

4 4 2 3

Beitrag über Eisenkarbonhydratstoff.

Bericht des Herrn Dr. REIBEL

vom 9. September 1941

M. Reibel

Bitte zurück an
Büro Hauptlaboratorium

"Über Eisencarbonylwasserstoff".

Inhalt:

- I. Darstellung und Bildungsweisen.
- II. Physikalische Eigenschaften.
- III. Chemisches Verhalten, Schwermetallderivate.
- IV. Literatur.

I. Darstellung und Bildungsweisen.

1.) Nach der Basenreaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Zur Darstellung in grösseren Mengen lässt man am besten auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Zimmertemperatur unter Schütteln konz. Lauge (NaOH) längere Zeit (20 - 24 Stdn.) einwirken. Luft-sauerstoff ist auszuschliessen. Beim Ansäuern mit konz. Phosphorsäure der so erhaltenen alkalischen Lösung wird Carbonylwasserstoff frei, unterliegt aber zugleich zum grossen Teil Selbstzersetzung unter Bildung von Tri- und Tetracarbonyl neben H_2 , CO und auch CO_2 . Aus der Lösung kann durch fraktionierte Hochvakuumdestillation bei tiefen Temperaturen (F.P. -70°) der Eisencarbonylwasserstoff rein gewonnen werden. Zu beachten ist besonders die grosse Sauerstoffempfindlichkeit und die enorme Selbstzer- setzung der Substanz.

(Experimentelles: Lit. Angabe 7, S. 155).

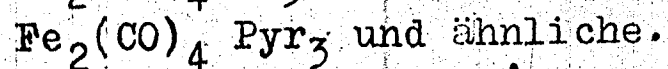
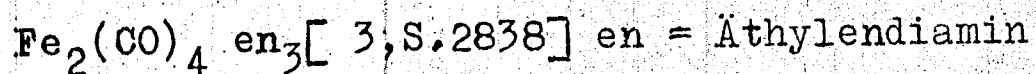
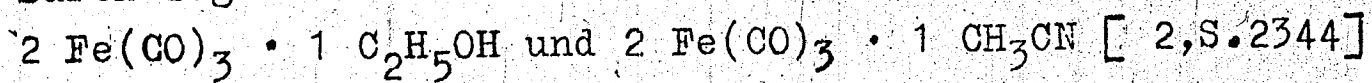
Anstelle von NaOH wird zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ auch noch verwendet:

$\text{Ba}(\text{OH})_2$	[5, S. 146]
NH_3	[10, S. 95]
Äthylendiamin	[3, S. 2833]
NaOC_2H_5	[8, S. 314]

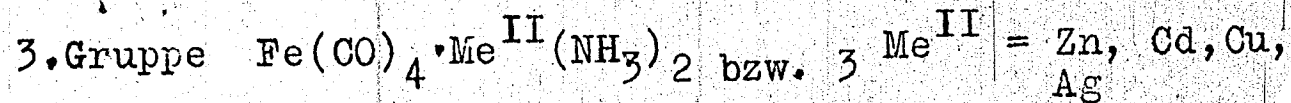
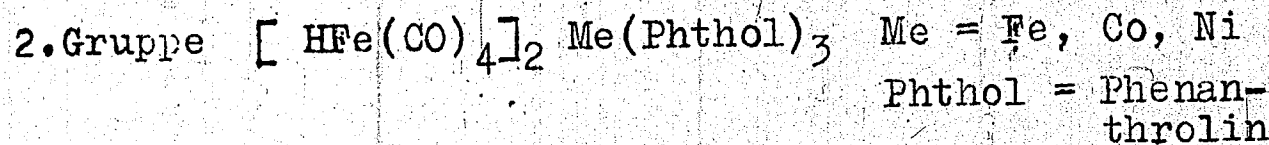
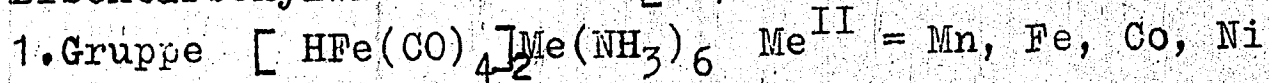
Auch $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ gibt mit Lauge $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$.

2.) Durch Säurezersetzung der substituierten CO-ärmeren Eisen-carbonyle.

a) Durch Zugabe von Säuren zu



b) durch Säurezersetzung von Schwermetallderivaten des Eisencarbonylwasserstoffs [9, S. 242 und 10, S. 83]



und $\text{Fe(CO)}_4\text{Cd}$ anstelle von NH_3 auch
Pyr oder Phthol

II. Physikalische Eigenschaften [7, S. 146 u.f.].

F.P. = -70° ; von -70° bis -10° ist $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ eine klare leicht bewegliche Flüssigkeit. Ab -10° zunächst schwache Rot- bzw. Gelbfärbung infolge thermischer Selbstzersetzung und Bildung von gelbrotem Fe-Tricarbonyl.

Löslichkeit.

Das freie Hydrid ist gut löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther, lässt sich jedoch mit diesen Mitteln aus der alkalischen Reaktionslösung nicht ausziehen. Dagegen geht es glatt und bei -40° quantitativ in Pyridin, selbst bei Verwendung konzentrierter alkalischer Reaktionslösungen, mit denen Pyridin sich nicht mischt. Es bildet sich mit überschüssigem Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbrote Lösung, die sich im Vakuum ohne nennenswerte Zersetzung und Gasentwicklung destillieren lässt.

Dampfdruck.

Bei -20° 6,96 mm, -15° 8,83 mm, -10° 11,07 mm. Der Dampfdruck des flüssigen $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ wird innerhalb -50° und -10° gut durch die Formel ausgedrückt

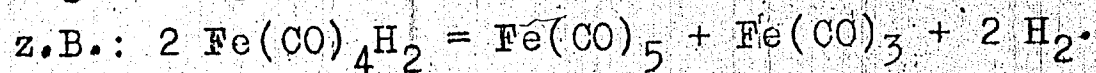
$$\lg p = 6,122 - \frac{1337}{T}$$

Verdampfungswärme.

Mittelwert nach CLAUSIUS-CLAPEYREN berechnet 6,11 kcal/g Mol.

III. 1. Chemisches Verhalten.

1.) Die hervorstechendste Eigenschaft des freien Eisencarbonyl-
wasserstoffs ist seine enorme Selbstzersetzlichkeit. Sie
beruht im wesentlichen auf der Entbindung von Wasserstoff
neben gleichzeitiger CO-Disproportionierung, wobei Eisen-
tricarbonyl und Pentacarbonyl entsteht, mitunter auch in
geringen Mengen Tetracarbonyl:



Gegen Alkalien:

Die alkalische Lösung von $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ ist bei Ausschluss
von Oxydationsmitteln selbst in der Wärme sehr beständig.
Das Reaktionsgemisch Fe(CO)_5 -Lauge spielt infolge der Reduk-
tionswirkung des $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ die Rolle eines Küpenreagens;
z.B. wird Chinon zu Hydrochinon, Indigo zu Indigweiss,
Methylenblau zu Leukomethylenblau (bei der Titration des
Wasserstoffs in $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$) hydriert.

Gegen Säuren:

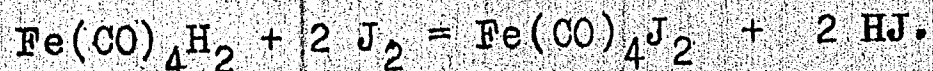
$\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ ist gegen Säuren sehr empfindlich, es tritt
stürmische Selbstzersetzung ein. Gegen absolut trockenes
Chlor- und Jodwasserstoffgas (bei -30°) ist das Hydrid je-
doch völlig indifferent; erst Spuren von Feuchtigkeit be-
wirken sofort Zersetzung.

Gegen O_2 .

An der Luft entzündet sich $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ von selbst mit ex-
plosionsartiger Heftigkeit. Starke Oxydationsmittel wie
 H_2O_2 , KMnO_4 zersetzen $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ vollständig und es ent-
steht Fe(OH)_3 , CO_2 neben CO und H_2O . In alkalischer Lö-
sung bewirkt Braunstein Dehydrierung unter Bildung von
 $[\text{Fe(CO)}_4]_3$.

Gegen Halogene.

Bei -80° in ätherischer Lösung bildet sich mit Jod Eisen-tetracarbonyljodid etwa nach der Gleichung



Wirkt J_2 in geringerer Menge ein, dann entsteht anstelle von HJ reichlich H_2 . Brom wirkt schon mit grosser Heftigkeit auf Fe-Carbonylwasserstoff.

Gegen Pyridin.

Mit Pyridin und reinem freiem Hydrid entstehen schöne gelbe Kristalle, denen die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot (\text{Pyr})_x$ zukommen muss. Im Überschuss von Pyridin verhältnismässig stabile gelbrote Lösung [7, S. 153].

Gegen o-Phenanthrolin.

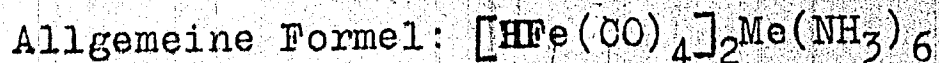
o-Phenanthrolin fällt aus der alkalisch-wässrigen Lösung das Hydrid als feinkristalline, orangerote Substanz der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot 2$ o-Phenanthrolin. Diese Verbindung ist bei 50° noch beständig, löst sich in Methanol ohne Zersetzung. Säure setzt $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ in Freiheit [7, S. 154].

III. 2. Schwermetallderivate [9, S. 242; 10, S. 83].

Sie entstehen ganz allgemein aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und der betreffenden Metallaminsalzlösung, oder man versetzt am besten die wässrige Metallaminsalzlösung mit der vorher dargestellten ammoniakalischen Lösung des Fe-carbonylwasserstoffs (aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und konz. NH_3).

Man kann 3 Gruppen unterscheiden:

a) Verbindungen mit Hexaminkationen zweiwertiger Metalle.



Die Verbindungen zersetzen sich an der Luft unter Abgabe von NH_3 und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, die Eisenverbindung ist höchst pyrophor. Unter Luftabschluss sind die Substanzen wesentlich beständiger.

Organische Mittel, wie Methanol oder andere Alkohole, auch Aceton, wirken selbst bei Ausschluss des Luftsauerstoffs zersetzend. Pyridin substituiert mehr oder weniger CO und NH_3 und bewirkt weiterhin auch Zerfall.

Mit Säuren entwickelt sich lebhaft Carbonylwasserstoff.

b) Verbindungen mit Schwermetallkationen und organischen Amin-komponenten.

Mit Äthylendiamin und Pyridin als Komponenten entstehen keine fassbaren einheitlichen Substanzen.

Mit o-Phenanthrolin entstehen die Verbindungen $[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$ $[\text{Me}(\text{Phthol})_3]$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.

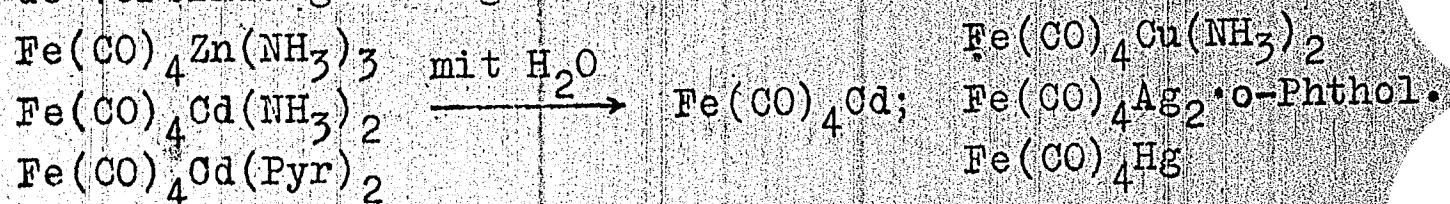
Diese Verbindungen sind trocken luftbeständig, und kristallisieren in tiefroten Kristallen.

Sie sind ausgezeichnet durch gute Löslichkeit in Methanol oder Aceton, aus dem sie gut umkristallisiert werden können.

Säurezusatz bewirkt Entwicklung von Eisencarbonylwasserstoff.

c) Gemischte Metallcarbonyle.

Aus der Reaktion der ammoniakalischen Lösungen von Eisencarbonylwasserstoff mit Zn- oder Cd-Salzen wurden folgende Verbindungen dargestellt:



An der Luft oxydieren sich diese Verbindungen mehr oder weniger rasch, am beständigsten sind die Verbindungen mit o-Phthol oder Pyr.

Mit Säuren entwickelt sich allgemein $\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{H}_2$. Eine gewisse Sonderstellung nimmt die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{Hg}$ [1, S. 431] ein. Sie entsteht aus 1 Mol HgSO_4 in 10% H_2SO_4 und 1 Mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 85% Ausbeute. Hydrophobe, gelbe kleine Kristalle; Zersetzung beginnt erst oberhalb 150° ; gegen verdünnte

Säuren, die nicht oxydieren, beständig. Mit Halogen entstehen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$.

IV. Literatur.

- 1.) HOOK H. und STUHLMANN H. "Über die Einwirkung von Hg-Salzen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ".
1. Mitt. B. 61 (1928), 2097.
2. " B. 62 (1929), 431.
- 2.) HIEBER W. und VETTER H. "Zur Kenntnis des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ".
B. 64 (1931) 2340.
- 3.) HIEBER W. und LEUTERT F. "Athyldiaminsubstituierte Fe-Carbonyle und eine neue Bildungsweise von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".
B. 64 (1931) 2832.
- 4.) HIEBER W. und LEUTERT F. "Zur Kenntnis des koordinativ gebundenen CO. Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".
Naturw. 19 (1931), 360.
- 5.) HIEBER W. und LEUTERT F. "Basenreaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".
Z. anorg. und allg. Chem. 204 (1932) 145.
- 6.) HIEBER W., VETTER H. und KAUFMANN H. "Mechanismus der Zersetzungsreaktionen des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ und Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ".
Z. anorg. und allg. Chem. 204 (1932) 165.
- 7.) HIEBER W. und VETTER H. "Über Eisencarbonylwasserstoff".
Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933) 145.
- 8.) FEIGL F. und P. KRUMHOLZ "Über die Einwirkung von Alkali-alkoholate auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ".
Montashefte 59 (1932) 314.
- 9.) FEIGL F. und KRUMHOLZ P. "Über Salze des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".
Z. anorg. und allg. Chem. 215 (1933) 242.
- 10.) HIEBER W. und FACK E. "Schwermetallerivate der Metallcarbonylwasserstoffe".
Z. anorg. und allg. Chem. 236 (1938) 83.

Reinold

HA