

Der gegenwärtige Stand der Chemie der Metallcarbonyle*

Von Prof. Dr. W. HIEBER, Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

Inhalt: I. Vorbemerkungen zur Entdeckungsgeschichte; direkte Synthese von Metallcarbonylen. — II. Neue Bildungsweisen von Metallcarbonylen in flüssigem System: A. Bildung reiner Carbonyle; B. Entstehung von Metallcarbonylwasserstoffen. — III. Neue Hochdrucksynthesen von Metallcarbonylen aus Verbindungen: A. Allgemeine; B. Mechanismus der Hochdruck-Carbonylsynthesen aus Metallverbindungen am Beispiel des Kobaltcarbonyls; C. Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonylwasserstoff. — IV. Gemischte Metallcarbonyle: A. Schwermetallderivate des Kobaltcarbonylwasserstoffs durch Hochdrucksynthesen; B. Bildung gemischter Carbonyle auf flüssigem Weg; C. Konstitution. — V. Allgemeine Valenz- und Strukturfragen. — VI. Die Metallcarbonyle im Periodischen System: A. Neue Carbonyle der Edelmetalle; B. Kohlenoxydverbindungen des Rheniums; C. Schluß: Das System der Metallcarbonyle.

I. Vorbemerkungen zur Entdeckungsgeschichte; direkte Synthese von Metallcarbonylen.

Die klassische Darstellungsweise der Metallcarbonyle beruht auf der direkten Einwirkung von Kohlenoxyd auf Metall. So entdeckte im Jahre 1888 C. Langer¹⁾ im Untersuchungslaboratorium des Soda-Großindustriellen L. Mond das Nickelcarbonyl, als er versuchte, technischen Wasserstoff vom Kohlenoxyd durch Überleiten über Nickel zu befreien. Im Jahre 1891 veröffentlichten M. Berthelot in Paris, 14 Tage später L. Mond und F. Quincke Versuche über die Entstehung von Eisencarbonyl aus Eisen und Kohlenoxyd; es zeigte sich, daß zu seiner Bildung höhere Kohlenoxyddrucke und höhere Temperatur notwendig sind. Reindarstellung und Analyse führten zur Formel $\text{Fe}(\text{CO})_5$, weitere Untersuchungen ergaben bald die Existenz der höhermolekularen Verbindungen, des Ennea- und Tetracarbonyls $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$. Die Versuche zur Darstellung von Kohlenoxydverbindungen noch anderer Metalle, die von L. Mond, C. Langer u. F. Quincke angesichts der sofort erkannten technischen Bedeutung²⁾ dieser Reaktionen nach der Entdeckung des Ni- und Fe-Carbonyls mit großer Initiative unternommen wurden, gestalteten sich erheblich schwieriger. Erst 1908 gelang es nach vielen Mißserfolgen, Kobalttetracarbonyl durch Hochdrucksynthese — 30–250 at bei 150–220° — aus feinverteiltem Metall zu gewinnen; die Verbindung ist dimer entsprechend $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und geht bereits bei 52° in das tetramere Tricarbonyl $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ über, das seinerseits schon bei ~60° zerfällt. Schließlich wurden in neuester Zeit die Hexacarbonyle der Metalle der Chromgruppe erhalten. Zwar wurde das Molybdäncarbonyl bereits von L. Mond entdeckt, jedoch nur recht schwierig und in so minimalen Mengen isoliert, daß selbst seine Zusammensetzung unbekannt blieb³⁾. Erst im vorletzten Jahrzehnt gelang es, dank der erfolgreichen Bemühungen im Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G.), Molybdäncarbonyl, darauf auch dasjenige des Wolframs, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$, in größerem Maßstab darzustellen, indem man auf diese Metalle enthaltende Stoffe CO bei etwa 200 at und oberhalb 225° einwirken ließ, nachdem sie zuvor einer reduzierenden Behandlung in Gegenwart von Kupfer und anderen Schwermetallen unterworfen waren⁴⁾.

Die Gewinnung von Chromcarbonyl nach denselben Prinzip gelingt dagegen nicht. Seine Bildung wurde 1926 von A. Job durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Grignard-scher Magnesiumverbindung auf sublimiertes Chromchlorid

* Vorgeschenkt als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg im September 1939, sowie z. T. nach einem Vortrag anlässlich der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Frankfurt a. M. vom 28. bis 30. April 1939 (diese Ztschr. 52, 371 [1939]; vorgetragen unter Berücksichtigung neuester Ergebnisse anlässlich der Tagung der Arbeitsgruppe für Anorganische Chemie des VDCh in Prag vom 15. bis 16. Mai 1941).

¹⁾ L. Mond, C. Langer u. F. Quincke, J. chem. Soc. [London] 57, 749 [1890]. Über den Hergang der Entdeckung des Nickelcarbonyls durch C. Langer vgl. den Nachruf auf L. Mond: C. Langer, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3671 [1910].

²⁾ Über die Entdeckungsgeschichte des Eisencarbonyls und seine technische Bedeutung vgl. A. Mittasch, diese Ztschr. 41, 827 [1928], nach einem Vortrag auf der 41. Hauptversammlung des VDCh. Weiterer zusammenfassende Aufsätze über Metallcarbonyle, ihre Entdeckung, technische Bedeutung usw. vgl. W. Hieber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 390 [1937]; L. Mond, Hirtz, Concap, Z. anorg. allg. Chem. 68, 207 [1910]; R. L. Mond, J. Soc. chem. Ind. 49, 127, 283, 287 [1930]; ferner den Artikel „Eisencarbonyle“ von I. Kappel: Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg, IV, 3, 2 B, S. 436ff.; ferner A. A. Blanchard, Chem. Reviews 21, 1 [1937]; Wm. E. Trout, J. chem. Educat. 14, 453, 575 [1937]; 15, 77, 113 [1938].

³⁾ L. Mond, Z. anorg. allg. Chem. 68, 207 [1910]; ferner die bei W. Hieber u. E. Romberg, ebenda 221, 321 [1935], zitierte Literatur.

⁴⁾ Vgl. z. B. die in Chem. Ztschr. 1931, II, 2041, 1932, I, 2498, 2753 zitierte Patentliteratur.

⁵⁾ Betreffend Eigenschaften und Systematik dieser „klassischen“ Metallcarbonyle vgl. die Übersicht am Schluß dieser Abhandlung, sowie die in der Fußnote 2 zitierte Literatur.

in sehr geringen Mengen nachgewiesen⁵⁾) nach den letzten Befunden russischer Autoren wird die Ausbeute unter gleichen Bedingungen bei Anwendung höheren CO-Drucks wesentlich begünstigt⁶⁾.

II. Neue Bildungsweisen von Metallcarbonylen in flüssigem System.

A. Bildung reiner Carbonyle.

Die letztgenannte Reaktion, die Bildung von Chromhexacarbonyl, deren Mechanismus bisher trotz verschiedenster Bemühungen nicht hypothesenfrei aufgeklärt werden konnte⁷⁾, verdient besondere Beachtung: erstmals wird hierdurch die Entstehung von Metallcarbonylen bei chemischen Reaktionen im flüssigen System⁸⁾, ausgehend von Verbindungen carbonylbildender Metalle, aufgezeigt. Nach derselben Methode entstehen auch die Carbonyle anderer Metalle, besonders die Hexacarbonyle von Mo und W.

Bildungsweisen von Metallcarbonylen aus Verbindungen der betreffenden Metalle im flüssigen Medium wurden in letzter Zeit in immer steigendem Maße aufgedeckt. Besonders eindrucksvoll ist die Beobachtung von W. Manchot u. H. Gall (1929), wonach Nickelcarbonyl durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelsulfid in wäßrig-alkalischer Suspension leicht entsteht⁹⁾. Sie konnte durch Beobachtungen der letzten Jahre wesentlich erweitert werden: Nickelcarbonyl bildet sich allgemein bei der CO-Reaktion von Nickelsalzen organischer Thiosäuren, wie Nickel-Xanthogenat, -Thiophenolat, -Thiosalicylat u. dgl.¹⁰⁾. Salze von Sulfosäuren mit komplexem Nickelhexamminkation, z. B. $\text{MoS}_4[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$, absorbieren, frisch dargestellt und in feiner Suspension, begerig 4 Mol CO pro Atom Nickel unter Entstehung von Nickelcarbonyl. Nach den Feststellungen amerikanischer Autoren bildet sich sogar Nickelcarbonyl — wenngleich in oft nur sehr geringem Maße — bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine alkalische Nickelhydroxyd-Suspension oder auf alkalisches Nickel-Kaliumpcyanid¹¹⁾.

Indessen ist es noch nicht möglich, den Mechanismus dieser Reaktionen befriedigend zu erklären. Obwohl maximal 4 Mol CO/Ni absorbiert werden, erscheint gleichzeitig immer nur die Hälfte des Gesamtnickels als $\text{Ni}(\text{CO})_4$; daneben bilden sich noch unbekannte Reaktionsprodukte. Wahrscheinlich ist das Carbonyl erst Zersetzungspunkt intermediär entstehender CO-haltiger Nickelverbindungen mit anomaler Wertigkeitsstufe des Metalls (einwertiges Ni!), die sich hernach in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Ni(II)-Verbindung disproportionieren.

B. Entstehung von Metallcarbonylwasserstoffen.

In den letzten Jahren gelang es, eine Reihe von Kohlenoxydreaktionen schwefelhaltiger Kobaltverbindungen aufzuklären. Der scharfe Einschnitt zwischen Kobalt und Nickel hinsichtlich ihrer Tendenz zur Bildung von Kohlenoxydverbindungen erschien seit langem auffallend, zumal das Kobaltcarbonyl sonst, nach seiner Struktur (entsprechend $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) und seinem chemischen Verhalten, eine geradezu ideale Mittelstellung zwischen den Kohlenoxydverbindungen von Eisen und Nickel einnimmt¹²⁾. Bereits die Entdeckungsgeschichte der Metallcarbonyle läßt das Kobaltcarbonyl stark in den Hintergrund treten gegenüber den flüchtigen, technisch bedeutsameren CO-Verbindungen der Nachbarelemente Eisen und Nickel.

Die Metallcarbonylwasserstoffe decken nun eindrucksvoll den engen Zusammenhang zwischen sämtlichen Kohlenoxydverbindungen der Eisenreihe auf. Der Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls¹³⁾, die auf der Entstehung

⁶⁾ A. Job u. A. Cassal, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 183, 58, 392 [1926]; A. Job u. J. Rouvillois, ebenda 187, 564 [1928]; W(CO); Bull. Soc. Chim. 41, 1041 [1927].

⁷⁾ Vgl. die im Chem. Ztschr. 1941, I, 1655 zitierte Literatur.

⁸⁾ W. Hieber u. E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. 221, 322 [1935].

⁹⁾ Vereinfachte Ausdrucksweise! Gewöhnlich handelt es sich um heterogene Systeme bei denen die flüssige Komponente besonders charakteristisch, präparativ oft ausschlaggebend ist.

¹⁰⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. 62, 681 [1929].

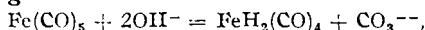
¹¹⁾ Noch unveröffentlicht. Vgl. A. Schlecht, Diss. T. H. München 1938; H. Behrens, Diss. T. H. München 1940.

¹²⁾ A. A. Blanchard u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 55, 1877 [1933], 56, 16 [1934] u. a.; zuletzt ebenda 62, 1192 [1940].

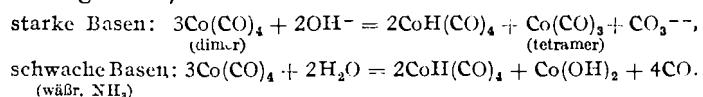
¹³⁾ W. Hieber u. Mitarb., Ber. dtsc. chem. Ges. 65, 1090, 1093 [1932]; Z. anorg. allg. Chem. 221, 353 [1935].

¹⁴⁾ W. Hieber u. F. Leutert, ebenda 204, 145 [1922]; W. Hieber u. H. Fetter, ebenda 212, 145 [1933].

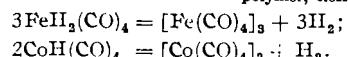
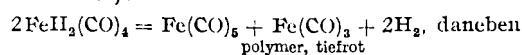
des Eisencarbonylwasserstoffs beruht (1931), gemäß dem Vorgang



konnte die Bildung des Kobaltcarbonylwasserstoffs unter ähnlichen Bedingungen zur Seite gestellt werden, wobei nur formal der dimeren Struktur dieses Carbonyls Rechnung zu tragen ist¹⁵⁾:

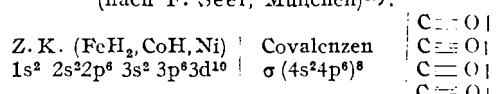


Es sei hervorgehoben, daß sich Nickelcarbonyl bei Einwirkung basischer Stoffe als indifferent erweist¹⁶⁾. Die Carbonylwasserstoffe sind in alkalischer Lösung stabilisiert, in freiem Zustand, nach dem Ansäuern der alkalischen Reaktionslösungen, unterliegen sie sofort der Selbstzersetzung (oberhalb -20°):

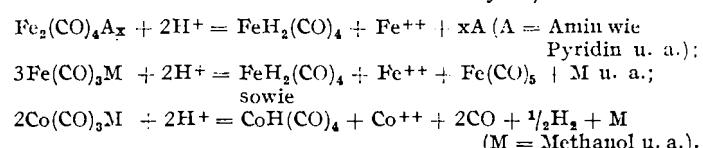


Durch Hochvakuumdestillation bei tiefen Temperaturen war es möglich, die Hydride zu isolieren und ihre Eigenschaften, thermische Daten wie Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Verdampfungswärme u. a. festzustellen¹⁷⁾. Es handelt sich hiernach um eine Reihe „isosterer“ Verbindungen, denen Edelgaskonfiguration (Kr-Schale) zukommt; die Gruppen FeH_2 und CoH sind als „Pseudoatome“ dem Nickel analog:

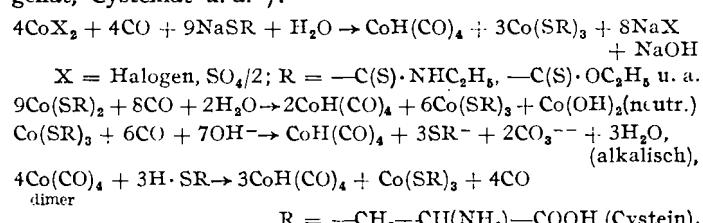
Elektronenverteilung für $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$, $\text{CoII}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$
(nach F. Seel, München)¹⁸⁾:



Die Bildungstendenz des Kobaltcarbonylwasserstoffs übertrifft noch weit die des Eisencarbonylwasserstoffs. Beide Hydride bilden sich bei den Säurereaktionen der aminsubstituierten Derivate der betreffenden Carbonyle¹⁹⁾:



Die Kobaltwasserstoff-Verbindung entsteht aber, zum Unterschied von der des Eisens, besonders häufig bei Kohlenoxydreaktionen von Kobalsalzen im flüssigen System und stellt sich in dieser Hinsicht dem Nickel an die Seite. Die folgenden Reaktionen geben einen Einblick in den Mechanismus solcher Umsetzungen, für die Valenzdisproportionierungen charakteristisch sind. Wiederum sind es schwefelhaltige, oft innerkomplexe Kobaltverbindungen, die dieses typische Verhalten gegenüber Kohlenoxyd zeigen, wie Xanthogenat, Cysteinat u. a.²⁰⁾:



Schließlich wurde sogar nachgewiesen, daß auch Kobalt sulfid in alkalischer Suspension, ganz wie Nickelsulfid, 4 Mol CO pro Atom Co absorbiert; zum Unterschied von der Nickelreaktion kann jedoch flüchtiges Carbonyl natürlich nicht abgetrieben werden, sondern erst beim Ansäuern wird

¹⁵⁾ W. Hieber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., **40**, 158 [1934]; W. Hieber u. H. Schullen, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 17 [1937].

¹⁶⁾ W. Hieber u. H. Kaufmann, ebenda **204**, 173 [1932].

¹⁷⁾ I. c., Fußnote 14 und 15 u. W. Hieber u. H. Schullen, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 29 [1937].
¹⁸⁾ Z. K. = zentraler Kern. — Es wird hier die in der Quantentheorie übliche Bezeichnung (F. Hund) eingeführt. In Anlehnung an die Bezeichnung s, p, d für die Spektraltermen eines Atoms wird eine Bindung, welche durch ein Paar von Elektronen der Impulsquantenzahl 0 vermittelt wird, als eine σ -Bindung benannt.

¹⁹⁾ W. Hieber u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2340, 2832 [1931], u. l. c. (Fußnote 17). Aminsubstituierte Carbonyle, die früher eingehend untersucht wurden, sind in einigen Originalabhandlungen zusammenfassend dargestellt worden, z. B. W. Hieber u. Mitarb., ebenda **63**, 1405 [1930], **64**, 2832 [1931], **65**, 1082, 1090 [1935]; Z. anorg. allg. Chem. **221**, 352 [1935].

²⁰⁾ H. Gelbert, Diss. T. H. München 1939. — Cysteinreaktion: M. P. Schubert, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4563 [1933].

das Hydrid frei. Somit kommt das Kobalt in seiner Carbonylbildungstendenz durchaus dem Nickel gleich, es muß nur — was früher übersehen wurde — der Entstehung der Wasserstoffverbindung Rechnung getragen werden.

Grundsätzlich ist es somit allgemeiner möglich, derartige Kohlenoxydreaktionen von Metallen der Eisenreihe, für die ein Wechsel der Wertigkeit charakteristisch ist, zu erzwingen. Man kann annehmen, daß es für ein solches Metall immer eine spezifische Atomgruppierung gibt, die es befähigt, in der angegebenen Weise zu reagieren. Es kommt damit wieder nur die große Bildungstendenz von solchen Verbindungen mit Edelgasschale zum Ausdruck, ähnlich wie ja auch das Komplexbildungsbestreben in recht vielen Fällen auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist. Nur handelt es sich dort um Ionen- oder Dipolkomplexe, während bei den Carbonylen Moleküle symmetrischer Struktur vorliegen.

III. Neue Hochdrucksynthesen von Metallcarbonylen aus Verbindungen carbonylbildender Metalle.

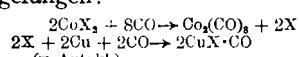
A. Allgemeines.

Zur entscheidenden Frage der rationellen Darstellung von Metallcarbonylen waren die Nachteile der bisherigen Methoden zu überwinden. Sie bestehen bei den klassischen Verfahren, der direkten Synthese aus Metall und Kohlenoxyd, in der Vorbereitung des Metalls, das dabei in genügend feiner Verteilung, in „aktiver Form“, vorliegen soll; hierfür gibt es eine Menge von Einzelvorschriften, die in der Literatur oft eine große Rolle spielen. Die Darstellung von Metallcarbonylen im flüssigen System erfordert wiederum umständliches Arbeiten; zudem handelt es sich hierbei infolge von Zersetzung der empfindlichen CO-Verbindungen, von Nebenreaktionen, die großen Unfang annehmen können, u. dgl. häufig nur um Bildungsweisen von Carbonylen in geringerem Maße. Es lag daher der Gedanke nahe, durch Kombination dieser beiden Verfahrensgruppen ihre Nachteile zu vermeiden. Man geht von Verbindungen der betreffenden Metalle aus, arbeitet aber auf trocknem Wege unter Kohlenoxyddruck. Solche Reaktionen werden z. T. bereits großtechnisch ausgenutzt, so besonders bei der Herstellung von Nickelcarbonyl nach dem Hochdruckverfahren der I. G. Auf die Möglichkeit der Reaktion zwischen Verbindungen, u. zw. namentlich Oxyden carbonylbildender Metalle und Kohlenoxyd, insbes. in Gegenwart von Kupfer, wurde z. B. 1931 und 1935 in bedeutungsvollen Patentschriften von L. Schlecht, E. Keunecke und M. Naumann hingewiesen²¹⁾.

Seit Jahren werden im hiesigen Institut Hochdruckverfahren zur Synthese von Metallcarbonylen aus Verbindungen carbonylbildender Metalle durchgeführt, die eine wesentliche Erweiterung des Systems der Metallcarbonyle zur Folge hatten. Grundlegend hierbei war die Erstellung von Hochdruckapparaturen entsprechender Konstruktion, die mit einem auch bei höherer Temperatur kohlenoxydfesten Material, Kupfer oder einer Silber-Kupfer-Legierung, auskleidet sind. Die ganze Anlage muß für quantitative Serienversuche geeignet, das technische Kohlenoxyd daher auch von Spuren Eisencarbonyl, durch Zwischenkondensation mit Hilfe flüssigen Stickstoffs, befreit sein. Besondere Einblicke in den Mechanismus der Reaktionen waren aus Gründen, die sich im folgenden ergeben, bei Verwendung der Halogenide carbonylbildender Metalle zu erwarten.

B. Mechanismus der Hochdruck-Carbonylsynthesen aus Metallverbindungen am Beispiel des Kobaltcarbonyls.

Bei der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Kobalt(II)-halogeniden²²⁾ ergibt sich zunächst eine mit zunehmender Fähigkeit zur Halogenabspaltung in der Reihe Chlorid → Bromid → Jodid steigende Carbonylausbeute unter je gleichen Bedingungen; das Halogen wird hierbei vom Autoklavemetall abgefangen:



Umsatz bei 250° , 200 at CO, 15 h Reaktionsdauer.

Halogen X	Chlorid	Bromid	Jodid
% $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	3,5	9,1	100

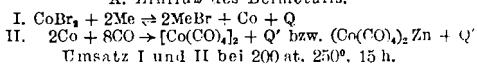
²¹⁾ D. R. P. 535437 [1931] und 618108 [1935]. Vgl. ferner die im Chem. Ztrbl. **1940** II, 1765 zitierte Patentliteratur.

²²⁾ H. Schullen, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 145 [1939] (aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der T. H. München).

Wird nun dem Kobalthalogenid von vornherein ein „Beimetall“ zugemischt, so wird die Carbonylbildung um so vollständiger, je mehr das Beimetall zum Umsatz mit dem Halogenid befähigt ist; dies wird wesentlich durch die Wärmetonung Q der Reaktion I (s. folgende Tabelle) bestimmt, ferner spielt dabei die Mischkristallbildung zwischen wenigstens zwei der beteiligten Reaktionskomponenten eine Rolle. So ist z. B. Kupfer günstiger als Silber. Schließlich bedingt die Bildungswärme des Carbonyls aus Metall und Kohlenoxyd Q' (für $\frac{1}{2}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, krist. $\sim 55 \text{ kcal}/\text{Co}^{22a}$) eine weitere Umsatzsteigerung (II) und erklärt so die starke Verschiebung zwischen der Reaktion in Argon und der in Kohlenoxyd:

Hochdrucksynthese von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ aus Kobaltverbindungen.

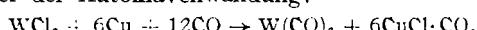
A. Einfluß des Beimetalls.



Ag	I. in Argon		II. in Kohlenoxyd		
	Cu	Zn	Ag	Cu	Zn
6,2	12,4	22,9 (180°)	28,8	75,8	100,0 (180°)
B. Einfluß des Halogens ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).					
	$2\text{CoX}_3 + 4\text{Cu(Ag)} + 8\text{CO} \rightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + 4\text{CuX(AgX)}$				
Umsatz bei 200 at, 250°, 15 h.					
Mit Ag-Pulver.....	5,4		28,8	100,0 (200°)	
Mit Cu-Pulver.....	9,8	75,8		100,0 (200°)	

Für Eisen und Nickel liegen die Verhältnisse ähnlich, wie neuere Versuche, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden, ergeben haben²³). Bei den technischen Hochdruckverfahren spielen hierbei allerdings auch noch andere wichtige Effekte eine ausschlaggebende Rolle (A. Mittasch²³).

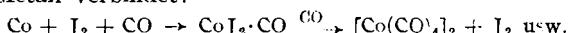
Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Elemente der Chromgruppe hiervon grundsätzlich. Abgesehen davon, daß das Chromcarbonyl Hochdrucksynthesen, auch solchen aus Chromverbindungen, bisher überhaupt nicht zugänglich ist, liegt das Maximum der Tendenz zur Carbonylbildung beim Molybdän und Wolfram nicht mehr, wie bei den Eisenmetallen, bei den Jodiden oder Sulfiden, sondern es sind hier die Chloride, die ausgesprochen leicht Hexacarbonyle geben²³). Als chlorbindendes Beimetall genügt oft schon das Kupfer oder Silber der Autoklavbenutzung:



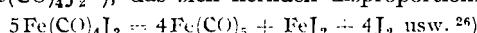
Eingehende Untersuchungen, die sich im Gang befinden, sollen noch näheren Aufschluß über die besonderen Verhältnisse bringen, die den Reaktionsmechanismus dieser Carbonylsynthesen bestimmen.

Rolle des Jods bei der Hochdrucksynthese.

Besondere Beachtung verdient der praktisch stets quantitative Umsatz mit Kobaltjodid. Hierbei ist ein Carbonyljodid $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$, das sich intermediär nachweisen ließ, wesentlich. Dieses erste Molekül CO bereitet als „Schriftsteller“²⁴ die Aufnahme weiterer CO-Moleküle unter Abdrängung des Jods vor. Schon eine geringe Menge Jod, die feinverteilt im Kobaltmetall beigemengt wird, erleichtert die Carbonylbildung wesentlich: Es bildet sich primär Carbonyljodid, hernach Tetracarbonyl, während sich das abgespaltene Jod wieder mit Metall verbindet:



So erklärt sich die „katalytische Wirkung“ des Jods bei der Carbonylbildung. Sie ist in gleichem Sinne für die Entstehung von Eisencarbonyl durch Hochdrucksynthese aus dem Metall seit langem bekannt; hierbei bildet sich schon bei mäßigen Drucken das bekannte Eisentetracarbonyljodid $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ²⁵), das sich hernach disproportioniert:



^{23a)} Bezogen auf gasförmiges Carbonyl; extrapoliert aus den entsprechenden molekularen Bildungswärmen für die gasförmigen Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$, die auf Grund von Messungen bzw. 63,6 und 43,3 kcal/Mol. betragen.

^{23b)} Nach Untersuchungen von U. Teller sowie von H. Schulzen u. R. Schuh, T. H. München (noch unveröffentlicht).

²⁴⁾ Vgl. die von W. Biltz erstmals hervorgehobenen Gesichtspunkte, die auch in der Carbonylchemie bedeutsam sind, Naturwiss. 13, 500 [1925]; W. Biltz u. F. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. 168, 351, 356ff. [1927].

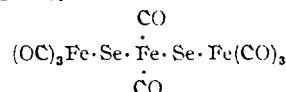
²⁵⁾ Das Gebiet der „Salzverbindungen mit Kohlenoxyd“, Carbonylhalogenide u. dgl., das in letzter Zeit gleichfalls eine wesentliche Erweiterung erfahren hat, wird zweckmäßig von dem der Metallcarbonyle abgesondert. Es soll später zusammenfassend dargestellt werden. Frühere Zusammenfassungen vgl. die in der Fußnote 2 zitierte Literatur.

²⁶⁾ W. Hieber u. H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 245, 295, 305 [1940], und die dort zitierte frühere Literatur über Carbonylhalogenide.

Rolle des Schwefels.

Technisch bedeutsamer ist die Rolle des Schwefels bei der Carbonylbildung. Bereits Spuren Schwefel oder S-Verbindungen, wie H_2S oder COS , heben die schädliche Wirkung von Luftsauerstoff auf und erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit des Carbonyls (A. Mittasch²⁷). Eine besondere Versuchsreihe hat ergeben, daß in ruhendem Gas die katalytische Wirkung des Schwefels bei der Bildung von Eisenpentacarbonyl um so mehr zur Geltung kommt, je geringer die Schwefelmenge ist, die dem Eisenpulver vor der CO-Einwirkung beigegeben wird²⁸). Dies erklärt sich aus der günstigen Wirkung großer Oberflächen: Je mehr das Gitter des entstehenden Sulfids gestört ist, desto leichter erfolgt die Absättigung der Gitterkräfte durch CO an den Oberflächenlücken, d. h. der Abbau des Sulfidgitters. Die glatte CO-Reaktion feinsuspendierter Sulfide oder S-haltiger Verbindungen der betreffenden Metalle im flüssigen System (vgl. Abs. II, A) erklärt sich ebenso. Charakteristisch in allen diesen Fällen ist die „spezifische“ Natur dieser Gitterkräfte, d. h. der Metall-Schwefel-Bindung, die die CO-Reaktion — zunächst in Form einer Addition — einleitet. Intermediär entstehen hierbei Carbonylsulfide vermutlich komplizierter Baus und mit außerordentlicher Wertigkeit des Metalls, die sich wiederum unter Entstehung des reinen Carbonyls disproportionieren. Bei den Metall-Stickoxyd-Verbindungen, wie bei der Entstehung der Roussinschen Salze u. ä., liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor, worauf demnächst in anderem Zusammenhang eingegangen wird²⁹.

In letzter Zeit konnte gezeigt werden, daß sich Selen dem Schwefel in dieser Hinsicht anschließt, und es war hierbei möglich, ein definiertes, gut kristallisiertes Carbonylseleinid der Formel $\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_8$, das in seiner mehrkernigen Struktur

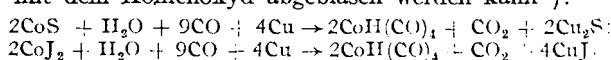


an das Eisentetracarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ erinnert, zu fassen, zugleich eine wesentliche Stütze für die dargelegte Auffassung des Reaktionsmechanismus²⁸.

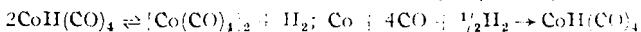
Technisch wird freilich die günstige Wirkung des Schwefels für die Carbonylsynthese unter weit größeren Bedingungen ausgenutzt³⁰). Es hat sich gezeigt, daß man Kohlenoxyd unmittelbar auf sulfidhaltiges Metall mit Erfolg einwirken lassen kann, bei Ni und Fe mit Ausbeuten von 70—90 % Carbonyl (bezogen auf den Metallgehalt). Gleichzeitig ist es von Interesse, daß bei diesen Prozessen die Anwesenheit anderer Metalle, besonders Kupfer, vorteilhaft ist, in Übereinstimmung mit den erwähnten Hochdrucksynthesen von Kobaltcarbonyl aus Halogeniden.

C. Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonylwasserstoff aus Kobaltverbindungen.

Die Hochdruckversuche mit Kobaltverbindungen ergaben, zum Unterschied vom Eisen, noch eine weitere Beobachtung grundsätzlicher Bedeutung. Bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit, überhaupt wasserstoffhaltiger Substanzen, entsteht hierbei unmittelbar Kobaltcarbonylwasserstoff, der mit dem Kohlenoxyd abblasen werden kann³¹:



Auch aus Tetracarbonyl und Wasserstoff, unter CO-Druck, bildet sich das Hydrid, ebenso durch Totalsynthese aus Kobaltmetall, Wasserstoff (50 at) und Kohlenoxyd (200 at) bei 200°:



Die Bildungstendenz des Kobaltcarbonylwasserstoffs steht somit derjenigen des Nickelcarbonyls grundsätzlich nicht nach, zu seiner Entstehung bedarf es nur graduell schärferer Bedingungen. Gerade hinsichtlich des Bestrebens zur Bildung von CO-Verbindungen nimmt das Kobalt eine geradezu ideale Mittelstellung zwischen seinen Nachbarelementen ein; seine ungerade Kernladung bedingt den Radikalcharakter der Gruppe $\text{Co}(\text{CO})_4$, erst durch Einfügung des H-Atoms in deren Verband erhält man eine Verbindung mit abgeschlossener

²⁷⁾ Diese Ztschr. 41, 587, 827 [1928].

²⁸⁾ Nach neuen Untersuchungen von O. Geisenberger, München.

²⁹⁾ Noch unveröffentlichte Abhandlung von F. Seifert, München.

³⁰⁾ Besonders nach den Erfahrungen der I.G., Ludwigshafen, vgl. z. B. die im Chem. Ztschr. 1936, I, 2168f. zitierte Patentliteratur; dgl. ebenda 1931, II, 2041, 1932, I, 2498, 2753.

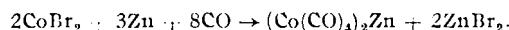
³¹⁾ W. Hieber, H. Schulzen u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 264 [1930].

Schale. Im Gegensatz hierzu bildet sich Eisen carbonyl-wasserstoff nicht durch Hochdrucksynthese auf trocknem Weg; unter den für die Entstehung des Kobalt carbonyl-wasserstoffs charakteristischen Umständen bildet sich beim Eisen immer nur Pentacarbonyl als homogener Typ mit Edelgaskonfiguration, das Hydrid $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ erhält man nur auf flüssigem Weg (Abs. II, B).

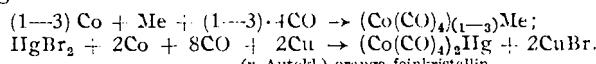
IV. Gemischte Metallcarbonyle.

A. Schwermetallderivate des Kobaltcarbonylwasserstoffs durch Hochdrucksynthese.

Der großen Bildungstendenz des Kobaltcarbonylwasserstoffs durch Hochdrucksynthese, die kein Analogon beim Eisen hat, entspricht die Bildungsleichtigkeit von Schwermetallderivaten, in denen der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Beim Studium des Mechanismus der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden hat sich bald gezeigt, daß neue Effekte auftreten, wenn man an Stelle von Kupfer oder Silber unedlere Metalle der Zinkgruppe als Halogenabfänger verwendet²²). Nachdem die Trockenreaktion $\text{CoHalg}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnHalg}_2 + \text{Co}$ entsprechend der großen Bildungswärme der Zinkhalogenide viel weitgehender als mit Cu anstelle von Zn im dargestellten Sinn verläuft, — nämlich zu 23%, gegenüber nur 12,4% bei der Reaktion $\text{CoBr}_2 + \text{Cu}$ (Abs. III, B) — konnte bereits quantitativer Umsatz zu Kobaltcarbonyl unter CO-Druck erwartet werden. Tatsächlich wird auch Kobaltbromid mit Zink als Beimetall zu 100% umgesetzt, jedoch unter Bildung eines „gemischten Carbonyls“ des Kobaltcarbonylzinks:



Das Radikal $\text{Co}(\text{CO})_4$ bindet das Metallatom; an Stelle des Hydrids, wie bei den angeführten Reaktionen mit wasserstoffhaltigen Substanzen (oder H_2), entsteht nun das gemischte Carbonyl mit mehreren Metallatomen im Molekül. Dies bedeutet eine energieliefernde Reaktion, die gegenüber der Hydridbildung wie der des dimeren Tetracarbonyls bevorzugt ist. Dementsprechend entstehen derartige gemischte Typen sehr leicht, nach verschiedenartigen Reaktionsweisen²⁾, nämlich — bei 200 at und oberhalb 150° — durch direkte Synthese aus dem Gemisch der betreffenden Metalle, aus Kobalthalogenid und „Beimetall“ — wie bei der erwähnten Reaktion mit Zink —, mitunter sogar aus Kobaltnetz und „Beinetall“-halogenid:

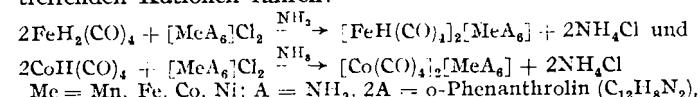


$\text{MeI} = \text{Tl}$; $\text{MeII} = \text{Zn}$, Cd , Hg ; Sn , $\text{Pb}(?)$; $\text{MeIII} = \text{Ga}(?)$, In , Tl
 gelb gelb bis orange rot violet

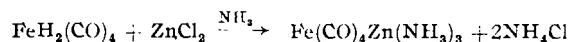
Systematische Untersuchungen ergaben jedoch, daß es sich hierbei um ein „spezifisches Verhalten“ nur weniger Schwermetalle, nämlich derjenigen der 2. bis 4. Gruppe, handelt. Am leichtesten erhält man die Quecksilberverbindung, diejenigen vom Blei und Gallium sind sehr zersetzblich, vom Thallium existieren sogar zwei Typen mit 1 und 3 Co(CO)₄-Resten pro Metallatom. Die gut kristallisierten Substanzen sind sublimierbar und löslich in indifferenten Mitteln wie Benzol; bei thermischer Zersetzung erhält man schöne Metallspiegel, bestehend aus beiden Metallen im entsprechenden atomaren Verhältnis. Entsprechende Hochdrucksynthesen von „Salzen“ der Alkali- und Erdalkalimetalle sind, wie eingehende Versuche ergaben, nicht möglich³³⁾.

B. Bildung gemischter Carbonyle auf flüssigem Weg.

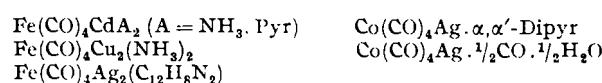
Erstmals aufgefunden wurden derartige Verbindungen durch Umsetzungen der Metallcarbonylwasserstoffe mit komplexen Kationen von Schwermetallen gewöhnlich in ammonikalischer Lösung, u. zw. speziell die des Eisens⁴⁴⁾. Während diese Reaktionen mit Hexammin- bzw. Tri-o-phenanthrolin-Salzen der Eisenreihe zu Verbindungen mit den betreffenden Kationen führen:



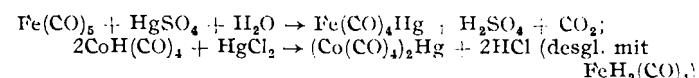
entstehen unter denselben Bedingungen mit anderen Schwermetallen, soweit sie überhaupt derartigen Umsetzungen zugänglich sind, NH_3^- - (Amin-) ärmere Verbindungen, bei denen die Gruppe (FeH) bezeichnenderweise nicht mehr auftritt. z. B.:



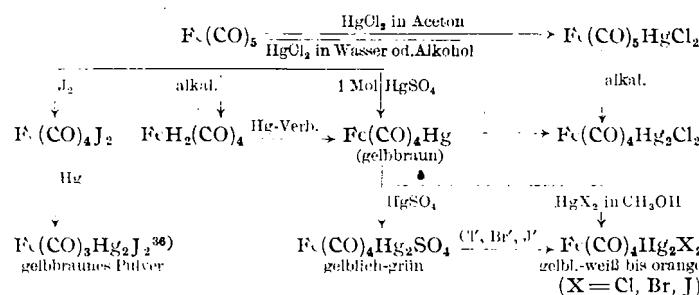
desgl. die Substanzen



Der Ammoniakentzug, z. B. durch Erhitzen oder durch schwache Säuren, ist — außer bei der Diammin-Cadmium-Verbindung — ohne völlige Zersetzung nicht möglich, die Aminkomponente ist also ein wichtiger, stabilisierend wirkender Faktor. Nur die Quecksilberverbindungen entstehen direkt, ohne stabilisierende Komponenten, beim Eisen auch aus dem Pentacarbonyl³³⁾:



Sie sind durch besonders große Bildungstendenz und Beständigkeit ausgezeichnet. Besondere Beachtung verdienen die zahlreichen von H. Hock u. H. Stuhlmann³⁵⁾ aufgefundenen Hg-Verbindungen, deren genetische Beziehungen die folgende Übersicht gibt:



C. Konstitution.

Die Existenz gemischter Carbonyle hat schon wiederholt Anlaß zur Erörterung konstitutioneller Fragen gegeben^{34, 37}). Nach ihrer Entstehung durch Umsetzungen mit Carbonylwasserstoffen wie auch der umgekehrten Reaktion, der Bildung von Carbonylwasserstoff durch Säurezerersetzung dieser gemischten Carbonyle, wurden sie als „Salze“ angesprochen und der „Säurecharakter“ der Carbonylwasserstoffe hergeleitet. U. E. handelt es sich hier um eine Frage formalen Art, und wir ziehen es vor, im Begriff „Säure“ überhaupt keine Konstitutionsfrage zu sehen, sondern eine Funktion. Ein zwingender Rückschluß auf die Struktur der Carbonylhydride ist zudem durch derartige chemische Reaktionen nicht möglich.

Tatsächlich besitzen auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen nur die Schwermetallderivate mit stark komplexen Hexamminkationen Elektrolytcharakter, d. h. salzartige Struktur mit den isosteren Anionen $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, beide mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration. Sodann bilden sich noch mit Aminen echte Salze, z. B. $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^- \cdot [\text{H}\cdot\text{Pyr}]^+$, wie unsere Messungen an den Hydridlösungen in Pyridin ergeben haben³⁷⁾. Die H-Atome wirken hierbei als Additionszentren für Amin-N; in Wasser bilden sich entsprechend Oxoniumionen, die sehr labilen Salze wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \cdot [\text{OH}_3]^+$ existieren aber höchstens in großer Verdünnung ($\sim k \cdot 10^{-5}$) und unterliegen alsbald dem früher erwähnten Selbstzerfall (S. 8). In alkalischer Lösung tritt Stabilisierung durch Anlagerung von OH-Ionen ein.

Bei sämtlichen anderen Verbindungen handelt es sich dagegen nicht um „Salze“, sondern um mehrkernige nicht-ionogene Carbonyle, wie schon ihre anomalen Eigenschaften zeigen (Abs. IV, A) und dadurch nahegelegt wird, daß es sich bei den betreffenden Reaktionen um ein spezifisches Verhalten nur weniger Metallgruppen handelt. Selbst salzartige Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen lassen sich nicht isolieren und sind auch in neutraler wässriger Lösung

²²) Nach Arbeiten von U. Teller, München, die demnächst an anderer Stelle erscheinen.
²³) Kohlenoxydkalium und andere CO-Verbindungen der Alkalimetalle, die hierbei entstehen, gehören nicht hierher und sind strukturell grundsätzlich von den

⁴⁴) F. Feigl u. P. Krumholz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 242 [1933]. — W. Hieber u. H. Böhlau, Z. anorg. allg. Chem. 215, 251 [1933]. — Vgl. auch J. R. Partington, The Inorganic Chemistry of the Elements, Longmans, Green & Co., London, 1930, p. 101.

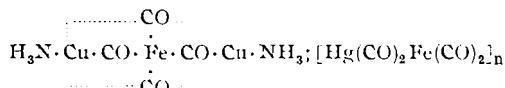
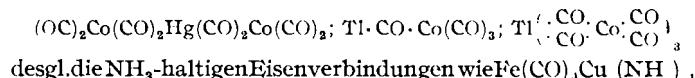
H. Schullen, ebenda 232, 17 [1987]; *W. Hieber u. E. Fack*, ebenda 233, 83 [1988].

³⁵) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2097 [1928], **62**, 431, 2690 [1929].

^{36) W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 202 [1930].}

²⁷⁾ W. Hieber u. E. Fack, I. c. (Fußnote 34), und die weitere in Fußnote 34 zitierte Literatur; A. A. Blanchard, Chem. Reviews 21, Nr. 1 [1937].

infolge hydrolytischen Zerfalls nicht existenzfähig^{37a)}. CO-haltige Ionen sind überhaupt nur auf ganz seltene, früher zusammengestellte Fälle beschränkt³⁸⁾. Bei den gemischten Carbonylen liegen i. allg. mehrkernige Nichtelektrolyte vor, in denen CO-Moleküle die Brückenbindung zwischen den zentralen Metallatomen — stets nur vermittels von Metall-C-Bindungen — bewerkstelligen, z. B. die Moleküle



Völlig verschieden in Bautyp und Eigenschaften sind die beiden Verbindungen Dikobalttetracarbonyl- und Eisen-tetracarbonyl- Quecksilber; letzteres ist unlöslich in allen Mitteln, nicht sublimierbar, d. h. es existiert nicht als einfaches Molekül wie $\text{Hg}(\text{Co}(\text{CO}))_4$, sondern nur in festem Zustand und ist hochpolymer.

^{37a)} Auch die inzwischen erschienene Abhandlung von Fr. Hein u. H. Pohlth., Z. anorg. alg. Chem. **248**, 90, 99 [1941], bestätigt diese Verhältnisse.

³⁸⁾ W. Hieber u. A. Wirsching, Z. anorg. alg. Chem. **245**, 41 [1940].

Struktur und Verhalten der Metalcarbonylwasserstoffe erinnern an die Borwasserstoffe, das Di- und Tetraboran³⁹⁾, bei denen bekanntlich die H-Atome nicht gleichwertig sind, sondern je eines mit dem Boratom zu einem Verband (BH), einem „Pseudokohlenstoff“-Atom, verschmolzen ist. Von den Autoren wird diese Gruppe ionogen formuliert als BH^+ , entsprechend Co^{II} und Fe^{III} bei den Carbonylwasserstoffen. Die Auffassung als „Pseudoatome“ erscheint jedoch vorteilhafter, da die beiden Protonen in die Elektronenhüllen vollständig einbezogen werden müssen (s. o!). Die Borane sind gleichfalls zur Salzbildung mit NH_3 befähigt entsprechend $[\text{B}_2\text{H}_4](\text{NH}_3)_2$ und $[\text{B}_4\text{H}_6](\text{NH}_3)_4$ und bilden keine Alkali- und Erdalkalisalze⁴⁰⁾. Ferner sind die gekennzeichneten H-Atome nicht alkylierbar, ebensowenig wie bisher Ester der Carbonylwasserstoffe bekannt sind⁴¹⁾. Es liegt daher nahe, in beiden Fällen auf dieselbe Natur der Wasserstoffbindung, dem Vorliegen von „Pseudoatomen“ in den freien Hydriden, zu schließen.

Eingeg. 14. Juni 1941. [A. 49]. (Schluß folgt.)

³⁹⁾ E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2816 [1936], und die dort zitierte Literatur.

⁴⁰⁾ Das Vermögen dieser Borane, Alkalimetalle anzulagern, ist eine Funktion ihres ungesättigten Charakters und hat nichts mit Salzbildung zu tun, vgl. die in der Fußnote 39 zitierte Literatur (dort S. 2829).

⁴¹⁾ Eingehende diesbezügliche Versuche, insbes. auch die Methylierung mit Diazomethan, schließen bisher stets fehl.

Hochfeste Fasern und ihre Gebrauchstüchtigkeit

Von Dr. A. ZART, Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Wuppertal-Elberfeld

Hochfeste Zellwollen werden von verschiedenen Erzeugern herausgebracht, z. B. als Aspha, Duraflox, Phrix hnf., Vistra hnf. usw. Duraflox¹⁾ war in Deutschland der erste Vertreter dieser Fasern, die von der am meisten in die Augen fallenden Eigenschaft, der hohen Reißfestigkeit, ihre Bezeichnung erhalten haben. Der Fortschritt wird durch den Vergleich mit guten Durchschnittfasern deutlich:

	Rkm	na.	na./tr. %
Flox 38/15	22	12	55
Phrix BR	21	11,5	55
Vistra WW	21	12	57
Duraflox 38/13	30	20	66,7

Die Verbesserung besonders in der Naßfestigkeit der hochfesten Fasern ist bedeutend²⁾. Überraschenderweise fand sie zunächst nicht allgemeine Anerkennung. Es wurde im Gegenteil vor diesem Wege der Festigkeitssteigerung gewarnt mit der Begründung, daß nach allen vorliegenden Erfahrungen mit der Festigkeitssteigerung die Gebrauchseigenschaften leiden müßten. Daß bei Duraflox diese Nachteile nicht eingetreten sind, darüber soll im folgenden etwas ausführlicher berichtet werden.

Die genannten Fasern werden nach dem Viscoseverfahren hergestellt. Um die Viscosität der Lösung auf eine technisch brauchbare Stufe zu bringen und die Filterfähigkeit zu erleichtern, ist es notwendig, das natürliche Cellulosemolekül zu verkleinern, den Polymerisationsgrad zu verringern. Durch Abbaummaßnahmen an Naturfasern war nun der Eindruck entstanden, daß gleichlaufend mit der Änderung des Polymerisationsgrades auch die Faserfestigkeit geändert wird. Das ist bei Kunstfasern aber nicht der Fall. Diese Tatsache ist inzwischen auch allgemein anerkannt worden³⁾. Es sei trotzdem aus einschlägigen Arbeiten zum Beleg eine Versuchsreihe wiedergegeben (s. Tab. 1),

Tabelle 1.
Viscosespinnversuche mit fallendem Polymerisationsgrad.

Polymerisationsgrad	370	337	316	272	147
Spinnviskosität	96	22	15	12	6
Nm	1793	1840	1780	1700	1760
Rkm	{ tr. na.	14,2 6,3	13,8 6,5	13,7 6,8	13 6,3
na./tr. %	{ tr. na.	44,2 29,6	47 26,7	49,4 22,3	47,5 23,3
Dehnung %	{ tr. na.	31,8 51,4	33,0 53	30,9 52	27,9 45
Schlingenfestigkeit in % der dopp. Reißfestigkeit	—	83,2	84,38	85,08	84
Quellwert %	—	—	—	—	85,5
Dauerbiegezahl	—	—	51	49	47
Scheuerfestigkeit	2050	1550	1120	670	460

Die Versuchsbedingungen wurden möglichst gleich gehalten. (Die Viscose enthielt 8% Cellulose, 7% NaOH, sulfidiert wurde mit

¹⁾ Im folgenden wird der experimentellen Belege wegen als Vertreter der hochfesten Zellwolle immer auf Duraflox zurückgegriffen.

²⁾ Die Werte geben den Durchschnitt von Handelsware.

³⁾ H. Steudinger, Papierfabrikant **38**, 473 [1938].

35% CS_2 , auf Cellulose berechnet. Gesponnen wurden alle Versuche im gleichen Betriebsspinnbad unter gleichen Bedingungen bei einer Spinnreife der Viscose von 3,3 Glucoseresten auf 1 CS_2). Es wurde nur die Vorreife der Natroncellulose geändert. Danach steht einem sehr starken Abfall des Polymerisationsgrades nur ein sehr geringer der Festigkeit gegenüber; er ist von der ersten bis zur letzten Stufe merklich, weist aber zwischen aufeinanderfolgenden Stufen nur geringe Unterschiede auf; sie fallen in den Bereich der Bestimmungsfehler und gewohnten Betriebsschwankungen. Diese mögen die Ursache dafür sein, daß beim Polymerisationsgrad 370 unregelmäßige Abweichungen auftreten.

In der Dehnung, Schlingenfestigkeit und Dauerbiegezahl macht sich der Abbau schon stärker bemerkbar. Im Quellwert ist der Einfluß sehr gering. Am stärksten wirkt er sich in der Scheuerfestigkeit aus⁴⁾. Dies wird besonders deutlich in Abb. 1, die die Veränderung in den Eigenschaften mit zunehmendem Polymerisationsgrad zeigt, u. zw. bezogen auf die niederen Werte, die immer gleich 100 gesetzt wurden. Die Linien stellen also die jeweiligen 100 anteiligen Steigerungen dar.

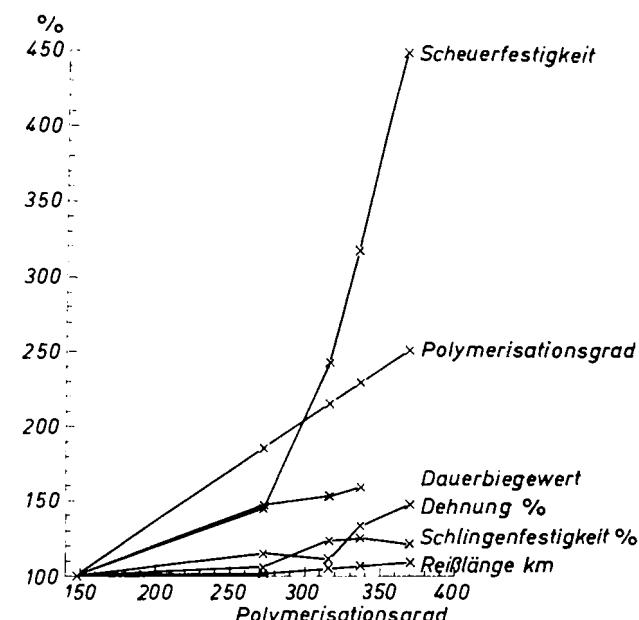


Abb. 1. Polymerisationsgrad und Fasereigenschaften.
Der Verlauf der Linien kann durch Änderungen in den Herstellungsbedingungen auch grundsätzlich geändert werden.

Im ganzen ergibt diese Untersuchung, daß in dem geprüften Bereich der Polymerisationsgrad nur einen geringen Einfluß auf die Reißfestigkeit ausübt, andere Eigenschaften aber günstig beeinflußt, so daß er die Möglichkeit bietet, den Ge-

⁴⁾ Zart, Klepzig's Text.-Z. **9**, 272 [1941].