

Laboratoriumsmitteilung von Herrn Dr. W. Schuknecht vom 19.8.44.

Potentiometrische Titration von Kobaltcarbonylwasserstoff und Eisencarbonylwasserstoff zwecks Nachweis ihres Säurecharakters.

Von Herrn Dir. Dr. Reppe wurde der Wunsch geäußert, durch potentiometrische Titration die Säurenatur von Kobaltcarbonylwasserstoff $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ und von Eisencarbonylwasserstoff $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, die starke Korrosion in Metallapparaturen veranlaßt hatten, weiter zu belegen. Für den Kobaltcarbonylwasserstoff war der Säurecharakter bereits durch Titrationsversuche mit Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator sichergestellt, so daß die potentiometrische Titration außer der Feststellung der Stärke der Kobaltcarbonylwasserstoffsäure nichts Neues bringen konnte. Beim Eisencarbonylwasserstoff hingegen hatten sich visuelle Titrationsversuche infolge starker durch Zersetzungserscheinungen bedingter Verfärbung als undurchführbar erwiesen.

Begonnen wurde mit Titrationsversuchen an Kobaltcarbonylwasserstoff, der in Aceton-Wassergemisch 1:1 gelöst war und im Titriergefäß vorgelegt wurde. In dasselbe waren die als Indikator dienende, verspiegelte Glaselektrode, das mit KCl-Lösung beschickte Messrohr der Kalomelektrode, der Rührer sowie ein Glasrohr zum Überleiten von reinem Stickstoff eingebracht und mittels des zum Abschluß des Gefäßes dienenden Korkstopfens befestigt. Im Korkstopfen war eine weitere Öffnung zum Einführen der Spitze der mit wässrig-acetonischer Natronlauge beschickten Bürette vorgesehen. Das Titriergefäß wurde in Eis bzw. Eiskochsalzgemisch gekühlt und die zu titrierende Lösung durch Überleiten von reinem Stickstoff vor Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt.

Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen mißlangen die Titrationsversuche, da der Kobaltcarbonylwasserstoff bei der durch die langsame Einstellung des Potentials bedingten langen Dauer der Titration sich bereits stark zersetzte; in manchen Fällen war die Zersetzung gar schon bei Anlieferung der Probe bzw. nach Einsetzen der Titrationseinrichtung eingetreten.

Im Einvernehmen mit den Herren Dr. Reindl und Dr. Vetter, welche die Carbonylwasserstoffe herstellten, wurde daher eine halblose Bürette mit Temperiermantel angefertigt und unter Umkehrung des bisherigen Verfahrens im Titrationsgefäß vorgelegt, gekühlte Natronlauge mit der Carbonylwasserstofflösung titriert. Diese konnte während der Titration unter Stickstoff auf -10 bis -20°C gehalten werden. Für die Titration des Kobaltcarbonylwasserstoffes wurde $\text{Na}(\text{OH})$ in Aceton-Wassergemisch 1:1 vorgelegt und bei 0°C anstitriert. Die Titrationskurve (Kurvenblatt I) hat den Charakter der Titrationskurve einer sehr starken Säure; das wird besonders deutlich, wenn man die unter gleichen Bedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) aufgenommenen Potentialkurven von Salzsäure und Essigsäure gleicher Normalität betrachtet. Der gleiche Überschuß an $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ bewirkt einen stärkeren Potentialanstieg als Salzsäure; wengleich diese Erscheinung durch das Lösungsmittel mitbedingt sein wird, so darf man doch die Kobaltcarbonylwasserstofflösung als sehr starke Säure ansprechen. Aus dem

Kobaltgehalt von 66,4 g Kobalt pro Grammäquivalent statt des theoretischen Wertes von 58,94 g ergibt sich, daß ca. 10 % des Kobalts in anderer Bindung vorliegen müssen.

Die Titration der Eisencarbonylwasserstofflösung bereitete wegen ihrer viel geringeren Beständigkeit größere Schwierigkeiten. Da sich der Eisencarbonylwasserstoff bereits mit dem Aceton umsetzte, lieferte Dr. Vetter schließlich eine Lösung von Methanol-Wasser 1:1 an, mit welcher Na(OH) in Methanol-Wasser 1:1 titriert wurde. Als Titrationstemperatur mußte in diesem Fall -10°C gewählt werden. Kurvenblatt II zeigt, daß die Eisencarbonylwasserstofflösung nur als schwache einbasische Säure anzusprechen ist. Zum Vergleich sind die Titrationskurven von Essigsäure und Salzsäure gleicher Normalität, die ebenfalls bei -10°C in Methanol-Wassergemisch 1:1 aufgenommen wurden, in das Kurvenblatt eingezeichnet. Die Eisencarbonylwasserstofflösung enthält pro Grammäquivalent 75,2 g Eisen statt des theoretischen Wertes von 55,89 g, d.h. über 20 % des vorhandenen Eisens liegen nicht als $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ vor. Es muß hierbei unentschieden bleiben, ob das überschüssige Eisen als Eisencarbonyl oder etwa als $(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2\text{FeH}_2$ vorliegt.

Zusammenfassung: Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff und Eisencarbonylwasserstoff in Aceton-Wassergemisch bzw. Methanol-Wassergemisch wurden potentiometrisch titriert. Hierbei erwies sich Kobaltcarbonylwasserstoff als starke und Eisencarbonylwasserstoff als schwache einbasische Säure.

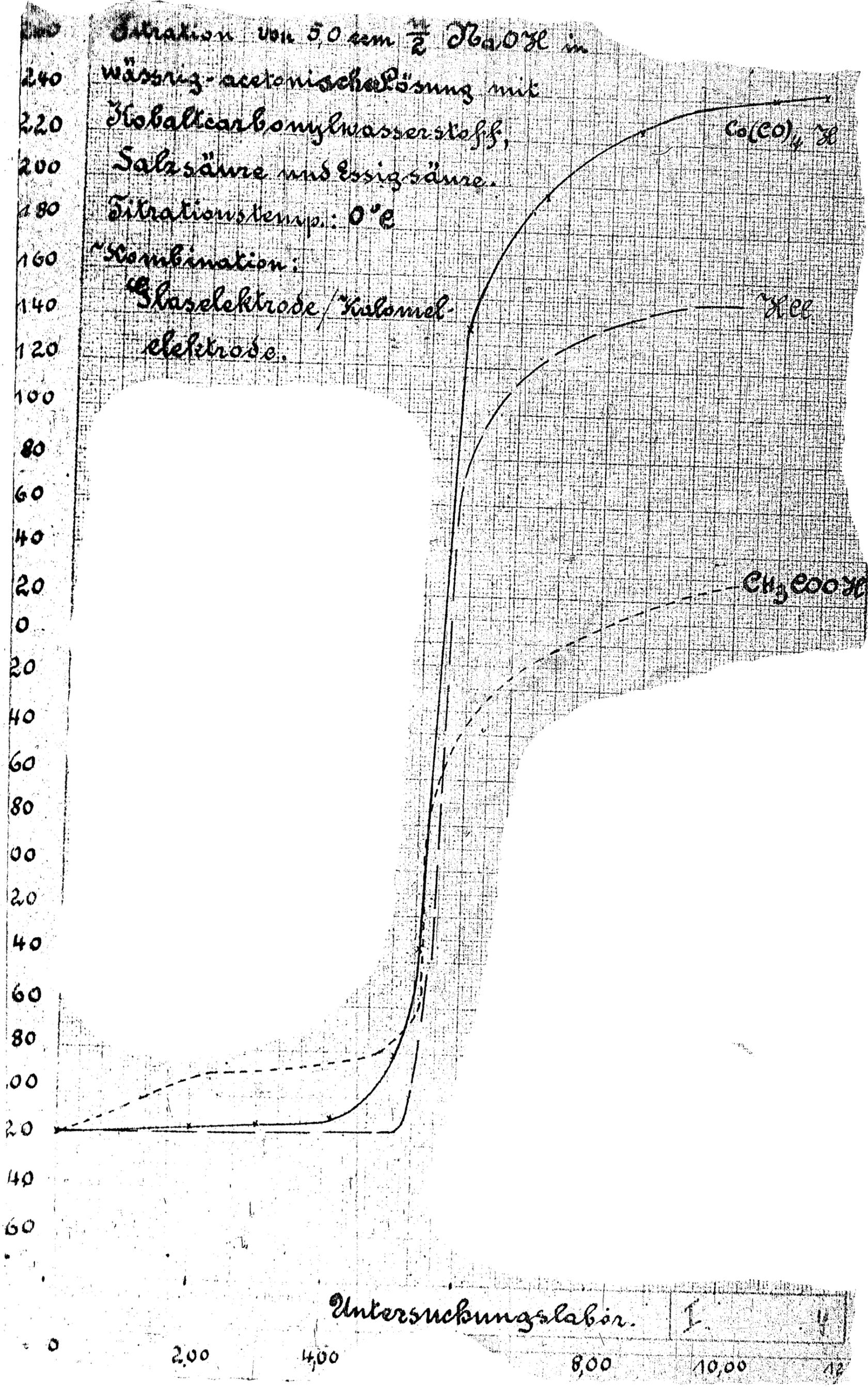
W. Wurtschmitt

W. Wurtschmitt

I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh.
Untersuchungslaboratorium (Dr. Wurtschmitt)

Empfänger: *Chemisches Labor. Dr. Wurtschmitt*

Vervielfältigung oder Weitergabe an nicht
IG-Stellen ist nur mit unserer Zustimmung
gestattet.



Titration von 5,0 cm $\frac{1}{2}$ BaO $\frac{1}{2}$ in wässriger
methanolischer Lösung mit
Eisenkarbonylwasserstoff, Salzsäure
und Essigsäure.

Titrationstemp.: -10°C

Kombination: Glaselektrode / Kalomelektrode.

