

198
202

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
serie VIII, vol. XV, fasc. 5 - Novembre 1953

Chimica generale. — *Struttura di alcuni composti carbonilici del cobalto.* Nota di GIULIO NATTA (*) e PAOLO CORRADINI (**), presentata (***) dal Corrisp. G. NATTA.

L'idrocarbonile di cobalto $\text{HCo}(\text{CO})_4$ presenta un notevole interesse, non soltanto dal lato teorico per le sue proprietà singolari ma anche pratico, perché si attribuiva ad esso un importante ruolo come catalizzatore nei processi di sintesi di aldeidi e di altri composti ossigenati nelle reazioni a cui partecipano le olefine e gli acetileni con l'ossido di carbonio (ossosintesi e altre sintesi analoghe).

L'idrocarbonile di cobalto è come gli acidi alogenidrici un gas che in soluzione in certi solventi risulta fortemente dissociato e presenta proprietà d'un acido fortissimo (1).

(*) Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Settore Progetti e Studi della Soc. Montecatini.

(***) Nella seduta del 14 novembre 1953.

(1) STERNBERG, WENDER, FRIEDEL e ORCHIN, *Synthetic Fuels Research Branch Fuels Techn. Div. Region. VIII Problem No PQ 4716 Report No 3511 Q 263* (1952).

Dal punto di vista scientifico la conoscenza della sua struttura allo stato cristallino può presentare interesse per estendere l'analogia trovata da uno degli autori ⁽²⁾ tra la struttura degli acidi alogenidrici ed i corrispondenti gas nobili, al caso più complesso, ma secondo le nostre vedute sostanzialmente analogo, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Come l'acido cloridrico anidro solido presenta lo stesso diametro molecolare, la stessa struttura cristallina e le stesse costanti reticolari dell'argo, l'acido bromidrico del cripto, così la molecola dell'idrocarbonile di cobalto per la sua analogia con gli acidi alogenidrici dovrebbe presentare lo stesso diametro ed i suoi cristalli la stessa costante reticolare del nicheltetracarbonile, poiché nel primo composto (analogamente agli acidi alogenidrici rispetto ai gas nobili) l'elettrone fornito dall'idrogeno porta il numero di elettroni legato al cobalto dai 35 di un ipotetico tetracarbonile di cobalto monomero a 36 che è quella del nichelcarbonile e del gas nobile cripto.

Tale ipotesi che dovrebbe portare ad una struttura cubica dell'idrocarbonile di cobalto analoga a quella del nichelcarbonile, contrasterebbe con le vedute di Ewens e Lister ⁽³⁾ che propendono in base all'esame coi raggi elettronici della molecola del $\text{HCo}(\text{CO})_4$ allo stato gassoso, per l'assegnazione ad esso di una formula in cui l'idrogeno risulta legato all'ossigeno di un solo gruppo CO, mentre secondo l'ipotesi sopra accennata non dovrebbe essere legato a nessun atomo in particolare, pur contribuendo l'elettrone dell'atomo di idrogeno a completare la nuvola elettronica del cobalto.

Nel primo caso le distanze $\text{Co}-(\text{CO})$ dovrebbero essere uguali per tutti i 4 gruppi CO, nel secondo caso tre uguali ed una più corta.

I suddetti autori quotano $\text{Co}-\text{CO} = 1.83 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\text{Co}-\text{COH} = 1.75 \pm 0,08 \text{ \AA}$, ma il problema rimane insoluto perché tale differenza entra nei limiti di errore del metodo applicato.

Sternberg e coll. ⁽⁴⁾ non riescono a trovare affatto all'infrarosso la presenza di bande attribuibili ad un gruppo ossidrilico, né l'analisi allo spettrografo di massa dà luogo a massimi in cui a un frammento di molecola sia unito l'idrogeno.

La conoscenza della struttura della molecola del $\text{HCo}(\text{CO})_4$ potrebbe contribuire all'interpretazione dell'intimo meccanismo, tuttora sconosciuto, della reazione di ossosintesi, se si debba o no attribuire alla presenza di un gruppo COH nell'idrocarbonile di cobalto la singolare attività catalitica del carbonile di cobalto nelle reazioni di carbonilazione delle olefine.

L'unico modo per definire la questione poteva essere una indagine roentgenografica.

Per superare le difficoltà inerenti all'instabilità del prodotto ed alle sue caratteristiche fisiche (gas termodinamicamente instabile: $\text{PF} = -33^\circ$, $\text{PE} = +10^\circ$) si è utilizzata la tecnica usata da uno di noi in alcuni suoi lavori

(2) G. NATTA, *Dimensioni degli atomi e degli ioni monovalenti nei reticoli dei cristalli*. «Memorie della Reale Accademia d'Italia», Classe di Scienze fis., mat. e nat., vol. II, Chimica n. 3, 1931.

(3) EWENS e LISTER, «Trans. Far. Soc.», 35, 681 (1939).

di determinazione di strutture cristalline di sostanze gassose a temperatura ambiente (4). Su di un capillare di vetro di circa 1 mm. di diametro raffreddato con aria liquida bollente, si fa condensare un leggero strato del gas in esame dello spessore di circa 0,2 mm. Tale capillare, collegato con un recipiente di Dewar, contenente aria liquida, viene disposto assialmente in una speciale camera per l'esame col metodo delle polveri. I fotogrammi sono ottenuti usando come sorgente dei raggi X un tubo con anticatodo di ferro (che con cobalto non dà radiazione fluorescente). La temperatura si mantiene sui 100° assoluti. Il passaggio di una debole corrente di N₂ secco, e l'essiccamento accurato della camera e della pellicola prima dell'esperienza riducono la condensazione sul capillare del vapor d'acqua. L'apparecchio è stato tarato facendo condensare un velo di NH₄Cl e determinando la posizione delle sue righe caratteristiche.

L'idruro di cobaltocarbonile è stato preparato secondo Sternberg e coll. (5) nel modo seguente:

Si mettono a reagire 3 gr. di dicobaltoottocarbonile in una beuta da 300 cc. collegata a una valvola a mercurio con 20 cc. di piridina distillata e accuratamente esente da CO₂. La valvola a mercurio permette la fuoriuscita dell'ossido di carbonio e impedisce l'accesso d'aria nella miscela durante la reazione, che si completa in pochi minuti. Si forma il complesso [Co(Pir)₆] [Co(CO)₄]₂, piuttosto instabile all'aria. L'apparecchiatura per la generazione dell'idrocarbonile di cobalto consiste in un pallone da 500 cc. a tre colli, provvisto di un tubo di entrata, di un imbuto separatore e di un tubo di uscita che si collega, attraverso un tubo di assorbimento riempito di P₂O₅, lungo 15 cm. e largo 3, al capillare raffreddato del recipiente di Dewar della speciale camera precedentemente descritta.

Il pallone è riempito con 100 cc. di H₂SO₄ 1:4 e dopo prolungato lavaggio dell'apparecchiatura con N₂ (assolutamente puro!), immerso in ghiaccio. La soluzione piridica viene aggiunta goccia a goccia. L'idrocarbonile di cobalto trasportato dalla corrente viene condensato sul capillare, mantenuto in lenta rotazione sino ad ottenere uno strato dello spessore voluto.

In questo modo scarsissime sono le perdite per decomposizione. Il Dewar è trasferito rapidamente sulla camera, previamente essiccata e lavata con N₂ purissimo. Abbiamo notato che piccole tracce di O₂ decompongono già rapidamente, a temperatura ambiente, l'idruro di cobaltocarbonile. Con la stessa apparecchiatura, nelle stesse condizioni e con le stesse precauzioni, è stato esaminato il nichelcarbonile. Quest'ultimo è stato preparato direttamente facendo passare a freddo una corrente di CO accuratamente purificato su nichel Raney attivato. Tracce eventuali di umidità e CO₂ sono state rimosse su calce sodata e anidride fosforica. L'ipotesi che ci ha guidati di una eventuale analogia di struttura tra nichelcarbonile e idruro di cobaltocarbonile è stata confermata dall'esame dei fotogrammi.

(4) G. NATTA, « Rend. Acc. Lincei », ser. 6^a, vol. II, 679 (1930).

Infatti i fotogrammi del nichelcarbonile e dell'idruro di cobaltocarbonile risultano praticamente identici, sia come posizione delle linee di diffrazione, sia come intensità. Nella tabella è dato un confronto tra ciascuna intensità osservata per l'idruro di cobaltocarbonile e il corrispondente quadrato del fattore di struttura osservato F_{oss}^2 (su scala relativa), tenuto conto delle diverse molteplicità, dedotto dal lavoro di Ladell, Post e Fankuchen ⁽⁵⁾ per il nichelcarbonile.

Il valore della costante a risulta, estrapolando i dati ottenuti per

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right) \rightarrow 0 \quad , \quad 10.70 \pm 0.05 \text{ \AA} .$$

Tale valore va confrontato con quello del nichelcarbonile, che, estrapolando i dati di Ladell, Post e Fankuchen ⁽⁵⁾, è di 10.66 Å, alla temperatura di -190° .

TABELLA.

| $N = h^2 + k^2 + l^2$ | KF^2 n per $\text{Ni}(\text{CO})_4$ secondo L. P. F. (5) | $I_{\text{oss}} \text{HCo}(\text{CO})_4$ | a_{oss} |
|-----------------------|---|--|------------------|
| 5 | 19 | forte | |
| 6 | 22 | » | |
| 12 | 51 | molto forte | |
| 13 | 32 | media forte | |
| 14 | 39 | forte | 10.46 |
| 21 | 24 | media | 10.49 |
| 27 | 10 | molto debole | |
| 29 | 20 | debole | 10.55 |
| 30 | 16 | » | |
| 32 | 46 | media forte | 10.57 |
| 38 | 24 | media debole | 10.61 |
| 45 | 18 | debole | 10.63 |
| 53 | 11 | molto debole | 10.61 |
| 54 | 16 | debole | 10.61 |
| 61 | 30 | » | 10.64 |
| 62 | 30 | » | 10.64 |
| 69 | 23 | » | 10.65 |

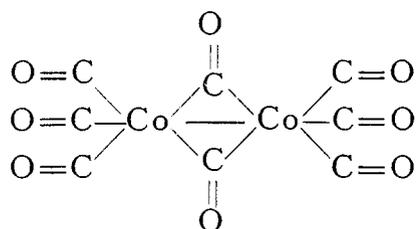
Così, sebbene per strutture complesse come quelle in esame il metodo delle polveri di cui soltanto si poteva disporre non permetta in generale di determinare con precisione tutti i parametri atomici, ciò risulta in questo caso

(5) LADELL, POST, FANKUCHEN, « Acta Cryst. », 5, 795 (1952).

possibile a causa dell'isoformismo dell'idrocarbonile di cobalto con il tetracarbonile di nichel, la cui struttura è nota (5). Le analogie strutturali tra idruro di cobaltocarbonile e nichelcarbonile assumono un particolare significato se noi estendiamo il confronto al cobaltotetracarbonile da una parte e ai gas nobili e agli acidi alogenidrici dall'altra. Già precedentemente avevamo esaminato il cobaltotetracarbonile col metodo delle polveri e trovato che la sua struttura monoclina pseudoesagonale (gruppo spaziale C_2^2h) è ben diversa da quella del nichelcarbonile cubico, che ha una analoga formula grezza, e presenta invece delle analogie con il diferroennacarbonile. Dai risultati ottenuti da Cavalca (6), su un campione inviato da uno di noi, con il metodo del cristallo rotante, risulta che le celle dei due composti presentano dimensioni molto vicine, se si confronta la cella monoclina dell'uno con la cella ortoesagonale dell'altro.

| Costanti | Dicobaltoottocarbonile $Co_2(CO)_8$ | Diferroennacarbonile $Fe_2(CO)_9$ |
|----------|--|--------------------------------------|
| <i>a</i> | 11.26 Å | 11.17 Å |
| <i>b</i> | 15.45 Å | 15.98 Å |
| <i>c</i> | 6.56 Å | 6.45 Å |
| β | 90°22' | 90° |

Se ne deduce che la formula di struttura del cobaltotetracarbonile va scritta, analogamente a quella del ferrocobaltocarbonile (7):



ed è probabilmente l'unica che si possa scrivere in modo da rendere gli atomi di Co elettronicamente saturi.

La natura di idracido forte dell'idrocarbonile di cobalto ed il suo isomorfismo con il $Ni(CO)_4$ possono essere messi in relazione col fatto che Natta (2) aveva trovato che i raggi delle molecole di acidi alogenidrici, ammettendo la loro tangenza nei reticoli degli acidi alogenidrici, risultano praticamente eguali a quelli dei gas nobili aventi eguale struttura elettronica. Mentre quindi gli ossidi di carbonio sono coordinati tetraedricamente al cobalto, si può ritenere che il nucleo dello idrogeno-ione penetra, come nel caso degli acidi alogenidrici, nella nuvola elettronica dell'anione.

Sarebbe perciò conveniente denominare il $HCo(CO)_4$ come acido idrocobaltocarbonilico.

Sono in corso di studio altri carbonili del cobalto.

(6) CAVALCA e BASSI, « Ricerca Scientifica », 23, 1377 (1953).

(7) POWELL e EWANS, « J.C.S. », I 286 (1939).