

41. W. N. Ipatiew, G. A. Rasuwajew und I. F. Bogdanow:
Einwirkung von Wasserstoff auf metallorganische Verbindungen
unter hohem Druck. I. Mitteil.: Einwirkung des Wasserstoffs auf
metallorganische Blei-Verbindungen vom Typus PbR_4 .

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Es liegt eine große Anzahl Arbeiten von W. N. Ipatiew und seinen Mitarbeitern¹⁾ über die Verdrängung der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze nach der Gleichung $\text{MeX} + \text{H} = \text{Me} + \text{HX}$ vor. Diese Reaktion geht aber nicht immer bis zu Ende; in den meisten Fällen wirken gleichzeitig Wasser und die freiwerdende Säure auf das verdrängte Metall ein: es entsteht ein Gleichgewichts-Zustand zwischen Metall, seinen Oxyden und der Säure. Als spezieller Fall findet sich z. B. in einer Arbeit von W. N. Ipatiew und W. Ipatiew jun.²⁾ eine Untersuchung über $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen: je nach dem Anfangsdruck wurden krystallinische basische Salze, Oxyde und metallisches Blei erhalten.

Zu weiterem Studium der Theorie des Metallverdrängungs-Prozesses ist es sehr interessant, die Einwirkung des Wasserstoffs auf metallorganische Verbindungen zu untersuchen, was in der vorliegenden Arbeit in bezug auf einige Bleiverbindungen durchgeführt wurde. Weitere Mitteilungen über Verbindungen anderer Metalle werden in Kürze folgen.

Von den Blei-Derivaten untersuchten wir die Tetraphenyl-, die Tetramethyl- und die Tetraäthyl-Verbindung, die schon früher von Grüttner und E. Krause³⁾ synthetisiert und am genauesten studiert worden waren. Die meisten Versuche wurden mit dem Tetraphenylblei ausgeführt, da diese Verbindung sehr beständig und leicht darzustellen ist.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf obige Verbindungen unter hohem Druck und bei hoher Temperatur findet Verdrängung von Blei und Bildung der Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung $\text{PbR}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pb} + 4\text{R.H}$ statt. Die Reaktion ist in diesem Fall nicht umkehrbar, und unter gewissen Bedingungen, die für jede Verbindung verschieden sind, geht die Metallverdrängung zu Ende. Die Temperatur, der Anfangsdruck des Wasserstoffs und die Dauer des Versuchs sind auf die Menge des verdrängten Metalls von großem Einfluß. Die Untersuchung dieser Einflüsse wurde hauptsächlich am Tetraphenylblei unter Einhaltung konstanter Versuchs-Bedingungen durchgeführt: die Konzentration der Verbindung war 0.001 Mol. in 25 ccm Lösungsmittel, der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug 60 Atm. und die Versuchs-Dauer 24 Stdn.

Unter diesen Bedingungen beginnt die Abscheidung des Metalls aus dem Tetraphenylblei in benzolischer Lösung ungefähr bei 150°; bei 250° erreicht die Menge des verdrängten Metalls 100%, wobei die Hauptreaktion in den Temperatur-Grenzen 175–225° stattfindet. Unter den gleichen Bedingungen scheidet das Tetraäthylblei das Metall schon bei viel niedrigerer Temperatur ab: bei 100° beträgt die Menge des verdrängten Metalls bereits ca. 15%. Die volle Zersetzung wird bei 225° erreicht. Das Tetramethylblei beginnt oberhalb 125° sich zu zersetzen, die volle Zersetzung findet ungefähr bei 250° statt.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 769 [1909], **43**, 946 [1911], **44**, 1712 [1912], **46**, 172 [1914]; B. **56**, 1663 [1923], **59**, 1412 [1926], **60**, 1982 [1927], **61**, 624 [1928], **62**, 386 [1929].

²⁾ B. **61**, 624 [1928].

³⁾ B. **49**, 1125, 1415 [1916] u. a.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 1 eingetragen, in welcher für Tetraphenyl- und Tetraäthyl-blei die Menge des verdrängten Metalls in Prozenten angegeben ist; für Tetramethyl-blei entstammen die Resultate nicht einer direkten Bestimmung des verdrängten Metalls, sondern sie wurden aus der Menge der nicht in Reaktion getretenen Verbindung festgestellt.

Tabelle 1.

Einfluß der Temperatur auf die Metallverdrängung.

Temperatur	Prozente des ausgeschiedenen Bleis aus		
	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$
100°	—	15.09	—
125°	—	18.10	—
150°	3.4	28.2	8.5
175°	7.3	50.4	55.5
200°	55.7	85.6	89.0
225°	92.2	99.0	94.6
250°	99.6	—	ca. 100

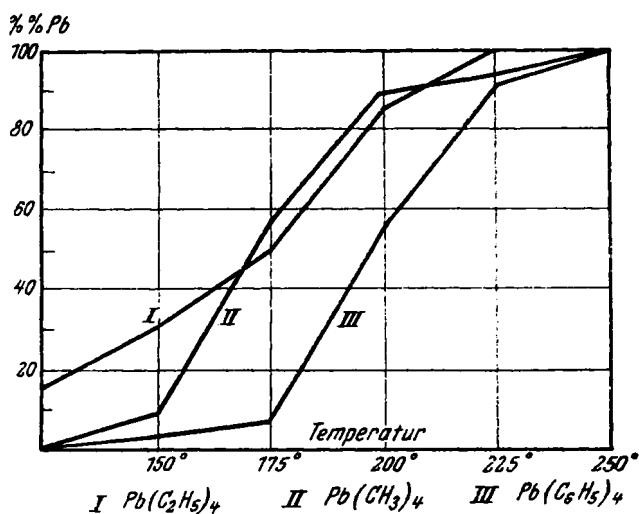


Fig 1.

Einfluß der Temperatur auf die Metallverdrängung.

Vergleicht man die Resultate der Metallverdrängung aus den genannten Verbindungen, so kann man schließen, daß die Tetramethyl- und Tetraäthyl-Derivate sich ziemlich ähnlich verhalten, die Abspaltung der Radikale verläuft hier verhältnismäßig leicht. Tetraphenyl-blei ist widerstandsfähiger. Reiht man diese Verbindungen aneinander nach steigender Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Wasserstoff, so erhält man die Reihe: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Diese Resultate weichen etwas von den Feststellungen von Grüttner und Krause über die relative Bindungs-Festigkeit

zwischen Metall und Radikalen ab: Als diese verschiedene Radikale enthaltende Bleiverbindungen der Einwirkung von Halogenen aussetzten, fanden sie⁴⁾, daß in der Fettreihe bei der Einwirkung von Brom als erste die Gruppe mit dem kleinsten Gewicht abgespalten wird, d. h. daß die Beständigkeit der Bindung zwischen Metall und Radikal mit dem Molekulargewicht zunimmt. In der aromatischen Reihe dagegen⁵⁾ werden die schwereren Gruppen zuerst abgespalten, wobei die fetten Gruppen im allgemeinen fester gebunden sind als die aromatischen; die stärkste Bindung besitzt die Cyclohexyl-Gruppe.

Um uns davon zu überzeugen, daß die Blei-Ausscheidung dem Einfluß des Wasserstoffs und nicht dem pyrogenetischen Zerfall der Ausgangssubstanz zuzuschreiben ist, haben wir die Ausgangssubstanzen zur Kontrolle ihrer Beständigkeit unter den oben angeführten Bedingungen, aber ohne Wasserstoff, auf 200° erhitzt. Hierbei stellte sich heraus, daß Tetraphenyl- und Tetramethyl-blei ganz unverändert blieben. Das Tetraäthyl-blei erlitt eine partielle Zersetzung unter Bildung eines weißen Niederschlages, der 11% Blei (bezogen auf die Einwaage) enthielt. Bei Gegenwart von Wasserstoff scheiden sich ungefähr 86% vom metallischen Blei ab, ohne Wasserstoff fand zu 11% eine Zersetzung statt, aber ohne Ausscheidung auch nur von Spuren Metall. Das entspricht vollkommen der Angabe von Grüttner und Krause⁶⁾, daß die Alkyl-Derivate des Bleis im Sonnenlicht sich unter Bildung eines weißen oder braunen Niederschlags zersetzen; eine Ausscheidung von Blei haben sie aber niemals beobachtet.

Die Rolle des Druckes wurde am Tetraphenyl-blei unter den angegebenen Standard-Bedingungen untersucht. Zu Beginn, bei geringen Drucken, steigert eine Druck-Erhöhung die Menge des verdrängten Metalls ziemlich stark; bei großen Drucken ist die Steigerung bereits schwach. Das stimmt vollkommen überein mit den in den oben zitierten Arbeiten gemachten Beobachtungen über die Rolle des Druckes bei wäßrigen Metallsalz-Lösungen. Die erhaltenen Resultate werden von der Kurve in Fig. 2 dargestellt.

Der Einfluß der Dauer des Versuches wurde gleichfalls am Tetraphenyl-blei untersucht (s. Fig. 3).

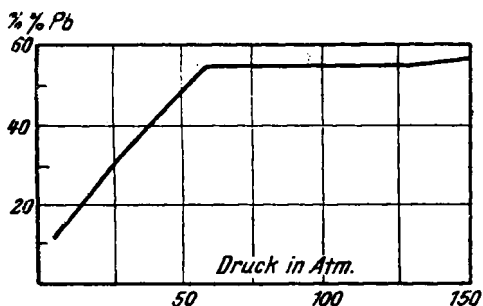


Fig. 2.

Abhängigkeit der Bleiverdrängung aus $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ vom Druck bei 200°

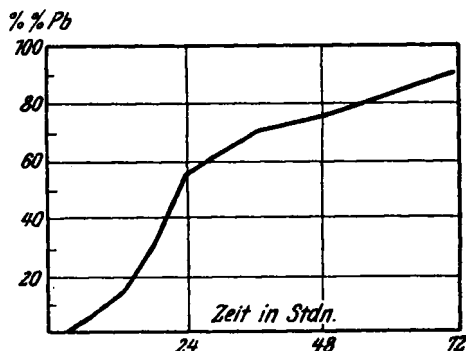


Fig. 3.

Einfluß der Dauer des Versuches auf die Bleiverdrängung aus $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

⁴⁾ B. 50, 202 [1917].

⁵⁾ B. 58, 427 [1925].

⁶⁾ B. 49, 1126 [1916].

Aus dieser Kurve ist ersichtlich, daß die größte Menge des verdrängten Bleis in den ersten 24 Stdn. ausfällt. Im weiteren Verlauf kommt der Einfluß der Zeit nicht mehr so intensiv zum Ausdruck.

Bei einem Vergleich des 72-stdg. Erhitzens mit dem unter 150 Atm. Druck ausgeführten Versuch kann man schließen, daß zum energischen Verdrängen des Metalls der kombinierte Einfluß aller Faktoren notwendig ist. Die Verstärkung nur eines Faktors steigert die Intensität der Verdrängung nur unwesentlich.

Die Lösungsmittel bleiben ohne wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Untersucht wurden Benzol, Aceton, Alkohol und zum Teil Ligroin. Die gelöste Substanz war Tetraphenylblei (s. Fig. 4).

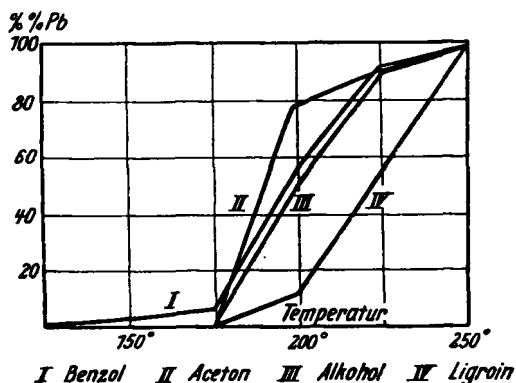


Fig. 4

Einfluß der Lösungsmittel auf die Bleiverdrängung aus $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

hierbei völlig unverändert, das zweite erlitt eine hydrolytische Spaltung unter Bildung eines weißen, krystallinischen Niederschlags. Zerfallen waren 70%. Diese Zersetzung hängt selbstverständlich nicht vom Wasserstoff ab, sondern sie erklärt sich durch die geringe Beständigkeit der Substanz.

Beschreibung der Versuche.

Tetraphenylblei.

Die Synthese dieser Verbindung wurde nach Pfeiffer und Truskier⁷⁾ durch Einwirkung von Bleichlorid auf Phenyl-magnesiumbromid in ätherischer Lösung ausgeführt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol wurden weiße Nadeln des Tetraphenylbleis mit dem Schmp. 224–226° erhalten, was mit der Angabe der genannten Autoren in voller Übereinstimmung steht.

0.5154 g Sbst.: 0.2997 g PbSO_4 (nach Polis⁸⁾ durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Kaliumpermanganat).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Pb}$. Ber. Pb 40.21. Gef. Pb 39.74.

Die Versuche mit Wasserstoff unter Druck wurden folgendermaßen angestellt: In ein Glasrohr von 1.5 cm Durchmesser und ungefähr 50 cm Länge wurden 0.5154 g, d. h. 0.001 Mol, der Substanz und dann 25 ccm

⁷⁾ B. 37, 1126 [1904].

⁸⁾ B. 20, 717 [1887].

Lösungsmittel eingefüllt.; das Rohr wurde oben mit einer Glaskappe geschlossen und in einen 5 ccm Lösungsmittel enthaltenden Ipatiewschen Hochdruck-Apparat eingesetzt. Darauf wurde der Apparat mit Wasserstoff vollgepumpt und in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Nach der Reaktion wurde das Rohr mit heißem Benzol zur Entfernung des unzersetzt gebliebenen Tetraphenyl-bleis gewaschen. Die benzolische Lösung des letzteren wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und im Rückstand nach der bereits erwähnten Methode von Polis der Bleigehalt bestimmt.

Das verdrängte, meist als Spiegel auf den Rohrwandungen niederschlagene Blei wurde in verd. Salpetersäure gelöst und wie üblich als PbSO_4 bestimmt.

Zur Untersuchung der verschiedenen Faktoren wurden Standard-Reaktionsbedingungen festgestellt: Konzentration 0.001 Mol. in 25 ccm Benzol, Anfangsdruck des Wasserstoffs 60 Atm., Versuchs-Dauer 24 Stdn., Temperatur 200°. Unter diesen Bedingungen kommt die Substanz zu 55% zum Zerfall; durch Veränderungen der einen oder der anderen Bedingung kann ihr Einfluß nach der einen oder der anderen Richtung gut beobachtet werden.

a) Einfluß der Temperatur: Der Einfluß der Temperatur auf die Menge des verdrängten Metalls wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2, wobei in Benzol-Lösung eine doppelte Bestimmung ausgeführt wurde, nämlich sowohl die des verdrängten Metalls als auch die der unzersetzt gebliebenen Substanz.

Tabelle 2.

Verdrängung des Bleis aus $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel.

Temperatur	Benzol		Aceton	Alkohol	Ligroin
	Verdrängt	Unzersetzt	verdrängtes Blei		
125°	—	98.0	—	—	—
150°	3.4	—	—	—	—
175°	7.3	89.8	—	—	—
200°	55.3	41.8	78.9	ca. 50.0	11.1
225°	92.2	—	91.9	90.9	—
250°	99.6	Spuren	97.1	100.1	100

b) Einfluß des Druckes: Der Einfluß des Druckes wurde an Lösungen von 0.001 Mol. in 25 ccm Benzol studiert. Untersucht wurden die Drucke von 5—150 Atm. Die Versuchs-Ergebnisse finden sich in Tabelle 3. Die Temperatur betrug 200°, die Versuchs-Dauer 24 Stdn.

Tabelle 3.

Anfangsdruck des Wasserstoffs	Verdrängtes Blei	Unzersetzt gebliebenes $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
5 Atm.	11.6 %	85.2 %
15 „	19.5 %	80.4 %
25 „	28.6 %	67.7 %
60 „	55.3 %	41.8 %
100 „	55.7 %	41.5 %
125 „	55.7 %	42.6 %
150 „	ungefähr 60 %	—

c) Einfluß der Versuchs-Dauer: Der Einfluß der Versuchs-Dauer wurde in Benzol unter denselben Standard-Bedingungen untersucht. Das Ergebnis der Untersuchung findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Versuchs- dauer	Verdrängtes Blei	Unzersetzt ge- bliebenes $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
3 Stdn.	—	—
6 ..	5.2 %	93.4 %
12 ..	13.9 %	83.6 %
18 ..	30.1 %	67.1 %
24 ..	55.3 %	41.8 %
36 ..	70.6 %	24.4 %
48 ..	76.8 %	20.5 %
72 ..	92.4 %	5.6 %

Zur Klärung der Frage, wie der Zerfall des Tetraphenyl-bleis verläuft, wurde eine Einwage desselben von 5.154 g verwendet. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug 60 Atm., die Versuchs-Dauer 24 Stdn., die Temperatur 250°. Vom Lösungsmittel wurden 40 ccm gebraucht. Um feststellen zu können, ob das Lösungsmittel das Zerfalls-Schema beeinflußt, wurden auch Versuche in absolutem Alkohol und in Ligroin unternommen.

1. Versuch mit Alkohol: Nach der Reaktion wurde der Alkohol abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb in geringer Menge eine hochsiedende Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte; 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte ein nicht ganz reines, bei 66–69° schmelzendes Produkt. Dieser Schmelzpunkt weicht nur wenig von dem des Diphenyls ab. Die Menge des Produktes war zu gering, als daß es analysiert werden konnte.

Das im Alkohol gelöste Benzol wurde durch Wasser abgeschieden und durch Nitrierung in Nitro-benzol übergeführt; letzteres wurde destilliert und gab etwa 1 g. Im ganzen wurden aus der alkohol. Lösung 2.1 g Benzol, d. s. 67% der theoretischen Menge, abgeschieden. Das Blei hatte sich als Folie abgesetzt; seine Menge erreichte fast 100%.

2. Versuch mit Ligroin: Rohes Ligroin wurde zur Befreiung von beigemengten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Nitriergemisch behandelt und auf dem Wasserbade destilliert, dann noch einmal mit Nitriergemisch behandelt und der bei einer neuen Destillation zwischen 60° und 80° übergehende Anteil zum Versuch verwendet.

Nach dem ersten, unter den gleichen Bedingungen wie mit Alkohol ausgeführten Versuch wurde das Ligroin, um es an Benzol anzureichern, als Lösungsmittel zu einem zweiten Versuch verwendet. Das Benzol-Ligroin-Gemisch lieferte nach Behandeln mit Nitriergemisch Nitro-benzol, von dem 3.34 g abdestilliert werden konnten. Das Blei setzte sich in Pulverform ab, im ersten Versuch 83%, im zweiten 90%. Im Rückstand der Ligroin-Lösung war wiederum eine gewisse Menge Diphenyl enthalten.

II. Tetramethyl-blei.

Diese Verbindung wurde nach Grüttner und Krause^{*)} durch Einwirkung von Bleichlorid auf Methyl-magnesiumjodid dargestellt. Die er-

^{*)} B. 49, 1420 [1916].

haltene ölige Flüssigkeit wurde 2-mal destilliert; zum Versuch wurde die bei 109–111° siedende Fraktion verwendet. Die Analyse der Verbindung erfolgte nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Krause¹⁰⁾. Die Lösung der Substanz in Benzol wurde in der Kälte mit einer 10-proz. benzolischen Brom-Lösung behandelt. Das Ganze wurde dann auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand einige Minuten mit absol. Alkohol gekocht, nach dem Erkalten durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und als PbBr_2 gewogen.

Die allgemeine Methodik des Arbeitens mit diesem Produkt war die gleiche wie beim Tetraphenyl-blei. Als Lösungsmittel diente Benzol. Die angewandte Konzentration war 0.001 Mol. in 25 ccm Benzol. In Anbetracht ihrer Giftigkeit wurde die Substanz für die Versuche nicht abgewogen, sondern mit Hilfe einer genauen Pipette abgemessen: es wurden 0.14 ccm entnommen, was bei der Dichte der Substanz (1.9951) gerade 0.001 Mol. entspricht. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wurde auf dem oben erwähnten Wege kontrolliert.

0.15 ccm abpipettierte Flüssigkeit: 0.4102 g PbBr_2 .

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Pb}$. Ber. Pb 77.52. Gef. Pb 77.36.

Die Bestimmung war in diesem Falle erschwert infolge der großen Flüchtigkeit des Tetramethyl-bleis, was auch von Krause¹¹⁾ konstatiert worden ist. Das gesamte verdrängte Blei konnte hier nicht bestimmt werden, da die Verbindung zum Teil in gasförmigen Zustand überging und sich an den Wandungen der Bombe zersetzte, wo das verdrängte Blei nicht mehr gewonnen werden konnte. Deshalb wurde die Menge der unzersetzt gebliebenen Substanz bestimmt, zu welchem Zweck der Wasserstoff aus der Bombe durch eine benzolische Brom-Lösung geleitet, die Bombe und das Rohr mit Benzol ausgespült, und aus der Lösung durch Einwirkung von PbBr_2 abgeschieden wurde.

Die Tabelle 5 zeigt die Abhängigkeit der Zersetzung des Tetramethyl-bleis von der Temperatur. Sie gibt die Menge der unzersetzt gebliebenen Verbindung und auch die maximale, bei mehrmaliger Wiederholung eines Versuches erhaltene Menge des verdrängten Bleis. Die Versuchs-Bedingungen blieben die gleichen, wie früher.

Tabelle 5.

Temperatur	Menge d. unzersetzt geblieben. Substanz	Maximale Menge d. verdrängt. Bleis
150°	91.5	Spuren
175°	44.4	9.4
200°	11.0	42.0
225°	5.4	75.2
250°	Spuren	94.1

Wie ersichtlich, ist die Flüchtigkeit des Tetramethyl-bleis bei niedrigen Temperaturen sehr groß, bei höheren Temperaturen nimmt die Differenz zwischen dem verdrängten Metall und der unzersetzt gebliebenen Verbindung ab.

¹⁰⁾ loc. cit., S. 1130.

¹¹⁾ loc. cit., S. 1128.

Bei der Klärung des Zerfallsprozesses wurde für den Versuch 1 ccm bzw. 0.0075 Mol. der Substanz genommen. Der Versuch dauerte 48 Stdn. bei 250°. Der Druck betrug 25 Atm. Nach dem Versuch wurde eine Gasanalyse gemacht. Es wurden 6.7% Methan gefunden; bei einer Gesamtgasmenge von 7.5 l sind dies 557 ccm bzw. 0.025 Mol. Methan; die Theorie verlangt 0.030.

III. Tetraäthyl-blei.

Auch diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Grüttner und Krause¹²⁾ durch Einwirkung von Bleichlorid auf Äthyl-magnesium-bromid dargestellt. Die erhaltene ölige Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck destilliert, dann 3 Wochen stehen gelassen, wobei sich in geringer Menge ein weißer Niederschlag absetzte. Vor der weiteren Verwendung wurde das Produkt noch einmal unter vermindertem Druck destilliert, der Hauptteil ging unter 18 mm zwischen 88° und 90° über.

Die Bedingungen des Druck-Versuches waren die gleichen wie beim Tetraphenyl-blei, jedoch wurde auch hier in Anbetracht der großen Giftigkeit der Verbindung von einer Einwage abgesehen und statt ihrer ein bestimmtes Flüssigkeits-Volumen durch eine Pipette abgemessen; es betrug in diesem Falle 0.2 ccm, was bei der Dichte 1.6591 0.001 Mol. entspricht.

Zur Kontrolle wurde nach der obengenannten Methode, durch Einwirkung von Brom in Benzol Lösung, eine Analyse gemacht:

1) 0.20 ccm abpipettiertes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: 0.3743 g PbBr_2 . Gef. Pb 98.77 % des berechneten Gehalts.

2) Einwage von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: 0.2566 g; erhalten 0.2361 g PbSO_4 , d. s. 98.09 % der berechneten Menge.

Die Analysen des verdrängten Metalls und der unzersetzt gebliebenen Verbindung sprechen für die Nichtflüchtigkeit der letzteren, wie auch beim Tetraphenyl-blei.

Für diese Verbindung wurde die unter den erwähnten Standard-Bedingungen bestehende Temperatur-Abhängigkeit untersucht. Die Ergebnisse siehe in Tabelle 6.

Tabelle 6.

Temperatur	Menge des verdrängten Bleis	Menge d. unzersetzt geblieb. Verbindung
100°	15.1 %	---
125°	18.1 %	---
150°	28.2 %	---
175°	50.4 %	---
200°	85.6 %	14.0 %
225°	99.0 %	Spuren

Leningrad, 20. Mai 1929.

¹²⁾ loc. cit., S. 1420.