$  ableitet.

Das hellgelbe  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$  ist außer in flüssigem  $\text{NH}_3$  und THF auch in Aceton, Äthanol und Dioxan gut löslich. Beim Versetzen seiner wäßrigen Lösung mit

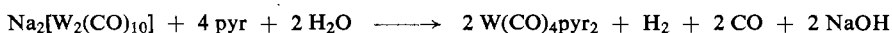
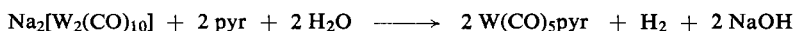
4) W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, Angew. Chem. 73, 364 [1961].

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$  fällt hellgelbes  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{H}]$  aus, womit nachgewiesen werden konnte, daß zunächst Hydrolyse gemäß



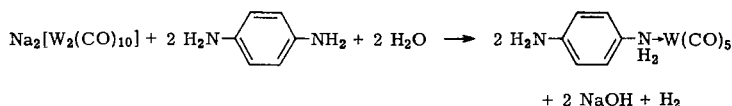
erfolgt. Bei längerer Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  unter  $\text{H}_2$ -Abgabe schließlich zu  $\text{Na}[\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  oxydiert.

Zur Ermittlung der Oxydationszahl des Wolframs im zweikernigen Carbonylwolframat setzt man die Verbindung am besten bei Raumtemperatur mit wäßrigem Pyridin um. Hierbei entsteht nach den Gleichungen



neben wenig hellgelbem  $\text{W}(\text{CO})_5\text{pyr}$  im wesentlichen gelbbraunes  $\text{W}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ , das bereits von W. HIEBER und E. ROMBERG<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Pyridin auf  $\text{W}(\text{CO})_6$  im Einschlußrohr dargestellt werden konnte. Hierbei wird 1 Mol  $\text{H}_2$ /Mol  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  entwickelt, was dem Übergang von  $\text{W}^{-\text{I}}$  zu  $\text{W}^0$  entspricht.

Bringt man  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit einer wäßrigen Lösung von *p*-Phenylendiamin im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion, so erhält man gemäß



gelbes  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{W}(\text{CO})_5$ , wobei wiederum 1 Mol  $\text{H}_2$ /Mol  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  entsteht<sup>6)</sup>.

Läßt man  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  in analoger Weise mit wäßrigem  $\text{NH}_3$  2 Tage lang bei  $20^\circ$  reagieren, so erhält man gelbes  $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  neben dunkelgelbem  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ . Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgt zweckmäßig mit Aceton, in dem die Pentacarbonylverbindung leicht löslich ist.

$\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  entsteht im übrigen auch bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit wäßriger Natriumazidlösung bei  $20^\circ$ . Diese Reaktion beruht darauf, daß das  $\text{N}_3^\ominus$ -Ion durch  $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2\ominus}$  zu  $\text{NH}_3$  reduziert wird, wobei Oxydation von  $\text{W}^{-\text{I}}$  zu  $\text{W}^0$  erfolgt.

#### Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wäßrigen Aminen

In Fortführung der bereits früher untersuchten Reaktion von  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  mit wäßrigem *p*-Phenylendiamin<sup>3)</sup>, die zu  $(\text{CO})_5\text{Mo} \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{N} \rightarrow \text{Mo}(\text{CO})_5$  führt, wurden auch die

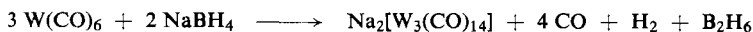
analogen Umsetzungen mit wäßrigem Pyridin und  $\text{NH}_3$  durchgeführt, die bisher noch nicht beschrieben sind. Hierbei erhält man im Falle des Pyridins bei Raumtemperatur keine Pentacarbonylverbindung  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{pyr}$ , sondern ausschließlich die Tetracarbonylverbindung  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ . Dagegen konnte bei der Reaktion mit wäßrigem  $\text{NH}_3$  die Bildung von  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  nebeneinander nachgewiesen werden.

<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **221**, 349 [1935].

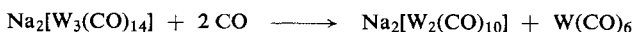
<sup>6)</sup> An diesen Untersuchungen war auch W. HAAG beteiligt.

### B. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$

Im Anschluß an die Arbeiten von H. BEHRENS und W. HAAG<sup>7)</sup>, nach denen sich die dreikernigen Carbonylmetallate des Chroms und Molybdäns ( $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$  und  $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$ ) durch Reduktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  in siedendem THF darstellen lassen, wurde versucht, auch die analoge Wolframverbindung auf dem gleichen Wege zu gewinnen:

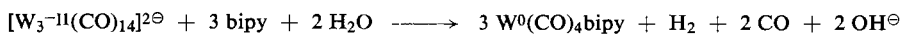


Entscheidend ist hierbei, daß das freiwerdende CO aus dem Reaktionssystem entfernt wird, damit es sich nicht mit  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  zu niederaggregierteren Carbonylmetallaten umsetzt:



Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus THF/Petroläther wird  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  als schwarzglänzende, schön kristallisierte Verbindung erhalten, die in Wasser, Äthanol und THF mit tiefrotbrauner Farbe löslich ist. Mit wäßriger  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ -Lösung läßt sich das  $[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Anion als  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  ausfällen.

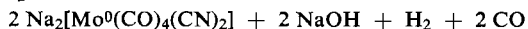
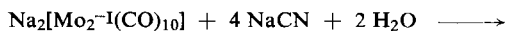
Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  mit einer wäßrig/alkoholischen Lösung von Bipyridyl-(2,2') entsteht gemäß



braunrotes  $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ . Hierbei entspricht das gefundene  $\text{H}_2$ -Volumen von 1 Mol/Mol  $[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]^{2-}$  dem Übergang von  $\text{W}_3^{-\text{II}}$  zu 3  $\text{W}^0$ .

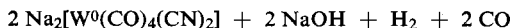
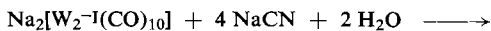
### C. Darstellung der Cyanocarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs

Die zweikernigen Carbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs eignen sich hervorragend zur Darstellung von Cyanocarbonylmetallaten(0). Läßt man nämlich  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  und  $\text{NaCN}$  (Molverhältnis 1:4) im wäßrigen Medium bei 80° reagieren, so entsteht eine farblose Lösung, aus der sich nach Entfernen des überschüssigen Alkalicyanids  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gewinnen läßt. Nach



entsteht hierbei, entsprechend der Oxydation von  $\text{Mo}^{-1}$  zu  $\text{Mo}^0$ , die geforderte  $\text{H}_2$ -Menge von 1 Mol/Mol  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ . Im Gegensatz zum Chrom läßt sich allerdings die Pentacarbonylverbindung  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CN}]$  auch bei veränderten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verhältnis  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]:\text{NaCN}$ ) auf diesem Wege nicht erhalten.

Sie läßt sich hingegen vom Wolfram gewinnen, wenn man  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit  $\text{NaCN}$  im Molverhältnis 1:2, wiederum im wäßrigen Medium, bei 60° 12 Stunden lang zur Reaktion bringt. Hierbei bildet sich fast zum gleichen Anteil auch die Tetracarbonylverbindung  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ , d. h., es spielen sich unter den genannten Bedingungen die beiden folgenden Reaktionen *nebeneinander* ab:

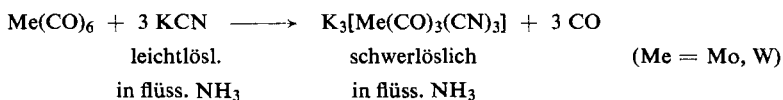


<sup>7)</sup> Chem. Ber. **94**, 320 [1961].

Auch hier wird entsprechend der Oxydationsstufe des Wolframs im  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  das postulierte  $\text{H}_2$ -Volumen in beiden Fällen quantitativ freigesetzt. Die Penta-carbonylverbindung, die mit 1 Mol Wasser kristallisiert, ist ätherlöslich und kann deshalb vom ätherunlöslichen  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  leicht abgetrennt werden.

Führt man die Umsetzung des zweikernigen Carbonylwolframat mit Alkali-cyanid bei  $60^\circ$  und etwa 12stündiger Reaktionsdauer im Molverhältnis 1:4 durch, so wird kaum noch  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]$ , sondern fast ausschließlich wasserfreies  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  gebildet. Auch hier wird die der Oxydation von  $\text{W}^{-\text{I}}$  zu  $\text{W}^0$  entsprechende  $\text{H}_2$ -Menge quantitativ gefunden.

Von besonderem Interesse ist nun die Frage, ob es möglich ist, Cyanocarbonylmetallate(0) von Metallen der 6. Gruppe auch durch *unmittelbare Umsetzung der Hexacarbonyle* mit Lösungen von KCN in Wasser oder flüssigem  $\text{NH}_3$  zu erhalten. Während in Wasser auch bei  $120^\circ$  noch keinerlei Reaktion festzustellen ist, setzen sich  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit Lösungen von KCN in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $120^\circ$  (kurz unterhalb der kritischen Temperatur des  $\text{NH}_3$ ) unter CO-Abgabe zu Cyanocarbonylmetallaten um. Nach der Gleichung



entstehen in quantitativen Reaktionen, unter Entbindung von 3 Molen CO/Mol Hexacarbonyl, die in flüssigem  $\text{NH}_3$  schwerlöslichen Tricyanotricarbonylverbindungen der Zusammensetzung  $\text{K}_3[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ , die nach dem Auswaschen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  analysenrein anfallen.

Die beschriebenen Cyanocarbonylverbindungen der analytischen Zusammensetzung  $\text{Na}[\text{Me}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  und  $\text{K}_3[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  sind farblos bis weißgrau; sie leiten sich von den Hexacarbonylen durch Ersatz von ein, zwei oder drei CO-Molekülen durch  $\text{CN}^-$ -Gruppen ab und sind daher diamagnetisch. Die Penta- und Tetracarbonylverbindungen erweisen sich als luftempfindlich, während die Tricarbonylverbindungen im trockenen Zustand an der Luft beständig sind. In der Reihe  $\text{Na}[\text{Me}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  und  $\text{K}_3[\text{Me}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  nimmt somit die Luftbeständigkeit deutlich zu.

Sämtliche Penta- und Tetracarbonylmetallate sind in Wasser, flüssigem  $\text{NH}_3$ , Methanol und THF leicht löslich, während sich die Tricyanotricarbonylmetallate nur in Wasser gut lösen; auf die Ätherlöslichkeit des  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]$  wurde bereits hingewiesen. In den Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  läßt sich das Kristallwasser ohne Zersetzung nicht entfernen.

Das IR-Spektrum des  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  zeigt zwei  $\text{CN}^-$ -Valenzfrequenzen sowie zwei sehr intensive CO-Absorptionsbanden bei 1878 und 1737/cm und eine Schulter bei 1935/cm. Dies läßt darauf schließen, daß sich die beiden  $\text{CN}^-$ -Gruppen in *cis*-Stellung befinden. Bei der *trans*-Form (Punktgruppe  $\text{D}_{4h}$ ) wäre nämlich nur eine IR-aktive  $\mu$ -CO- und  $\mu$ -CN-Bande zu erwarten. Die sehr langwelligen CO-Absorptionen sind charakteristisch für anionisch gebundenes CO.

Die Tricyanotricarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs weisen die  $\text{CN}^\ominus$ -Frequenzen bei 2095/cm auf. Die CO-Absorptionen liegen bei 1900 (s) und 1754/cm (ss). Das Intensitätsverhältnis der beiden CO-Banden weist darauf hin, daß es sich um eine  $A_1$ - und E-Schwingung handelt. Deshalb liegt hier  $C_{3v}$ -Symmetrie vor<sup>8)</sup>.

Im Anschluß an die Darstellung der Cyanocarbonylmetallate mit ein, zwei und drei  $\text{CN}^\ominus$ -Gruppen ist schließlich noch die Frage von Interesse, ob die Substitution von CO durch  $\text{CN}^\ominus$  bei den Tricyanotricarbonylmetallaten stehenbleibt oder ob es möglich ist, bei Variation der Reaktionsbedingungen noch weiteres CO durch  $\text{CN}^\ominus$  zu ersetzen. Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß die Darstellung von Verbindungen mit mehr als 3  $\text{CN}^\ominus$ -Gruppen auch in sehr langen Reaktionszeiten und bei extremem Cyanid-Überschuß nicht gelingt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Darstellung und Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$

$\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ : 1.055 g (3 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  und 0.125 g (3 mMol) 90-proz.  $\text{NaBH}_4$  werden in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei 60° in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas zur Reaktion gebracht. Nach 6 Wochen werden die Rohre geöffnet und die entstandenen Gasmengen ( $\text{H}_2$  und CO) quantitativ bestimmt. Die beim Abdampfen des  $\text{NH}_3$  hinterbleibende dunkelbraune Schmiere kristallisiert beim Trocknen i. Hochvak. Schließlich wird mit THF aufgenommen, von schwerlöslichen Borverbindungen abfiltriert und mit trockenem Petroläther wieder ausgefällt. Nach 2maligem Umkristallisieren erhält man gelbes, analysenreines  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ .

$\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  (693.9) Ber. Na 6.63 W 52.95 C 17.31 Gef. Na 6.21 W 52.60 C 17.49

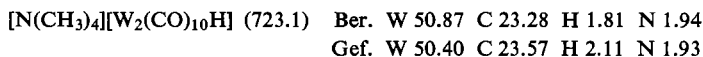
Die gasanalytische Untersuchung des Reaktionsverlaufs zeigt nach verschiedenen Zeiten folgende Ergebnisse:

Reaktionszeit	Mole $\text{H}_2$ /Mol $\text{W}(\text{CO})_6$	Mole CO/Mol $\text{W}(\text{CO})_6$
3 Tage	1.74	0.53
6 Tage	1.99	0.45
10 Tage	2.08	0.31
6 Wochen	2.38	0.27

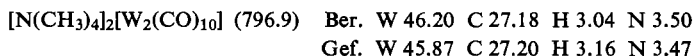
Umsetzung mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ :  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  wird mit  $\text{N}_2$ -gesätt. Wasser aufgenommen und mit wäßr.  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ -Lösung versetzt, wobei ein Gemisch der Verbindungen  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  ausfällt. Man nimmt dieses mit

<sup>8)</sup> Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. W. BECK am hiesigen Institut.

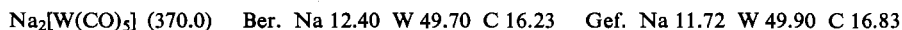
Aceton auf, in welchem beide Komponenten gut löslich sind, und fällt die erstgenannte Verbindung mit Äther aus:



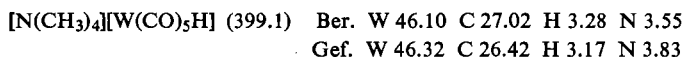
Das Filtrat wird i. Hochvak. eingeengt, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und das orangefarbene  $[N(CH_3)_4]_2[W_2(CO)_{10}]$  mit Wasser ausgefällt.



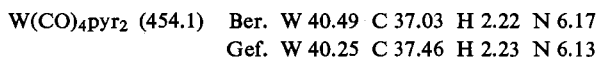
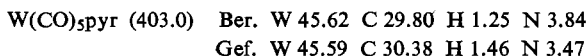
*Umsetzung mit CO:* 0.117 g (0.169 mMol)  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  werden 10 Tage lang mit trockenem, sauerstofffreiem CO im Einschlußrohr auf 130° erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird evakuiert, das Gefäß wieder abgeschmolzen und das gebildete  $W(CO)_6$  in einen seitlichen Ansatz sublimiert. Darin kann es direkt ausgewogen werden. Gef. 0.053 g (0.154 mMol)  $W(CO)_6$ , entspr. 0.91 Mol/Mol  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  (ber. 1.00 Mol). Das entstandene hellgelbe  $Na_2[W(CO)_5]$  wird zur Reinigung aus THF/Petroläther umkristallisiert.



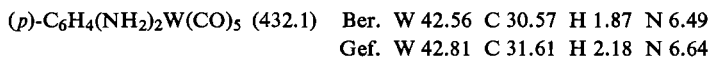
*Umsetzung von  $Na_2[W(CO)_5]$  mit wäßr.  $[N(CH_3)_4]J$ :* Aus einer wäßr. Lösung von  $Na_2[W(CO)_5]$  fällt bei Zugabe von  $[N(CH_3)_4]J$ -Lösung hellgelbes  $[N(CH_3)_4][W(CO)_5H]$ .



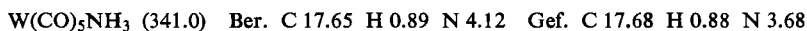
*Umsetzung mit wäßr. Pyridin:* 0.165 g (0.24 mMol)  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  werden mit 10-proz. wäßr. Pyridinlösung im Schlenkrohr umgesetzt. Dabei scheiden sich vorwiegend dunkelgelbe Kristalle von  $W(CO)_4pyr_2$  ab, von dem sehr wenig hellgelbes  $W(CO)_5pyr$  durch Sublimation i. Hochvak. abgetrennt werden kann. Die gasanalytische Untersuchung ergibt nach 8 Tagen 4.83 ccm  $H_2$  (0.22 mMol), entspr. 0.92 Mol/Mol  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  (ber. 1.00 Mol).



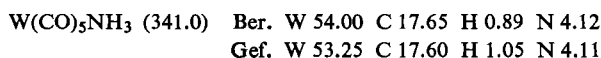
*Umsetzung mit wäßr. p-Phenylendiamin:* 0.279 g (0.39 mMol)  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  werden in wäßr. Lösung mit ca. 50 mg (ca. 0.5 mMol) p-Phenylendiamin versetzt. Nach 20 Tagen ergibt die Analyse der entstandenen Gase 7.8 ccm  $H_2$  (0.35 mMol), entspr. 0.90 Mol/Mol  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  (ber. 1.00 Mol). Die hellgelbe Verbindung wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert.



*Umsetzung mit wäßr. Ammoniak:* Wie oben werden 0.088 g (0.127 mMol)  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  mit 3-proz.  $NH_3$  2–3 Tage bei 20° zur Reaktion gebracht. Aus dem abfiltrierten Niederschlag kann mit Aceton gelbes  $W(CO)_5NH_3$  herausgelöst und mit Wasser wieder gefällt werden.



*Umsetzung mit wäßr.  $NaN_3$ :* Etwa 0.5 g  $Na_2[W_2(CO)_{10}]$  werden mit überschüss.  $NaN_3$ -Lösung versetzt. Unter  $H_2$ -Entwicklung erhält man hellgelbes  $W(CO)_5NH_3$ .





*Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  mit wäßr. Aminen:* Bei der Reaktion von 0.444 g (0.86 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  mit 10-proz. wäßr. Pyridin bildet sich dunkelgelbes  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ . Die gasanalytische Untersuchung ergibt nach 8 Tagen 15.5 ccm  $\text{H}_2$  (0.70 mMol), entspr. 0.83 Mol/Mol  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  (ber. 1.00 Mol).

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$  (366.2) Ber. Mo 26.20 C 45.92 H 2.75 N 7.65  
Gef. Mo 26.06 C 45.41 H 3.00 N 7.59

In analoger Weise werden 0.537 g (1.04 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  mit wäßr.  $\text{NH}_3$  bei Raumtemperatur umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt kann mit Aceton gelbes  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  herausgelöst und mit Wasser wieder gefällt werden, während der Rückstand aus analysenreinem  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  besteht. Die Gasanalyse ergibt 18.3 ccm  $\text{H}_2$  (0.81 mMol), entspr. 0.80 Mol/Mol  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  (ber. 1.00 Mol).

$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  (253.0) Ber. Mo 37.92 C 23.72 H 1.20 N 5.54  
Gef. Mo 37.70 C 23.03 H 1.26 N 5.16

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  (231.1) Ber. Mo 41.52 C 15.59 H 3.93 N 18.17  
Gef. Mo 41.60 C 15.77 H 4.01 N 17.84

### B. Darstellung und Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$

In einen Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil, gibt man in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 4.453 g (12.65 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_6$ , 0.320 g (8.40 mMol)  $\text{NaBH}_4$  und absol. THF. Man erhitzt 3 Tage lang zum Sieden, so daß  $\text{CO}$  (neben  $\text{H}_2$  und Borwasserstoffen) entweichen kann. Aus der entstandenen braunschwarzen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Petroläther  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  in schwarzen, glänzenden Kristallen ab, die durch mehrmaliges Lösen in THF und anschließendes Ausfällen mit Petroläther gereinigt und darauf mehrere Tage bei  $90^\circ$  i. Hochvak. getrocknet werden.

$\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  (989.8) Ber. Na 4.65 W 55.64 C 16.97 Gef. Na 5.15 W 55.90 C 16.68

*Umsetzung mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ :* Mit einer wäßr. Lösung von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$  fällt dunkelbraunes  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$ , das nach Abfiltrieren mit wenig Wasser und viel Äthanol gewaschen wird.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  (1116.2) Ber. W 49.44 H 2.17 N 2.51 Gef. W 49.80 H 2.51 N 2.31

*Umsetzung mit Bipyridyl-(2.2'):* 0.701 g (0.71 mMol)  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  werden mit 0.334 g (2.14 mMol) Bipyridyl-(2.2') in wäßr./alkohol. Lösung versetzt. Nach einiger Zeit fällt dunkelrotes  $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$  aus. Die Reaktion kann durch Erwärmen auf  $50^\circ$  erheblich beschleunigt werden. Nach 14 Tagen ergibt die Gasanalyse 16.4 ccm  $\text{H}_2$  (0.74 mMol), entspr. 1.04 Mole/Mol  $\text{Na}_2[\text{W}_3(\text{CO})_{14}]$  (ber. 1.00 Mol).

$\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$  (452.2) Ber. W 40.68 H 1.78 N 6.20 Gef. W 40.38 H 1.62 N 5.97

### C. Darstellung der Cyanocarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs

a) Aus  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  bzw.  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit wäßr.  $\text{NaCN}$ : Zur Darstellung von  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden 0.470 g (0.91 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  und 0.182 g (3.72 mMol)  $\text{NaCN}$  (Molverhältnis 1:4) 12 Stdn. lang bei  $80^\circ$  zur Reaktion gebracht. Um überschüss.  $\text{NaCN}$  zu entfernen, wird die entstandene farblose Lösung mit festem  $\text{NaHCO}_3$  versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit absol. Äthanol aufgenommen, vom schwerlöslichen  $\text{NaHCO}_3$  abfiltriert und das farblose  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Zugabe von Petroläther ausgefällt. Die Gasanalyse ergibt 17.9 ccm  $\text{H}_2$  (0.77 mMol), entspr. 0.86 Mol/Mol  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  (ber. 1.00 Mol).

$\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (342.0) Ber. Na 13.45 Mo 28.05 C 21.10 H 1.17 N 8.22  
Gef. Na 13.15 Mo 27.80 C 21.05 H 1.17 N 8.66

*Darstellung von  $\text{Na}[W(\text{CO})_5\text{CN}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ :* 0.842 g (1.12 mMol)  $\text{Na}_2[W_2(\text{CO})_{10}]$  und 0.120 g (2.42 mMol)  $\text{NaCN}$  werden in 20 ccm Wasser im Einschlußrohr 12 Std. bei 60° zur Reaktion gebracht. Das überschüss. Cyanid wird aus der farblosen Lösung durch Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  als  $\text{HCN}$  i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird 5 mal mit je 10 ccm Äthanol extrahiert und dadurch vom  $\text{NaHCO}_3$  getrennt. Das Filtrat wird abermals zur Trockne eingedampft und dann mit absol. Äther ausgezogen, wobei mitgebildetes  $\text{Na}_2[W(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  zurückbleibt. Anschließend engt man die Ätherlösung i. Vak. ein und gibt vorsichtig Petroläther zu, bis sich ein Niederschlag von  $\text{Na}[W(\text{CO})_5\text{CN}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet. Beim Abkühlen auf -40° scheiden sich weitere Kristalle der Verbindung ab, die nochmals aus Äther/Petroläther umgelöst werden. Nach mehrstdg. Trocknen bei 40° erhält man analysenreines, grauweißes  $\text{Na}[W(\text{CO})_5\text{CN}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Gasanalyse: 27.6 ccm  $\text{H}_2$  (1.23 mMol), entspr. 1.02 Mole/Mol  $\text{Na}_2[W_2(\text{CO})_{10}]$  (ber. 1.00 Mol).

$\text{Na}[W(\text{CO})_5\text{CN}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (391.0) Ber. Na 5.88 W 47.04 C 18.44 H 0.52 N 3.58  
Gef. Na 5.70 W 47.45 C 18.61 H 0.59 N 3.88

*Darstellung von  $\text{Na}_2[W(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ :* In gleicher Weise wie bei der analogen Molybdänverbindung entsteht bei der Reaktion von 1.076 g (1.55 mMol)  $\text{Na}_2[W_2(\text{CO})_{10}]$  mit 0.390 g (6.20 mMol)  $\text{NaCN}$  farbloses, kristallisiertes  $\text{Na}_2[W(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ . Bei der Umsetzung werden 33.0 ccm  $\text{H}_2$  (1.47 mMol), entspr. 0.95 Mol/Mol  $\text{Na}_2[W_2(\text{CO})_{10}]$  (ber. 1.00 Mol), frei.

$\text{Na}_2[W(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$  (394.0) Ber. Na 11.70 W 46.67 C 18.33 N 7.12  
Gef. Na 11.45 W 46.30 C 18.29 N 7.08

b)  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_3[W(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $W(\text{CO})_6$  in flüssigem Ammoniak: Setzt man  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw.  $W(\text{CO})_6$  bei 120° mit überschüss.  $\text{KCN}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  um, so bilden sich in glatter Reaktion, unter Entbindung von 3 Molen  $\text{CO}$ /Mol Hexacarbonyl, die entspr. *Tricyanotricarbonylmetallate*. Die Umsetzungen werden in Einschlußrohren in Handautoklaven mit flüssigem  $\text{NH}_3$  zur Erzeugung von Gegendruck durchgeführt.

Zur Darstellung von  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  werden 0.359 g (1.36 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit überschüss.  $\text{KCN}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht, wobei sich die farblose Verbindung nach 2—3 Tagen bereits teilweise abscheidet. Nach der Gasanalyse läßt man das  $\text{NH}_3$  abdampfen und wäscht den Rückstand auf einer Fritte 3 mal mit flüssigem  $\text{NH}_3$  zur Entfernung des leichtlöslichen  $\text{KCN}$ . Die Gasanalyse ergibt 85.4 ccm  $\text{CO}$  (3.85 mMol), entspr. 2.83 Mole/Mol  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (ber. 3.00 Mole).

$\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  (375.3) Ber. K 31.28 Mo 25.58 C 19.20 N 11.20  
Gef. K 31.10 Mo 25.25 C 19.07 N 10.93

Die Verbindung ist diamagnetisch:  $\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = -85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ ,

$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -131 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

In der gleichen Weise werden 0.770 g (2.19 mMol)  $W(\text{CO})_6$  mit  $\text{KCN}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  umgesetzt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  und Trocknen hinterbleibt auf der Fritte farbloses  $\text{K}_3[W(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ . Gasanalyse: 145.0 ccm  $\text{CO}$  (6.50 mMol), entspr. 2.98 Mole/Mol  $W(\text{CO})_6$  (ber. 3.00 Mole).

$\text{K}_3[W(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  (463.3) Ber. K 25.32 W 39.70 C 15.54 N 9.10  
Gef. K 25.20 W 39.41 C 15.27 N 9.37

Die jeweiligen Molsuszeptibilitäten betragen:  $\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = -168 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -150 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -174 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .