

Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen.

Von Direktor Dr. A. MITTASCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Oppau.

Vorgetragen auf der 1. Allgemeinen Sitzung der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 31. Mai 1928 zu Dresden.

(Eingeg. 11. Juni 1928.)

Mit Freude bin ich der ehrenvollen Einladung gefolgt, sozusagen als nachträgliche Dankesquittung für die mir im Vorjahre verliehene Emil-Fischer-Denkmünze einen Vortrag aus meinem Arbeitsgebiet zu halten. Dabei muß ich aber diejenigen enttäuschen, die etwa erwartet hatten, von mir einiges aus dem Gebiete der Katalyse zu hören. Ist auch meine Tätigkeit in allererster Linie diesem wunderbaren Gebiet zugewandt, das ich unter Carl Bosch durch zwei Jahrzehnte mit zahlreichen Mitarbeitern in der B.A.S.F. pflegen konnte, so ist doch zu kurze Zeit seit dem Vortrag verflossen, den ich vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin über die Katalyse halten durfte, und so müßte ich wohl befürchten, mich heute zu wiederholen. Ich habe darum ein anderes Thema gewählt, das, wie ich hoffe, gleichfalls Interesse finden wird, und das im übrigen, wie sich zeigen wird, auch nicht ganz frei von katalytischer Infektion ist. Nachdem ich vor 26 Jahren in der Leipziger Chemischen Gesellschaft unter dem Vorsitz des unvergeßlichen Wislicenus meinen Erstlings-Vortrag über das von mir im Ostwaldschen Institut untersuchte Nickelcarbonyl gehalten habe, ist es mir eine große Genugtuung, daß ich hier heute gerade über Eisencarbonyl sprechen darf.

Eisencarbonyl und Carbonyleisen! Zunächst was ist Eisencarbonyl?

Eine in reinem Zustande fast wasserhelle Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_5$, die sich im Lichte infolge Zersetzung verfärbt und darum in Flaschen aus dunklem Glas aufbewahrt wird. Sie siedet in reinem Zustande bei $102,7^\circ$ unter einem Druck von 764 mm und erstarrt bei -20° . Eisencarbonyl löst sich leicht in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, z. B. Benzin, Benzol, Äther, Aceton, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff usw.¹⁾, dagegen praktisch gar nicht in Wasser. Mit Säuren reagiert Eisencarbonyl mehr oder weniger stark, unter Entwicklung von Gasen und Bildung von Eisensalz. Gießt man etwas von der Flüssigkeit in ein Reagenrohr, erwärmt und nähert eine Flamme, so brennt der Carbonyldampf unter Entwicklung eines dicken braunen Rauches von Eisenoxyd. Sammelt man das Eisenoxyd, reduziert es vorsichtig mit Wasserstoff und läßt sodann Kohlenoxyd

zweckmäßig unter Druck und bei erhöhter Temperatur einwirken, so erhält man das Eisencarbonyl zurück.

Was ich bis jetzt sagte, ist nichts Neues. Im Jahre 1891 ist einerseits im Laboratorium von Mond in London²⁾, andererseits von Berthelot³⁾ in Paris die Bildung von Eisencarbonyl beobachtet und studiert worden, und es wird mir ein besonderes Vergnügen gewähren, wenn Herr Quincke, der zusammen mit Mond die seltsame Verbindung entdeckt und untersucht hat, hier im Saale anwesend wäre. Herr Quincke wird es uns bestätigen können: So einfach sich die Reaktionsgleichung $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$ liest, so schwierig ist es zunächst, größere Mengen von Eisencarbonyl herzustellen. Noch 1922 hat R. L. Mond jun. geschrieben⁴⁾, es sei zwar verhältnismäßig leicht, einige Kubikzentimeter Eisencarbonyl zu gewinnen, größere Mengen herzustellen, gelinge jedoch nicht.

Nun, durch sorgfältiges Studium der Bildungsbedingungen ist es in der B.A.S.F. doch gelungen, das Produkt nicht nur grammweise oder kilogrammweise, sondern tonnenweise herzustellen und es der Technik zur Verwendung darzubieten. Bevor ich auf die Frage der Herstellungsweise selbst eingehe, seien einige einleitende Worte darüber gesagt, wie wir in der B.A.S.F. zur Beschäftigung mit Eisencarbonyl gekommen sind.

Von meiner alten Beschäftigung mit Nickelcarbonyl her⁵⁾ mußte ich jede Gelegenheit begrüßen, mich auch mit Eisencarbonyl zu beschäftigen. Ein erster Anlaß, uns mit dieser Substanz im Laboratorium zu befassen, war gegeben, als die Eisenbahndirektion Ludwigshafen a. Rh. 1915 an die B.A.S.F. mit dem Ansuchen herantrat, ihr bei ihren Arbeiten über den Ersatz von Ölgas durch komprimiertes Steinkohlengas behilflich zu sein und insbesondere die Frage zu beantworten, wie der Übelstand beseitigt werden könne, daß sich beim Gebrauch von Steinkohlengas auf den Glühstrümpfen sehr bald ein rotbrauner Beschlag (von Eisencarbonyl herrührend) absetzt, der die Leuchtkraft wesentlich vermindert. Ein weiterer und noch kräftiger Anstoß zur Beschäftigung mit Eisencarbonyl geschah bald darauf (Frühjahr 1916), und zwar handelte es sich um eine Beobachtung an einer mit Wassergas unter Druck gefüllten Gasbombe, die für katalytische CO-H_2 -Versuche bereitgestellt war und längere Zeit unbenutzt gestanden hatte. Als diese Bombe eines Tages wieder benutzt werden sollte, ließ sich beim Transport ein Gluckern im Innern hören, das von einer Flüssigkeit stammen mußte. Die

¹⁾ Beschränkt löslich ist die Substanz z. B. in höheren, aliphatischen Alkoholen. Eine bequeme und sichere quantitative Bestimmung des z. B. in Methanol oder Benzin gelösten Eisencarbonyls geschieht so, daß man das Carbonyl durch Perhydrol zersetzt, das Eisen mit Ammoniak ausfällt und bestimmt. Der Eisencarbonylgehalt von Gasen läßt sich in analoger Weise dadurch bestimmen, daß man das Gas durch Methanol leitet, das Perhydrol und Ammoniak enthält. Will man Flüssigkeiten, wie Methanol, von Spuren gelösten Eisencarbonyls befreien, so besteht eine wirksame Methode darin, daß man die Flüssigkeit an einer Quecksilberdampflampe vorbeiströmen läßt, deren ultraviolette Strahlen das Eisencarbonyl zersetzen. D. R. P. 452 066 v. 31. 8. 1924 (Dr. Frankenburger).

²⁾ Mond u. Quincke, Chem. News 63, 301; 64, 20 [1891]. Mond u. Langer, Journ. chem. Soc. London 59, 1090 [1891].

³⁾ Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 112, 1343 [1891].

⁴⁾ Mond u. Wallis, Journ. chem. Soc. London 121, 29 [1922].

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 40, 1 [1902].

Flasche wurde auf den Kopf gestellt, ein Gefäß darunter und das Ventil geöffnet: Des Rätsels Lösung war gegeben in einer braunen Flüssigkeit, die in einer Menge von etwa $\frac{1}{4}$ Liter auslief und sich ohne weiteres als fast reines Eisencarbonyl erwies, für dessen Bildung in der Flasche besonders günstige Bedingungen vorhanden gewesen sein mußten. Es ist klar, daß sich hieraus für einen Chemiker der Gedanke ergeben mußte: Was unter bestimmten Umständen so leicht von selbst entsteht, muß auch in größeren Mengen absichtlich herzustellen sein, und so gelang es einem meiner damaligen Mitarbeiter, Dr. Meister, bald, aus einer größeren Menge feinverteiltem Eisenpulver, das aus Eisenoxyd in einem Druckrohr durch Wasserstoffreduktion hergestellt war, durch unmittelbar anschließende Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck allmählich etwa 8 kg Eisencarbonyl zu erhalten⁶⁾. Die Substanz war vorhanden, aber ein Verwendungszweck fehlte. Zwar wurde daran gedacht, sie in irgendeiner Weise den Kriegsbedürfnissen nutzbar zu machen; Versuche, die im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem in dieser Hinsicht mit der Verbindung vorgenommen wurden, eröffneten aber keine bestimmten Aussichten, und so nimmt es nicht wunder, daß bei den mannigfachen dringlichen Aufgaben, die der Krieg für den Chemiker mit sich brachte, das Eisencarbonyl in den Hintergrund trat.

Aus dem Interesse völlig verschwunden war es aber nicht; das Präparat wurde aufbewahrt; es wurde ferner im Winter 1918 in meinem Laboratorium auf seine Explosionsfähigkeit geprüft (mit negativem Erfolg), und als 1921 bei der Oppauer Explosion auch diese Substanz mitvernichtet war, wurde die Verbindung im Zusammenhang mit einer Anfrage von Prof. Frendlich, Berlin-Dahlem, von neuem hergestellt. Hierbei wurde insofern ein für die spätere technische Darstellung von Eisencarbonyl wichtiger Fortschritt gegenüber der älteren diskontinuierlichen Arbeitsweise erzielt, als es Dr. Carl Müller gelang, das Produkt in guter Ausbeute in kontinuierlichem Verfahren durch Überleiten von Kohlenoxyd unter Druck über reduziertes Eisen und Abscheiden des gebildeten Eisencarbonyls aus dem Gas vor der Entspannung durch Kühlung zu erhalten.

Eine weitere starke Anregung, uns mit Eisencarbonyl zu beschäftigen, ergab sich bei unseren Arbeiten über die Methanolsynthese aus CO und H₂. Während bei den mit Dr. Christian Schneider im Jahre 1912 angestellten Versuchen, wo in der Hauptsache erdölartige Produkte (Kohlenwasserstoffe) neben einer wässerigen Schicht von Alkoholen, Aldehyden u. dgl. entstanden waren, ein Eisencarbonylgehalt im Gas sich als unschädlich erwiesen hatte, zeigte sich bei neuen, 1922 mit Dr. Pier in Angriff genommenen Versuchen, daß für eine Lenkung der Reaktion in die Methanolrichtung ein völliger Ausschluß von Eisencarbonyl in Behältern und Leitungen unbedingt nötig war.

War man so gezwungen, sich mit dem Studium der Bildungsbedingungen des Eisencarbonyls — behufs seiner Vermeidung — näher zu beschäftigen, so kam bald auch ein wichtiger Anstoß positiver Art hinzu, indem Anfang 1924 beobachtet wurde, daß das Eisencarbonyl die wertvolle Eigenschaft hat, dem Benzin die ihm vielfach anhaf-

tende Eigenschaft des „Klopfens“ beim Gebrauch im Motor zu nehmen.

Auf dem Gebiete der Motorkraftstoffe, besonders des Benzins für Automotoren, hatten die letzten Jahre eine eigentümliche Entwicklung gezeigt. Hatte man früher, als das Leuchtpetroleum die Grundlage der Erdölindustrie war, gutes Benzin mehr als genügend zur Verfügung und konnte sich deshalb als Benzine für Motore die besten auswählen, so mußten später in immer steigendem Maße minderwertige Benzine verwendet werden. Dabei zeigte es sich, daß solche Benzine durch Raffination und Destillation wohl äußerlich den guten Benzinen gleichgemacht werden konnten, daß sich jedoch die einzelnen Benzine außerordentlich verschieden in einer wichtigen motorischen Eigenschaft, und zwar der sogenannten Kompressionsfestigkeit, verhielten. Ein Motor arbeitet um so wirtschaftlicher, je höher das Benzindampf-Luftgemisch vor der Entzündung komprimiert wird. Während nun einerseits die Automobilindustrie bestrebt war, immer höher komprimierende Motore zu bauen, wurden zur gleichen Zeit die Benzine immer weniger kompressionsfest. Das war ein Dilemma, aus dem die Automobilingenieure keinen Ausweg wußten, und wo die Arbeit der Chemiker einsetzen mußte. Man erkannte nun bald, daß z. B. Benzol- oder Alkoholzusatz die Kompressionsfestigkeit eines Benzins erhöht. Weiter wurde aber nach Stoffen gesucht, die schon in kleineren Mengen wirksam wären.

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet, mit denen Ende 1923 ein Chemiker meines Laboratoriums, Dr. Müller-Cunradi, betraut wurde, führten schon im Januar 1924 zu einem vollen Erfolg, indem am Eisencarbonyl beobachtet wurde, daß es schon in kleinen Mengen das „Klopfen“ aufhebt. Zuvor schon war in Amerika, wo infolge der starken Motorisierung das Problem noch viel dringender war, bei der General Motors Comp. (Midgley) das gleiche Gebiet bearbeitet und auf Grund tausender von Vergleichsversuchen Bleitetraäthyl als wirksamster Klopfteufel (Antiknock) gefunden worden.

Eisencarbonyl und Bleitetraäthyl sind nach unseren Feststellungen, auf den Metallgehalt bezogen, etwa gleich wirksam, wobei aber das Eisencarbonyl gegenüber dem Bleitetraäthyl den großen Vorteil gewährt, daß es in der Handhabung weit weniger gefährlich ist und die damit erhaltenen Auspuffgase keine Metallgifte enthalten.

Über das weitere kann ich kurz hinweggehen. Die Frage der Herstellung des Eisencarbonyls im großen wurde aufgerollt, eine Versuchsfabrikation errichtet, und schon im Dezember 1924 war man so weit, daß ein Druckapparat täglich mehr als 1000 kg lieferte.

I. Eigenschaften und Konstitution der Eisencarbonyle.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Eisencarbonyls Fe(CO)₅, teils nach den Bestimmungen früherer Forschungen, teils nach Arbeiten in unserem Laboratorium⁷⁾.

Von chemischen Eigenschaften greife ich nur einige besonders bemerkenswerte heraus. Wie Frendlich und Wosnessensky feststellten⁸⁾, bildet sich beim Schlütteln von Eisencarbonyl mit verdünntem Wasserstoffperoxyd ein kolloides Eisenoxyd, das nach

⁶⁾ Es wurde damals so gearbeitet, daß man das Gas oberhalb 100° längere Zeit mit dem Eisenpulver stehen ließ und dann nach dem Abkühlen und Entspannen das gebildete Eisencarbonyl abdestillierte.

⁷⁾ Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Eisencarbonyls wurden insbesondere von Dewar und Jones (Proceed. Roy. Soc. London, 76, 558 [1905]; 79, 66 [1907]) eingehend untersucht, wobei schon festgestellt wurde, daß auch dem sorgfältigst gereinigten Produkte noch eine gelbliche Farbe anhaftet.

⁸⁾ Kolloid-Ztschr. 33, 223 [1923].

Tabelle 1.

Molekulargewicht.			
Berechnet für $\text{Fe}(\text{CO})_5$	195,84	*)	
Gefunden: Gefriermethode	197		
Dampfdichtemethode	196—200	†)	
Kryoskopische Konstante	$7,6 \pm 0,1$	†)	
Spezifisches Gewicht.			
0°	1,494	40°	1,433
21,1°	1,457	80°	1,351
d_4^{20}		1,453	†)
Ausdehnungskoeffizient.			
0° bis 21°	0,00121	*)	
21° „ 40°	0,00128		
40° „ 60°	0,00142		
Oberflächenspannung bei 20°	2,24 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$= 22,0 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$	†)
Absolute Viskosität bei 20,2°	75,5 Centipoise ($\text{H}_2\text{O} = 100 \text{ C.P.}$)		
= 0,00755 ($\text{cm}^{-1}/\text{gr}/\text{sec}^{-1}$).			
Schmelzpunkt:	— 19,5° bis — 20,0°.	†)	
Siedepunkt:	102,7° bei 764 mm.	*)	
Dampfdruck.			
t°	p mm Hg	t°	p mm Hg
—7°	14,0	57,0°	133
0,0°	16,0	78,0°	311
18,4°	28,2	101,8°	736
35,0°	52,0	102,7°	764
*)			
Kritische Temperatur: 285° bis 288°.			
Spezifische Wärme.			
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ /flüssig:	23° C Cp	56,7 cal/Mol. $\pm 2,5\%$	**)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Dampf:	23° C Cv	42,4 cal/Mol. $\pm 2,0\%$	
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Dampf:	50° C Cv	51,9 cal/Mol. $\pm 2,5\%$	**)
Schmelzwärme: 3,25 $\pm 0,04$ Cal/Mol.			
†)			
Verbrennungswärme: 384,5 $\pm 0,7$ Cal/Mol.			
†)			
Bildungswärme: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ flüssig bei konst. Vol.: 54,2 $\pm 0,7$ Cal.			
†)			
Brechungsindex:			
M_D^{22}		1,519	*)
M_D^{10}		1,517	†)
Magnetische Suszeptibilität: —5,1 $\cdot 10^{-7}$.			
††)			

*) Dewar u. Jones, Proceed. Roy Soc., London, 76, 558 [1905].

***) Trautz (Dissert. Scheuermann u. Zörn 1926/27).

†) I. G.-Forschungslaboratorium Oppau (Dr. Lucas und Dr. Neukirch).

††) Freundlich u. Cuy, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2225 [1923].

unseren Beobachtungen gelegentlich auch beim längeren Stehen von Eisencarbonyl an der Luft auftritt.

Gegenüber organischen Verbindungen zeigt Eisencarbonyl vielfach, namentlich in alkalischer Lösung, stark reduzierende Eigenschaften. So kann man beispielsweise Nitrobenzol zu Anilin, Benzil zu Benzoin, oder Ketone zu Alkoholen reduzieren⁹⁾.

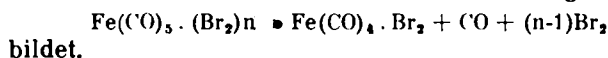
Von Interesse ist ferner die halogenentziehende Eigenschaft des Eisens im Eisencarbonyl. So reagiert z. B. Tetrachlorkohlenstoff lebhaft mit Eisencarbonyl unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Phosgen neben etwas Hexachloräthan, wobei das Eisen in Eisenchlorid übergeht (Dr. Luther).

Mit organischen Peroxyden, wie sich solche beispielsweise durch Behandeln von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff im Licht bilden, setzt sich Eisencarbonyl unter starker Wärmeentwicklung und Kohlenoxydabgabe um, wobei sich Eisenoxyd abscheidet. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß man sie zum Nachweis von organischen Peroxyden in Kohlenwasserstoffen, z. B. in Tetralin, Hexylen, Cyclohexan, verwenden kann (Dr. Pieroh).

*) D. R. P. 441 179 v. 18. 1. 1925.

Auf die wertvollen Arbeiten von Kunz und Kreß¹⁰⁾, von Hieber und Sonneckalbe¹¹⁾ und von anderen Autoren, in denen interessante Reaktionen des Eisencarbonyls beschrieben sind, kann nur kurz verwiesen werden. Dagegen möchte ich über eine Beobachtung berichten, die neuerdings Dr. Zell in unserem Laboratorium gemacht hat.

Läßt man in eine Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Pentan oder dgl. Brom eintropfen, so bildet sich vorübergehend ein gelber Niederschlag, der sich unter Gasabgabe in eine rotbraune, körnige, in Pentan stabile Verbindung umwandelt. Diese Verbindung entspricht der Formel $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Br}_2$, die sich offenbar aus dem primär entstandenen labilen Produkt nach der Gleichung



bildet. Die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Br}_2$, die noch genauer zu untersuchen ist, ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit relativ beständig, zersetzt sich aber mit Wasser unter Entbindung von Kohlenoxyd und Bildung von Eisenbromid.

Eine besonders merkwürdige Eigenschaft des Eisenpenta-carbonyls ist ferner seine Lichtempfindlichkeit. Durch Bestrahlen mit Sonnenlicht oder mit einer Kohlenbogenlampe entsteht in reversibler Reaktion aus zwei Molekülen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Kohlenoxydentwicklung ein Molekül $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Dabei ist, wie wir beobachten konnten, der kurzwellige Teil des sichtbaren Spektrums besonders wirksam¹²⁾. Auf Grund seiner Lichtempfindlichkeit läßt sich das Pentacarbonyl zur Herstellung von Lichtpausen verwenden¹³⁾. Das im Dunkeln mit Pentacarbonyl getränkte und oberflächlich getrocknete Papier wird unter der zu pausenden Zeichnung belichtet, wobei an den belichteten Stellen braunes Eisen-nona-carbonyl entsteht. Hierauf wird das an den unbelichteten Stellen nicht zersetzte Eisenpentacarbonyl mit Wasser abgespült. Es bleibt ein braungetontes Umkehrbild, dem durch Behandlung mit Salzsäure und Ferrocyankalium eine blaue Färbung gegeben werden kann.

Das Eisen-nona-carbonyl, oder genauer bezeichnet, das Diferro-nona-carbonyl, erhält man besonders rein und mit guter Ausbeute, wie auch Speyer und Wolf¹⁴⁾ festgestellt haben, wenn man nicht das reine Eisen-penta-carbonyl, sondern eine Lösung desselben, z. B. in Eisessig, belichtet. Die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist nicht, wie das Pentacarbonyl, flüssig, sondern bei Zimmertemperatur fest und bildet goldgelbe, hexagonale Kristallschüppchen. Es ist, wenn es sorgfältigst gereinigt und scharf getrocknet ist, sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff und nimmt diesen so begierig auf, daß es sich entzünden kann. Wasserhaltiges Nona-carbonyl zeigt sich beim Liegen an der Luft stabiler.

Von den sonstigen Eigenschaften des Nona-carbonyls sei erwähnt, daß es beim Erhitzen auf etwa 100° in Eisen und Kohlenoxyd zerfällt, wobei gleichzeitig zum Teil Eisen-penta-carbonyl zurückgebildet wird. Intermediär tritt hierbei eine Grünfärbung auf, die man auch erhält, wenn man das Nona-carbonyl z. B. in heißem Benzol

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 367 [1927].

¹¹⁾ Ebenda 61, 558 [1928].

¹²⁾ Man bewahrt das Eisencarbonyl darum zweckmäßig in roten oder braunen Glasflaschen auf oder setzt dem Carbonyl rote oder braune Farbstoffe zu, die die wirksamen blauen Lichtstrahlen abschirmen (Dr. Mayrhofer).

¹³⁾ D. R. P. 416 995 vom 10. 8. 1924 (Dr. Frankenburg).

¹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1424 [1927].

löst. Aus dieser grünen Lösung lassen sich grüne Kristalle abscheiden, die nach Dewar und Jones und nach unseren eigenen Bestimmungen der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$, dem Eisen-tetra-carbonyl entsprechen.

Tabelle 2.
Kristallbau der Eisencarbonyle.

Carbonyl	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]_n^*$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Kristallsystem	hexagonal	tetragonal	monoklin
Abmessungen des Elementarkörpers	$a = 6,45 \text{ \AA}$ $c = 15,8 \text{ \AA}$	$a = b = 11,3 \text{ \AA}$ $c = 12,98 \text{ \AA}$	
Achsenverhältnis	1 : 2,45	1 : 1,14 ₈	
Zahl der Moleküle pro Elementarkörper	2	12	
Raumgruppe	(C_{2h}^2) , C_{2v}^2 , C_{2h}^2 , (D_{2h}^2), oder D_{2h}^2	D_2^2	
Eigensymmetrie des Moleküls	Mindestens C_3 Wahrscheinl. D_{3h}	C_2	
Strukturformel	$\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$ $\text{CO} \cdot \text{Fe} \cdot \text{CO} \cdot \text{Fe} \cdot \text{CO}$ $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]_n$	

*) Die Angaben über das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_n$ sind mit Vorbehalt gegeben, weil vielleicht eine Pseudosymmetrie vorliegt.

Dieses Eisen-tetra-carbonyl, das gegen die Einwirkung von verdünnten Säuren und gegen Licht und Luft weit beständiger ist als das Nona-carbonyl, kann nach Freundlich und Cuy¹⁵⁾ und nach Freundlich und Malchow¹⁶⁾ aus dem Penta-carbonyl auch mit Alkali in alkoholischer Lösung erhalten werden. Es bildet sich dabei zuerst eine braunrote, trübe Lösung, die nach Zugabe von Wasser klar und rot wird und wahrscheinlich eine wasserhaltige Eisencarbonylverbindung enthält. Durch Neutralisieren mit Ammonsulfat und Ausschütteln mit Äther erhält man eine ätherische, rote Lösung, aus der mit Hilfe von Kupfersulfat oder durch Eindampfen und Zugabe von Salzsäure das grüne Eisen-tetra-carbonyl entsteht.

In bezug auf die Konstitution der drei Eisencarbonyle kann zunächst noch nicht viel gesagt werden. Röntgenographisch sind bisher in unserem Laboratorium die zwei bei gewöhnlicher Temperatur festen Carbonyle $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ untersucht worden, während das erst bei tiefer Temperatur in festem Zustande erhältliche $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bisher einige Schwierigkeiten bot. An einem Modell des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, wie es sich nach den röntgenographischen Untersuchungen von Dr. Brill als wahrscheinlich ergibt¹⁷⁾, sieht man, wie die CO-Gruppen die Ecken zweier Oktaeder bilden, die eine Fläche gemeinsam haben; im Mittelpunkt der Oktaeder befinden sich die Eisenatome. Im übrigen sei auf die Tabelle 2 verwiesen.

II. Bildungs- und Zersetzungsverhältnisse¹⁸⁾.

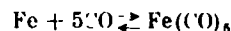
Ich will mich auch hier auf einige wenige Bemerkungen beschränken, die von allgemeinem Interesse sein können. Die Bildung von Eisen-penta-carbonyl begegnet drei Hemmungen. Erstens wirken schon geringe Mengen Sauerstoff — ähnlich wie beim Nickel-

carbonyl¹⁹⁾ — stark verzögernd, und zwar sowohl in dem Falle, daß von vornherein das Eisen eine dünne Oxydhaut besitzt, wie auch dann, wenn das Kohlenoxyd geringe Sauerstoffmengen enthält, die am Eisenmetall adsorptiv haften. Zweitens wirken, wie schon Stoffel beobachtet hat, die einmal gebildeten und am Eisen haftenden Eisencarbonylmengen einer weiteren Bildung von Eisencarbonyl überraschend stark entgegen²⁰⁾, und drittens kann es geschehen, daß die Beschaffenheit des Eisens und die Anwesenheit von Verunreinigungen den Fortschritt der Reaktion hemmen. Umgekehrt ist natürlich auch denkbar, daß katalytische Einflüsse positiver Art sich geltend machen können, und so sind denn alle diese Dinge, die zur Beherrschung der Carbonylbildung geklärt sein müssen, genau untersucht worden, mit dem Resultat, daß es uns heute möglich ist, Eisencarbonyl sogar bei gewöhnlichem Druck herzustellen, wobei aber die Darstellung unter erhöhtem Druck immer den Vorteil der höheren Reaktionsgeschwindigkeit und den weiteren Vorteil der günstigeren Gleichgewichtslage besitzt.

In bezug auf die Einwirkung von Fremdstoffen ist zu beachten, daß sowohl in der festen Phase wie in der Gasphase Stoffe vorhanden sein können, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. So wirkt z. B. ein Gehalt an Tonerde im verwendeten Eisenoxyd bzw. Eisen günstig, offenbar darum, weil durch die Tonerde eine Art Gerüst gebildet wird, das ein Zusammensinken des lockeren metallischen Eisens erschwert und eine reaktionsfähige Eisenoberfläche aufrechterhält²¹⁾. Eine zu geringe Oberflächenentwicklung ist auch der Hauptgrund, weshalb kompaktes, also z. B. gewöhnliches Eisen in Späneform viel schlechtere Ausbeuten an Carbonyl gibt als z. B. Eisenschwamm. Andererseits kann die Anwesenheit von Blei oder anderen leichtschmelzenden Metallen oder auch von schlackenbildenden Stoffen ungünstig wirken, und ebenso auch z. B. Kohlenstoffabscheidung aus dem Gase.

Stoffe, die als ausgesprochene Kontaktgifte, d. h. ohne unmittelbare Beeinträchtigung der Oberflächenentwicklung die Umsetzungsgeschwindigkeit des Eisens mit Kohlenoxyd verringern, konnten bisher nicht mit Sicherheit aufgefunden werden. Von gasförmigen Beimengungen wirken förderlich — jedoch nur in verhältnismäßig geringem Maße — Ammoniak und Wasserstoff. Ähnlich wie im Falle von Nickelcarbonyl erhält man ferner unter Umständen eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit des Carbonyls, wenn das Kohlenoxyd geringe Beimengungen von Schwefelverbindungen, wie Kohlenoxysulfid, enthält.

Die beschriebenen Hemmungen, denen die Bildung von Eisencarbonyl (anscheinend noch stärker als beim Nickelcarbonyl) begegnet, stehen auch einer genauen Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse entgegen. So konnte schon Stoffel das wirkliche Gleichgewicht der Reaktion



weder von der Bildungsseite noch von der Zersetzungsseite her vollständig erreichen.

Auch unsere eigenen Gleichgewichtsbestimmungen, die vorzugsweise in Gebieten höheren Kohlenoxyddruckes ausgeführt wurden, ergaben bis jetzt keine

¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2265 [1923].

¹⁶⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 141, 317 [1924].

¹⁷⁾ Brill, Ztschr. Kristallogr. Mineral 65, 85 [1927].

¹⁸⁾ Vgl. die früheren Arbeiten von Mond und Quincke, Chem. News 63, 301; 64, 20 [1891]; Mond, Hirtz u. Cowap, Journ. chem. Soc., London 97, 798 [1910]; Stoffel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 84, 75 [1914]; Mond u. Wallis, Journ. chem. Soc., London, 121, 29 [1922].

¹⁹⁾ Vgl. Mittasch, Ztschr. physikal. Chem. 40, 1 [1902].

²⁰⁾ Vgl. hierzu die allgemeinen Betrachtungen von Bodenstein über die Reaktionen an Grenzflächen, Ztschr. physikal. Chem. 60, 46 [1907].

²¹⁾ Eine gewisse Analogie mit der Wirkungsweise der Tonerde als Aktivator von Eisen und anderen Metallen bei katalytischen Gasreaktionen ist hier unverkennbar.

sicheren Werte. Genaue Angaben über die Lage des Gleichgewichtes lassen sich darum noch nicht machen, da bisher nur von der Zersetzungsseite her ein praktisch konstanter Wert erreicht werden konnte^{21a)}. Es wurden dabei vorläufig folgende Zahlen erhalten (Dr. Naumann):

Tabelle 3.

Temp.	CO-Druck Atm.	Vol ¹⁰ / ₀ Fe (CO) ₅ im Gleichgewicht	K = $\frac{p^5_{CO}}{p_{Fe(CO)_5}}$	
			gefunden	berechnet ^{*)}
60°	0,706	22,4	0,86	0,063
80°	1,54	21,8	20,1	3,89
160°	39,6	9	$2,4 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^6$
200°	135,3	5,7	$5,5 \cdot 10^9$	$1,26 \cdot 10^8$

^{*)} Die Berechnung geschah mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel unter Zufügung eines Korrektionsgliedes mit der spez. Wärme des dampfförmigen Eisencarbonyls.

All die wichtigen Momente, die sich beim Studium des Eisencarbonyls in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtsverhältnisse ergeben haben, werden natürlich bei der fabrikanischen Herstellung des Eisencarbonyls nach Möglichkeit berücksichtigt²²⁾, auf die ich aber hier um so weniger eingehen möchte, als im Werk Oppau (Dr. Meister) dauernd an ihrer Verbesserung gearbeitet wird. Es wird genügen, zu sagen, daß in druckfesten Behältern feinverteiltes Eisen bei 150–200° mit Kohlenoxyd unter Druck derart behandelt wird, daß das austretende Gas so viel Eisencarbonyl enthält, daß der größte Teil durch gewöhnliche Kühlung des austretenden Druckgases flüssig abgeschieden wird; das Gas wird sodann zurückgeführt²²⁾. Das Ausgangseisen wird bei zweckentsprechendem Arbeiten allmählich praktisch vollständig verbraucht.

An dieser Stelle möchte ich eine Bemerkung über die Handhabung des Eisencarbonyls machen, da in dieser Beziehung noch manche Unklarheiten zu herrschen scheinen.

Die Giftigkeit des Eisencarbonyls an sich ist gering. Irgendwelche spezifischen Vergiftungserscheinungen sind bei uns auch bei der Herstellung im großen nicht beobachtet worden. Immerhin ist zu beachten, daß verhältnismäßig leicht eine Zersetzung unter Abgabe von Kohlenoxyd eintreten kann. Auch die Feuergefährlichkeit des Carbonyls ist nicht besonders groß. Doch ist, namentlich beim Umfüllen größerer Mengen, Vorsicht geboten, da eine Selbstentzündung eintreten kann, wenn das Carbonyl in Berührung mit großoberflächigen oder heißen Gegenständen kommt. Beispielsweise haben wir Entzündungen beobachtet, wenn flüssiges Carbonyl mit pulverförmigem Magnesium- oder Zinkoxyd zusammenkam oder an eine heiße Dampfleitung gebracht wurde. Für Gemische von Carbonyldampf mit Luft gelten ähnliche Vorsichtsmaßregeln wie für Mischungen von Dämpfen leichtflüchtiger Brennstoffe mit Luft.

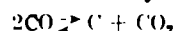
III. Gewinnung von Carbonyleisen.

Daß man beim Erhitzen von Eisen-penta-carbonyl im Glasrohr einen Spiegel aus metallischem Eisen erhält, wurde bereits von Berthelot, kurz nach der Entdeckung des Eisencarbonyls, festgestellt. Dieser ther-

mische Zerfall des Eisencarbonyls in Eisen und Kohlenoxyd wird bereits bei 60° deutlich wahrnehmbar, jedoch nur in Gegenwart von metallischem Eisen, das, wie alle anderen festen, erhitzten Stoffe, die Zersetzungsgeschwindigkeit mehr oder weniger erhöht. Über 200° verläuft die Zersetzung bei gewöhnlichem Druck praktisch vollständig.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des bei der thermischen Zersetzung von Eisencarbonyl entstehenden Eisens ist folgendes zu sagen:

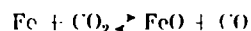
Die üblichen im Eisen anderer Herkunft enthaltenen Verunreinigungen wie Schwefel, Phosphor, Arsen usw. fehlen vollständig. Die einzigen Verunreinigungen sind Kohlenstoff und Sauerstoff, die unmittelbar bei der Zersetzung des Carbonyls je nach der Zersetzungstemperatur und den sonstigen Zersetzungsbedingungen in das Eisen hineingelangen können. Auf diese Verhältnisse kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden; wesentlich ist, daß die katalytische Beschleunigung des altbekannten Kohlenoxydzerfalls gemäß



durch das Zersetzungseisen, sowie ferner die anschließenden Reaktionen



und



eine wesentliche Rolle spielen.

Durch möglichst Abkürzung der Verweilzeit des Eisens in dem mit Kohlenoxyd gefüllten heißen Zersetzungsraume gelingt es, die Kohlung und die Oxydation des bei der Zersetzung entstehenden Eisens zurückzudrängen. Dasselbe Ziel erreicht man auch dadurch, daß man die Zersetzung bei hohen Temperaturen ausführt, bei denen das Gleichgewicht in dem erwähnten System Kohlenstoff-Kohlenoxyd-Kohlensäure ganz auf der Seite des Kohlenoxyds liegt. Man zersetzt dann das Carbonyl beispielsweise an geschmolzenem Eisen.

Ebenso wie die chemische Zusammensetzung des Carbonyleisens ist auch seine physikalische Beschaffenheit in starkem Maße von den Zersetzungsbedingungen abhängig. Man kann das Eisen in kompakten Stücken, als Folie, als lockeren Schwamm und als feines Pulver erhalten. Von geringerem Einfluß auf die Form des abgeschiedenen Eisens ist die Zersetzungstemperatur, dagegen ist sehr wesentlich die Art und Beschaffenheit der erhitzten Körper, an denen die Zersetzung stattfindet. Leichter als in der Form gleichmäßiger Spiegel²³⁾ oder Schichten kann man Carbonyleisen an festen Oberflächen als Schwamm oder auch in Form kristallinisch verfilzter oder traubenartiger Gebilde abscheiden, wie sie ähnlich auch bei der elektrolytischen Abscheidung des Eisens aus Salzlösungen auftreten.

Ein außerordentlich feines und zugleich dichtes Eisenpulver kann man bequem erhalten, wenn die Zersetzung des verdünnten oder unverdünnten Carbonyldampfes nicht an heißen Oberflächen, sondern in einem durch Strahlung erhitzten, freien Raum vor sich geht²⁴⁾. Bei einer Zersetzungstemperatur von 250° entsteht so beispielsweise ein Eisenpulver, dessen Teilchen einen

^{21a)} Mittlerweile wurde auch von der Bildungsseite her ein einigermaßen zuverlässiger Wert und zwar bei 160° ein Kohlenoxyd-Zersetzungsdruck von 37,1 at erhalten. (Anm. bei der Korrektur.)

²²⁾ Vgl. D. R. P. 428 042, 436 369, 440 770, 442 718, 447 130, 447 466, 447 523, 447 647, 448 036, 449 738 u. a. m.

²³⁾ Eine merkwürdige Eigenschaft der aus Carbonyl hergestellten Eisenspiegel wurde von Freundlich, Patzscheke und Zocher (Ztschr. physikal. Chem. 128, 321 [1927]) beschrieben. Es verhalten sich nämlich solche Spiegel, wenn sie vor jeglichem Luftzutritt geschützt werden, gegenüber manchen Agenzien, z. B. konzentrierter Salpetersäure, aktiver als Eisenspiegel, die mit Luft in Berührung kamen.

²⁴⁾ D. R. P. angemeldet.

Durchmesser unter 0,001 mm haben. Sein Kohlenstoffgehalt beträgt in der Regel ungefähr 1%; fügt man dem Carbonyldampf geringe Mengen von gasförmigem Ammoniak hinzu oder behandelt mit Wasserstoff nach, so läßt sich der Kohlenstoffgehalt weitgehend, z. B. auf 0,1% und darunter, herabdrücken.

Unter bestimmten Arbeitsbedingungen kann man das Eisen in Form von äußerst voluminösen, watteähnlichen Flocken erhalten, von denen 1 l etwa 5–10 g wiegt; in dieser Form ist das Eisen außerordentlich reaktionsfähig und läßt sich ohne weiteres durch einen Funken entzünden.

IV. Verwendung von Eisencarbonyl und Carbonyleisen.

In den wenigen Jahren, die seit dem Beginn unserer intensiveren Beschäftigung mit Eisencarbonyl verflossen sind, haben sich schon verschiedene Anwendungsmöglichkeiten sowohl für das Eisencarbonyl wie für das daraus erhaltene Carbonyleisen ergeben.

In zunehmender Entwicklung befindet sich die Verwendung des Eisencarbonyls als Klopfzunder beim Betrieb von Explosionsmotoren, wobei schon ein kleiner Zusatz von z. B. 0,1–0,2% zu einem klopfenden Benzin zu einem ruhigen, ungestörten Motorengang führt. Das mit etwa 50 Vol. % Benzin verschnittene Eisencarbonyl wird als Motyl bezeichnet; das hiermit versetzte Benzin wird bekanntlich unter dem Namen Motalin²⁵⁾ in den Handel gebracht.

Verwendungen des Eisencarbonyls in der präparativen technischen Chemie, etwa in der Färberei zur Ausführung von Reduktionen, sind bisher noch nicht eingeführt worden; auch die schon angeführte Möglichkeit, es in einem Pausverfahren zur Anwendung zu bringen, bietet zur Zeit keine besonderen Vorteile. Durch geregelte Verbrennung von Eisencarbonyl kann man Eisenoxyd von solcher Beschaffenheit gewinnen, daß es als Mineralfarbe, namentlich als Lederlackfarbe, sowie als Poliermittel gut verwendbar ist.

Besonders wichtige Möglichkeiten ergeben sich hinsichtlich des durch Zersetzung von Eisencarbonyl erhaltenen Carbonyleisens. Das unmittelbar in stückiger Form durch Zersetzung an Oberflächen gewonnene Carbonyleisen ist allerdings weniger wertvoll; es ist sehr spröde und nicht homogen und weist meist schichtweise wechselnden Kohlenstoffgehalt auf. Eine zur Zeit schon beträchtliche und weiterhin steigende Verwendung hat dagegen das feine Eisenpulver gefunden, das in bestimmter Form und Behandlung infolge seiner günstigen magnetischen Eigenschaften, wie hohe Permeabilität, niedrige Hysterese und geringe Wirbelstromverluste, für die Herstellung von Massenkernen für elektromagnetische Vorrichtungen, wie Pupinspulen in Telephonkabeln²⁶⁾, sehr geeignet ist. In seiner reinsten Form kommt das Eisenpulver auch für die pharmazeutische und analytische Chemie in Betracht.

Das Carbonyleisenpulver kann man weiterhin in zusammenhängende poröse Stücke überführen, indem man es einer Wärmebehandlung, gegebenenfalls in Verbindung mit Druck, unterwirft. Geschieht diese Behandlung in Gegenwart von oxydierenden Gasen wie Sauerstoff, so

kann man unter bestimmten Bedingungen gesinterte oder geschmolzene Ferro-Ferrioxystücke erhalten.

Für das Einschmelzen des Carbonyleisens ist besonders gut der Hochfrequenz-Induktionsofen geeignet. Man bekommt so, insbesondere wenn man zunächst in einer Wasserstoffatmosphäre und anschließend unter Vakuum schmilzt, ein von Kohlenstoff und Sauerstoff weitgehend befreites Eisen. Dabei gibt es im einzelnen verschiedene Möglichkeiten, den Kohlenstoffgehalt des Eisens zu regeln bzw. stark herunterzudrücken, von denen nur die folgende angeführt sei. Liegt ein Eisen vor, das infolge zu hoher Zersetzungstemperatur oder zu langer Verweilzeit im Zersetzungsraum einen so hohen Kohlenstoffgehalt aufweist, daß der gleichzeitig im Eisen enthaltene Sauerstoff nicht ausreicht, den Kohlenstoff zu oxydieren, so setzt man eine dem fehlenden Sauerstoffgehalt entsprechende Menge von zweckmäßig aus Carbonyl hergestelltem Eisenoxyd²⁷⁾ zu; beim Einschmelzen im Vakuum gehen dann Kohlenstoff und Sauerstoff im wesentlichen als Kohlenoxyd flüchtig, und ein sehr reines Eisen bleibt zurück. Natürlich läßt sich derart reines Eisen auch für die Herstellung solcher Eisenlegierungen verwenden, an die qualitativ hohe Anforderungen gestellt werden.

Wie hoch sich die Reinheit des Carbonyleisens steigern läßt, geht aus folgenden Daten hervor:

Allgemein wurden im pulverförmigen bzw. geschmolzenen Carbonyleisen, auch bei schärfster analytischer Prüfung, nicht gefunden: S, P, Cu, Mn, Ni, Co, Cr, Mo, Zn, Si²⁸⁾.

Der Sauerstoffgehalt des geschmolzenen Eisens betrug in den besten Stücken sicher unter Hundertstel %, da er nach keiner bekannten Analysenmethode mehr nachgewiesen werden konnte.

Als Beispiel dafür, wie weit der C-Gehalt herabgedrückt werden kann, sei ein Eisenpulver angeführt, in dem $0,0007 \pm 0,00016\%$, nach Yensen bestimmt, gefunden wurde.

Im übrigen befindet sich die Herstellung von Carbonyleisen zu sehr im Fluß, als daß sich etwas Abschließendes darüber sagen ließe, in welchem Umfange das Carbonyleisen der I. G. Farbenindustrie, das natürlich auch unter der Konkurrenz des Elektrolyteisens steht, für bestimmte Zwecke sonst noch als Edelmateriale in Betracht kommen wird. —

Ich bin am Ende meiner Mitteilungen angelangt, die, wie ich glaube, zeigen, wie eine Substanz, die jahrzehntelang nur eine Art Kuriosum im chemischen Laboratorium darstellte, mit einem Male zu einem wertvollen technischen Produkt geworden ist, in gewissem Maße ähnlich dem Nitroglycerin, das ja auch erst nach jahrelangem Unbeachtetsein zu seiner Weltbedeutung gelangte. Dabei möchte ich schließlich noch auf einen Punkt hinweisen, der das Eisencarbonyl in Beziehung zur Reinheitsbewegung in der präparativen und in der technischen Chemie und damit wieder zu den katalytischen Bestrebungen der Gegenwart bringt:

Die Behandlung unreiner, eisenhaltiger Ausgangsmaterialien²⁹⁾, Erze, Abfälle usw. mit Kohlenoxyd unter

²⁵⁾ Vgl. hierzu D. R. P. 448 620 vom 15. 1. 1924, sowie Autotechnik 15, 7, [1926]. Von den verschiedenen Theorien, die hinsichtlich dieser Antiklopfwirkung aufgestellt worden sind, hat die katalytische am meisten für sich, wonach die Wirkung auf einer katalytischen Regelung der Verbrennung durch das naszierende Metall bzw. Oxyd beruht.

²⁶⁾ D. R. P. angemeldet. (Die ersten Versuche wurden von Dr. Hochheim ausgeführt.)

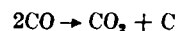
²⁷⁾ D. R. P. 452 630 vom 2. 4. 1926.

²⁸⁾ Auch spektralanalytisch konnten diese Bestandteile nicht nachgewiesen werden. Zur Kennzeichnung der Genauigkeit der Spektralanalyse sei bemerkt, daß in einem Eisen-Regulus ohne weiteres Silicium nachzuweisen war (höchstens Tausendstel %), wenn zum Einschmelzen ein gewöhnlicher Magnesiatiegel verwendet wurde.

²⁹⁾ D. R. P. angemeldet.

nachfolgender Zersetzung des Carbonyls gibt zum ersten Male die Möglichkeit, sehr reines, d. h. insbesondere fremdmetallfreies Eisen in größten Mengen fabrikatorisch auf rein chemischem Wege herzustellen, eine Tatsache, deren grundsätzliche Bedeutung außer Zweifel steht. Welchen Wert derart reine Metalle haben können, dafür möchte ich als Beleg ein Beispiel aus der Geschichte der Ammoniakkatalyse anführen. Bei den systematischen Versuchen zur Ammoniakkatalyse mit Eisen als Katalysator, die ich von 1909 ab unter Bosch ausführen konnte, sind wir sehr rasch zu einer klaren Übersicht über die Verhältnisse dadurch gekommen, daß wir uns allerreinstes Eisen teils herstellten, teils im Handel verschafften; so wurde z. B. das „Eisen reduziert“, Kahlbaum, Preis 24 M. pro kg, und bald das noch reinere „Eisen Kahlbaum“ zu 200 M. pro kg bezogen. Man kann ja bei der oft ungeheuer großen Empfindlichkeit der katalytischen Wirkung eines Stoffes gegen Spuren weiterer Stoffe — in negativem und im positiven Sinne, als Kontaktgifte oder als Aktivatoren — zuverlässige Resultate nur dann gewinnen, wenn man von wohldefinierten, möglichst reinen und in ihrem Reinheitszustand genauest bekannten Substanzen ausgeht, und ich zweifle nicht, daß, wenn uns 1910 das Carbonyleisen zur Verfügung gestanden hätte, wir mit diesem unsere katalytischen Versuche ausgeführt und unsere grundlegenden Resultate erhalten hätten.

Tatsächlich ist unser Carbonyleisen, insbesondere in seinen verschiedenen Pulver- und Schwammformen, vorzüglich als Ausgangsmaterial für katalytische Prozesse geeignet. So kann man es verwenden für die Herstellung von feinstverteiltem Kohlenstoff³⁰⁾ (Ruß) durch katalytische Beschleunigung der Reaktion



sowie für die katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mittels Wasserstoff³¹⁾ zu verschiedenen Produkten; natürlich ist es auch als Ausgangsstoff für die Ammoniakkatalyse mit aktiviertem Eisen vorzüglich geeignet³²⁾.

Und so sind wir denn schließlich wieder bei der Katalyse, dem Alpha und Omega des industriellen Chemikers angelangt, bei der Katalyse, die nach einer Äußerung von Professor Bosch³³⁾ dem Zauberstab vergleichbar ist, mit dem der Chemiker stoffliche Umwandlungen zu meistern vermag.

Es sei schließlich erwähnt, daß sich außer den schon im Laufe des Vortrags genannten Mitarbeitern vor allem die Herren Dr. Schlecht, Dr. Schubardt und Dr. Keunecke um die Bearbeitung des reizvollen Gebietes erfolgreich bemüht haben und noch weiter bemühen.

[A. 111.]

³⁰⁾ D. R. P. angemeldet.

³¹⁾ D. R. P. angemeldet.

³²⁾ D. R. P. angemeldet.

³³⁾ Wirtschaftshefte der Frankfurter Zeitung Nr. 1, 1927.

Beiträge zur Mikroskopie der Körperfarben.

Von HANS WAGNER und JOSEF KESSELRING.

Chemisch-technische Werkstätte der württ. staatl. Kunstgewerbeschule, Stuttgart.

Im Auszug vorgetragen in der Fachgruppe für Erd-, Mineral- und Pigmentfarben auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Die Mikroskopie hat in der Industrie der Körperfarben erst vor kurzem Eingang gefunden, und noch heute arbeiten viele Fabriklaboratorien ohne Mikroskop und verzichten damit auf ein Hilfsmittel, das, wie die folgenden Darlegungen zeigen sollen, gerade für die Farbindustrie von besonderem Wert ist. Es genügt nicht, wenn die Fachzeitschriften heute schon mit Mikrophotogrammen geschmückt sind, auch die Praxis muß sich diese Betrachtungsweise zu eigen machen, die gegenüber der chemischen Analyse ja fast immer das einfachere Verfahren ist. In der wissenschaftlichen und technischen Publikation verbietet es die fast durchweg allein in Frage kommende Schwarzweiß-Wiedergabe, besonders wichtige, am farbigen Urbild feststellbare Besonderheiten zum Ausdruck zu bringen. Deshalb war der Hauptzweck meines Vortrages der, eine Serie besonders interessanter, naturgetreu kolorierter Mikrobilder im Lichtbild vorzuführen, da eine andere Art der Publikation bei den hohen Kosten des Dreifarbendrucks vorerst nicht besteht. Hier muß ich mich auf die Wiedergabe solcher Bilder beschränken, bei denen das Wesentliche auch in Schwarzweiß in Erscheinung tritt.

Die allermeisten Körperfarben sind nicht nur heterodispers und heteromorph, sondern auch heterochrom und heterotrop, und gerade darum kann man erst durch eine die chemische Analyse unterstützende mikroskopische Betrachtung ein Bild ihrer wahren Natur erhalten, wie es beispielsweise als Grundlage für eine Normierung unerläßlich ist. Ebenso wichtig ist ein solches Bild für die Betriebskontrolle, wo es gilt, Verunreinigungen nachzuweisen, den Mahlungs- und Vermischungsgrad festzustellen, den Verlauf eines chemischen oder physikalischen Arbeitsprozesses zu ver-

folgen usw. Ganz allgemein wird das mikroskopische Bild das Resultat der chemischen Analyse derart ergänzen, daß eine genaue Feststellung von Teilchengröße, Gestalt, Verteilung, gegenseitiger Lage usw., also eine Topographie der Pigmente möglich ist, die der kritischen Beurteilung wesentliche Dienste zu leisten vermag.

Zur mikroskopischen Hellfeldbetrachtung, die über Teilchengröße und Gestalt Auskunft zu geben vermag, hat stets die Dunkelfeldbetrachtung zu treten, bei der die Färbung der Teilchen besonders deutlich wird und häufig Verunreinigungen erkannt werden, die im Hellfeld unsichtbar bleiben. Schließlich darf die polaroskopische Betrachtung nicht fehlen, da sie in den meisten Fällen sichere Schlüsse auf die Struktur des Materials zuläßt.

Der besondere Wert der mikroskopischen Betrachtung liegt darin, daß sich nicht nur der Zustand einer Farbe beobachten läßt, sondern auch die Veränderung, die sie in chemischer oder physikalischer Hinsicht unter der Einwirkung von Agenzien erleidet. Es ist dabei nicht nur an die in manchen Fällen sehr aufschlußreiche Reaktion unter dem Mikroskop zu denken, sondern auch an Veränderungen, die speziell für die Beurteilung in farbertechnischer Hinsicht von Wichtigkeit sind. Das ist erstens das Verhalten gegen trocknendes Öl. Es leuchtet ein, daß die Feststellung derjenigen Bestandteile eines Farbpulvers, die mit dem Öl reagieren, höchst wertvoll ist. Das hat in allerjüngster Zeit A. V. Blom¹⁾ am Beispiel Mennige gezeigt. Untersuchungen an anderen Buntpigmenten sind unsererseits im Gang, doch soll dar-

¹⁾ A. V. Blom, Ztschr. angew. Chem. 40, 1194 [1927]: Farbe u. Lack 1927, 39, 329.