

bzw. 4. Stelle kommt. Lediglich Kieselgur (rein) und Blutkohle haben ihre Stellung am Anfang bzw. Ende der Reihe beibehalten.

	Nr.	Katalysator-Präparat	Aktivität	Restaktivität
Normalversuch	1	Kieselgur rein	0.70	
	2	Knochenkohle	1.25	
	3	Kieselgur techn.	1.90	
	4	Bimsstein	2.05	
	5	Bariumsulfat	2.30	
	6	Blutkohle	6.20	
As ₂ O ₃ -Vergiftung	1	Kieselgur rein	0.00	0
	2	Kieselgur techn.	0.00	0
	3	Bariumsulfat	0.23	10 %
	4	Bimsstein	0.40	20 %
	5	Knochenkohle	0.43	34 %
	6	Blutkohle	4.25	69 %
CO-Vergiftung	1	Kieselgur rein	0.25	36 %
	2	Bariumsulfat	0.45	20 %
	3	Kieselgur techn.	0.80	42 %
	4	Knochenkohle	1.00	80 %
	5	Bimsstein	1.65	80 %
	6	Blutkohle	5.45	88 %

386. H. Freundlich und Eustace J. Cuy:
Über einige Abkömmlinge und Reaktionen des Eisenpentacarbonyls.
(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.]
(Eingegangen am 26. September 1923.)

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Direktor Mittasch von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik stand uns eine größere Menge Eisenpentacarbonyl, Fe(CO)₅, zur Verfügung. Zunächst diente es zu einer kolloidchemischen Untersuchung, über die an anderer Stelle berichtet wird. Es schien weiter lohnend, präparativ die Ergebnisse von Dewar und H. O. Jones¹⁾, die sich zuletzt eingehender mit dieser Verbindung befaßt hatten, nachzuprüfen und zu erweitern.

Wir konnten einmal ihre Angaben über das Nona- und Tetraeisen-carbonyl bestätigen²⁾. Setzt man das Pentacarbonyl — bekanntlich eine gelbe Flüssigkeit, die in Wasser nicht löslich ist, wohl aber in organischen Flüssigkeiten — rein oder in ätherischer Lösung dem Sonnenlicht aus, so entwickelt sich CO, und es scheidet sich ein schwach gelber, kristalliner Stoff von der Zusammensetzung Fe₂(CO)₉ aus. Die Verbindung kristallisiert in hexagonalen Blättchen oder auch gleichseitigen Dreiecken,

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London 76, A 558 [1905], 79, 66 [1907].

²⁾ Nur in einem Punkt waren unsere Erfahrungen mit denen von Dewar und Jones nicht im Einklang. Sie geben an, daß das Pentacarbonyl nur langsam mit Jod reagiert; wir fanden dagegen, daß das Carbonyl im Licht oder beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung lebhaft unter Gasentwicklung reagiert, wobei sich anscheinend Ferrojodid bildet.

deren Ecken abgeschnitten sind. Das Nonacarbonyl ist wie das Pentacarbonyl diamagnetisch³⁾; die Suszeptibilität des Nonacarbonyls beträgt $-0.37 \cdot 10^{-6}$, die des Pentacarbonyls $-0.51 \cdot 10^{-6}$.

Dewar und Jones fanden ferner, daß wenn man das Nonacarbonyl, in Äther oder Petroläther gelöst, erhitzt, die Lösung sich grün färbt und beim Abkühlen grüne Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ausfallen läßt. Die Gefrierpunkterniedrigung in benzolischer Lösung ist viel kleiner, als es dieser Formel entspricht, der Stoff ist also wohl polymerisiert. Das Tetracarbonyl zeigt folgende charakteristische Reaktion: In Pyridin gelöst, schlägt die zunächst tiefgrüne Farbe der Lösung in der Kälte in einigen Minuten, noch rascher beim Erwärmen, in rot um, und es scheiden sich aus der Lösung gelbliche Stäbchen aus. Auch diese Ergebnisse wurden bestätigt. Die Krystalle des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ sind tiefgrüne, fast schwarze quadratisch umgrenzte Tafeln. Sie zeigen einen starken Dichroismus, dünne Tafeln von grün nach farblos, dicke von schwarzgrün nach hellgrün. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ist gleichfalls diamagnetisch. Die Suszeptibilität beträgt $-1.3 \cdot 10^{-6}$. Die zum Versuch verwendete Stoffmenge war ziemlich klein, der Wert ist deshalb nicht ganz sicher.

Es stellte sich nun weiter heraus, daß das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ eine Verbindung ist, die unter mannigfachen Bedingungen auch aus dem Pentacarbonyl entstehen kann. Wir benutzten seine Farbe, das Aussehen der Krystalle unter dem Mikroskop und sein charakteristisches Verhalten in Pyridin als Kennzeichen für sein Auftreten. Die besten Ausbeuten wurden auf folgendem Wege erhalten: Man erhitzte das Pentacarbonyl längere Zeit mit einem gewissen Überschuß von konz. Natronlauge oder Ammoniak unter Ausschluß von Luft. Es geht völlig mit brauner Farbe in Lösung und kann nicht mehr durch organische Lösungsmittel, die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ lösen, ausgezogen werden; offenbar ist eine chemische Umsetzung vor sich gegangen. Man stumpft das Alkali durch einen Überschuß von festem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ab, überschichtet mit Äther und erwärmt durch Eintauchen in Wasser von 60–70°. Es geht ein tief rotgefärbter Stoff in den Äther über. Trocknet man die rote ätherische Lösung, immer unter Ausschluß von Sauerstoff, mit wasserfreiem CuSO_4 , so schlägt die rote Farbe nach wenigen Minuten in grün um, und es scheiden sich beim Verdunsten des Äthers reichlich die charakteristischen grünen Krystalle des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ aus.

Das Tetracarbonyl entsteht auch, wenn man einfach die eben beschriebene braune Lösung des Pentacarbonyls in Alkali der Luft aussetzt. Sie überzieht sich mit einer grünen, ölig glänzenden Haut. Diese löst man in Äther oder Petroläther, und es scheiden sich aus diesen Lösungen nach dem Verdampfen grüne Krystalle aus. Man kann eine größere Menge erhalten, wenn man die alkalische Lösung immer wieder mit einem kleinen Volumen des organischen Lösungsmittels an der Luft schüttelt. Übrigens bildet sich $\text{Fe}(\text{CO})_4$ auch, wenn man einfach Pentacarbonyl im Überschuß mit einer Lösung von Natronlauge oder Ammoniak schüttelt. Das Pentacarbonyl färbt sich dabei grün durch Bildung von Tetracarbonyl. Die Ausbeute ist aber schlecht, da sich unter diesen Bedingungen viel Eisenhydroxyd abscheidet.

³⁾ Nach Versuchen von Frl. Beckman. Die Suszeptibilität des Pentacarbonyls ist schon von Oxley, Proc. Cambr. Phil. Soc. 16, 102 [1911], gemessen worden; er fand einen Wert von $-0.4 \cdot 10^{-6}$.

Die nächste Aufgabe war, die Verbindungen zu isolieren, die in alkalischer Lösung vorhanden sind, und den Übergang von Pentacarbonyl in Tetracarbonyl aufzuklären. Es ist uns leider nicht gelungen, einen jener Stoffe analysenrein herzustellen, äußere Umstände hindern uns, dies schon in der allernächsten Zeit nachzuholen. Wir müssen uns daher begnügen, einige der auffallendsten Reaktionen zu beschreiben.

Vermengt man das Pentacarbonyl mit einem Überschuß einer konz. (12-molar.) Natronlauge (etwa 1 Mol. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf 10 Mol. NaOH) in einem Bombenrohr, das man luftleer pumpt, abschmilzt und mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so verschwindet das Carbonyl, und es scheidet sich ein weißer Niederschlag neben einer schwach gelben Lösung aus. Es entwickelt sich auch etwas Gas. Der Niederschlag enthält C, H, O und Na, nur wenig Fe, die Lösung die größte Menge des Eisens. Die gelbe Lösung wird beim Stehen dunkler, schließlich braun. Dunstet man sie im Vakuum ein, so erhält man keine Krystalle, sondern die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einer mehr oder minder amorphen Masse, in der sich nur wenige krystalline Teilchen von mikroskopischem Ausmaß befinden. Die konz. alkalische Lösung ist bei Ausschluß von Sauerstoff tagelang haltbar. Beim Verdünnen mit Wasser zersetzt sie sich unter Bildung von Fe_2O_3 , CO und H_2 . Sie ist ein starkes Reduktionsmittel, reduziert Ag^+ -Ion zu Ag, Hg^{++} -Ion zu Hg, Fe^{3+} Ion zu Fe^{2+} -Ion.

Eigenartig ist die Stufenfolge von Veränderungen, die man beim allmählichen Ausäuen der Lösung beobachtet. Wenn man die Säure einfach zusetzt, läuft man Gefahr, daß das Durchmischen nicht gleichmäßig genug ist, und daß an einer Stelle hohen Säuregehalts die Reaktion weiter fortschreitet als an anderen Stellen. Man setzt deshalb besser zunächst das feste Salz einer schwachen Base, etwa festes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hinzu. Die erste Veränderung, die man findet, ist eine Farbänderung von braun nach rot (etwa gleich der Farbe einer Permanganatlösung). Dieser Vorgang ist umkehrbar: Macht man die Lösung wieder stärker alkalisch, so nimmt sie wieder die ursprüngliche braune Farbe an. Während man aus der braunen Lösung mit organischen Flüssigkeiten nichts herausziehen können, vermag man jetzt aus der roten Lösung mit Äther eine (oder mehrere) rote Verbindungen auszuziehen. Ja, ist die alkalische Lösung hinreichend konzentriert an der komplexen Eisenverbindung, so erhält man beim Erwärmen mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ an der Oberfläche ein rotes Öl als zweite Phase. Auf Zusatz von Wasser vereinigt sie sich wiederum mit der übrig gebliebenen Flüssigkeit zu einer einzigen Phase. Das rote Öl ist sowohl in Wasser wie in Äther löslich. Daß eben offen gelassen wurde, ob es sich um eine oder mehrere Verbindungen handelt, hat folgenden Grund: Diese Versuche wurden mehrfach wiederholt, und da hatte die rote Verbindung nicht immer die gleichen Eigenschaften. Einmal erhielt man ein rotes Öl, ein anderes Mal erstarrte es bei 25° , ein drittes Mal bei 40° . Offenbar war der Stoff in dieser Form nicht einheitlich.

Diese rote Verbindung ist es, die sich, wie oben geschildert, in das Tetracarbonyl umwandeln läßt, wenn man die ätherische Lösung mit wasserfreiem CuSO_4 behandelt. Ebenso wie CuSO_4 wirkt CaCl_2 , nicht aber wasserfreies Na_2SO_4 auch bei tagelanger Einwirkung. Wird die ätherische Lösung im Vakuum (der Wasserstrahlpumpe) durch Erwärmen auf 100° eingedunstet, so gibt der Rückstand, in Äther gelöst, eine grüne Lösung. Führt man den gleichen Versuch, ohne zu erwärmen, aus, so bleibt die Flüssigkeit beim Wiederauflösen rot. Es gelingt nicht, durch Zusatz von Wasser die grüne Lösung des Tetracarbonyls wieder in die rote Lösung zurückzuverwandeln. Der rote Stoff ist ein starkes Reduktionsmittel. Im Augenblick, in dem er mit der Luft in Berührung kommt, entstehen Eisen-

oxyde. Er ist nur wenig haltbar. In evakuierten Röhren eingeschmolzen, war die Zersetzung in manchen Fällen so stark, daß die Röhren vielfach nach wenigen Stunden, infolge lebhafter Gasentwicklung platzten; in einigen Fällen hielten sie sich freilich einige Tage lang.

Man erhält die rote Verbindung auch, wenn man eine alkoholische Lösung von Pentacarbonyl mit alkoholischer Kalilauge erwärmt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Gallerte, in der nur wenige Tröpfchen des Carbonyls verteilt sind. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Äther, und die so erhaltene ätherische Lösung hat ganz die Eigenschaften der eben geschilderten roten Lösung. Zur Trockne eingedampft, gibt sie nadelförmige, dichroitische Krystalle. Auf diesem Wege dürfte man am ehesten analysenreine Stoffe erwarten. Aus den bisherigen analytischen Bestimmungen geht jedenfalls so viel hervor, daß die rote Verbindung außer Eisen und Kohlenoxyd die Elemente des Wassers enthält.

Wenn man die mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzte alkalische Lösung im Vakuum destilliert, so geht eine farblose wäßrige Flüssigkeit über, in der aber eine komplexe Eisenverbindung enthalten ist. Denn beim Zutritt von Luft entsteht wieder die grüne, ölig glänzende Haut des Tetracarbonyls.

Säuert man die alkalische Lösung des Pentacarbonyls stärker an, so scheidet sich ein milchig weißer Niederschlag ab, der sich nach wenigen Sekunden unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Das Gas enthält CO , CO_2 und H_2 und hat einen starken, charakteristischen, fauligen Geruch, der an den des Schwefelwasserstoffs erinnert oder an den Geschmack von eisenhaltigen Quellen. Diese Zersetzung beginnt, während die Lösung noch alkalisch ist.

Bei völliger Zersetzung mit noch mehr Säure entsteht Ferrohhydroxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff, letzterer ungefähr in solcher Menge, wie man ihn erwarten würde, wenn sich die im Carbonyl enthaltene Menge Eisen als metallisches Eisen löste. Man wird hieraus schließen, daß das Eisen in all diesen in der alkalischen Lösung vorhandenen Verbindungen in der gleichen Oxydationsstufe vorhanden ist wie im Pentacarbonyl.

Wie oben geschildert, wurde diese alkalische Lösung durch Erhitzen im Bombenrohr bereitet. Wenn man statt dessen Pentacarbonyl mit einem Überschuß von Alkalilauge unter dauerndem Abpumpen und kräftigem Rühren stundenlang erhitzt, so erhält man eine schokoladenbraune Lösung, die in allen wesentlichen Eigenschaften mit der zuerst geschilderten übereinstimmt. Die Abscheidung eines weißen festen Stoffes neben der gelben bzw. braunen Lösung beobachtet man hier nicht.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, daß man durch Einwirken von Alkali auf Eisenpentacarbonyl und durch Ansäuern der erhaltenen Lösung eine Reihe komplexer Eisenverbindungen bereiten kann.

Zusammenfassung:

1. Es wurden die Erfahrungen von Dewar und H. O. Jones an Nonac- und Tetraeisencarbonyl bestätigt und erweitert. 2. Das Eisentetracarbonyl wurde auf einigen neuen Wegen bereitet. 3. Hierzu diente die Lösung, die man durch Einwirkenlassen von starker Alkalilauge auf Eisenpentacarbonyl gewinnt. In dieser Lösung lassen sich verschiedene komplexe Eisenverbindungen nachweisen.