

357. Ludwig Mond und Friedrich Quincke:
Ueber eine flüchtige Verbindung des Eisens mit Kohlenoxyd¹⁾.
 (Eingegangen am 1. Juli.)

In einer Abhandlung²⁾ über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickel, die von uns gemeinsam mit Dr. Carl Langer der chemischen Gesellschaft zu London mitgetheilt worden ist und die die Darstellung und die Eigenschaften des Nickelkohlenoxyds behandelte, war gesagt³⁾ worden, dass bis dahin alle Versuche, mit anderen Metallen eine entsprechende Verbindung zu erhalten, erfolglos gewesen seien.

Ueberzeugt von der Unwahrscheinlichkeit, dass Nickel allein von allen Metallen eine solche Verbindung solle eingehen können, haben wir diese Versuche fortgesetzt, und zwar speciell mit Eisen unter den verschiedensten Bedingungen, und es gelang uns im November vorigen Jahres, merkliche, wenngleich sehr geringe Quantitäten von Eisen in einem Kohlenoxydstrom zu verflüchtigen und aus dem entstandenen Gase in Form von Metallspiegeln in einem erhitzten Rohre wieder abzuscheiden.

Lässt man fein vertheiltes Eisen, welches durch Reduction von Eisenoxalat im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger, 400° nur wenig übersteigender Temperatur erhalten wurde, im Wasserstoff auf 80° erkalten und leitet dann Kohlenoxyd auf, so färbt das austretende Gas die Flamme eines Bunsenbrenners, in den man es einströmen lässt, fahlgelb. Diese Färbung bleibt auch bestehen, wenn das Gas bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden aufbewahrt wird, und beim Durchleiten des Gases durch eine erhitzte Glasröhre wird ein metallischer Spiegel erhalten bei Temperaturen zwischen 200 und 350°, während sich bei höherer Temperatur schwarze Flocken bilden.

In verdünnten Säuren lösen sich diese Spiegel völlig, und die Lösungen geben alle bekannten Eisenreactionen in besonders schönen Farben. Oxyd, erhalten durch Lösen solcher Spiegel in Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak und Glühen zu constantem Gewicht, wurde im Wasserstoff reducirt.

0.4342 g Oxyd gaben 0.3037 = 69.94 pCt. Eisen; für Fe₂O₃ (Sauerstoff = 15.96 und Eisen = 55.88 nach Lothar Meyer und K. Seubert) berechnet sich ein Procentgehalt von 70.01 Eisen. Es bestehen somit diese Spiegel zweifellos aus Eisen.

Die schwarzen, bei höherer Temperatur sich bildenden Flocken enthalten neben dem Eisen beträchtliche Mengen Kohle. Durch Ver-

¹⁾ Die Resultate dieser Abhandlung wurden der chemical Society zu London am 18. Juni cr. vorgetragen.

²⁾ Mond, Langer und Quincke, Journ. chem. Soc. 57, 749, 1890. Diese Berichte XXIII, Ref. 3, 628, 1890.

³⁾ loc. cit. 752.

brennung der Substanz und Auffangen der gebildeten Kohlensäure in Kalilauge fanden wir in 2 verschiedenen Proben 79.30 pCt. und 52.78 pCt. C.

Auch aus den verschiedensten Eisenoxydpräparaten haben wir die flüchtige Verbindung erhalten, wenn dieselben bei gleicher Temperatur, wie für Oxalat angegeben, mit Wasserstoff behandelt wurden; aber auch bei Anwendung aus Oxalat erhaltenen Eisens, welches bei Weitem die besten Resultate giebt, ist die Menge des verflüchtigten Metalls sehr gering geblieben. Während einer 6 Wochen lang fortgesetzten Behandlung von 12 g fein vertheiltem Eisen mit Kohlenoxyd konnten wir nur circa 2 g im Ganzen verflüchtigen. Da die Einwirkung des Kohlenoxyds nach einiger Zeit nachlässt, so hatten wir alle 5 bis 6 Stunden die Operation zu unterbrechen und im Wasserstoffstrom das Eisen 20 Minuten lang auf 400° zu erhitzen. Betrug der Kohlenoxydstrom $2\frac{1}{2}$ Liter per Stunde, so enthielt das austretende Gas im höchsten Falle 0.01 g Eisen in dieser Zeit, was — wenn wir der flüchtigen Eisenverbindung eine dem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ analoge Zusammensetzung zuschreiben — weniger als 2 ccm der Verbindung im Liter Gas entsprechen würde.

Diese grosse Verdünnung macht das Studium der Zusammensetzung und der Eigenschaften der Verbindung zu einem äusserst schwierigen.

Leitet man Gas, welches die Eisenverbindung mit sich führt, in concentrirte Schwefelsäure, so wird die Verbindung völlig absorhirt, aber die Lösung zersetzt sich rasch.

Leitet man die Gase durch Benzol oder schwere Theer- oder Mineral-Oele, so wird die Verbindung theilweise absorhirt, aber alle Substanzen, die wir versucht haben, nehmen nur geringe Mengen auf. Diese Lösungen sind dunkelbraun gefärbt und zersetzen sich an der Luft unter Abscheidung von Eisenhydroxyd.

Lösungen in Mineralölen vom Siedepunkt $250\text{--}300^{\circ}$ schienen uns am geeignetsten einen Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindung zu gewinnen; aber es erwies sich als unmöglich, die Verbindung aus ihnen mit Hilfe der Quecksilberpumpe auszupumpen. Erwärmte man dagegen die Lösung auf 100° , so blieb sie klar und gab unter einem Vacuum von 500 mm Quecksilber nur eine geringe Menge mit Kohlenoxyd gemischter Luft ab (30 ccm Oel etwa 5 ccm Gas); bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 180° wurde die Lösung schwarz durch abgeschiedenes metallisches, kohlefreies Eisen und gab langsam Kohlenoxyd ab, das einige Male sehr geringe Mengen von Kohlensäure enthielt, aber stets absolut frei von Wasserstoff war.

Wir bestimmten nun die Menge an Eisen und Kohlenoxyd, die wir beim Erhitzen von ungefähr 30 ccm Oel erhielten, durch welche das die Verbindung mit sich führende Gas 8—16 Stunden gegangen

war. Das Glasgefäß, welches mit diesem Oel bis nahe zum Rande gefüllt war, verbanden wir mittelst einer Kapillarröhre mit einer Quecksilber enthaltenden Hempel'schen Bürette. Die Röhre wurde bis zur Konstanz des Gasvolums in der Bürette auf 100° unter einem Vacuum von 500 mm erhitzt und dann zur genauen Messung des Volumens auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt; hierauf erhitzte man auf 180° , bis kein Gas mehr entwich, was $1-2\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch nahm. Die Volumzunahme des Gases bei der letzten Operation gab uns den Kohlenoxydgehalt der Verbindung. Das im Oele enthaltene Eisen wurde, wenn nöthig nach Verdünnung des Oeles mit Aether, auf einem Filter gesammelt und in Oxyd übergeführt. Das Filtrat wurde abdestillirt, der geringe Rückstand mit Salzsäure behandelt und die kleine Menge durch Fällen mit Ammoniak erhaltenen Eisenoxyds zur ersten Portion hinzugegeben. In dieser Weise erhielten wir die folgenden Resultate:

Lösungsmittel	Gefunden		Entsprechend		Berechnet		
	Volumzunahme bei 0° und 760 mm ccm	Fe_2O_3 g	CO g	Fe g	1 Atom Fe auf 4 Mol. CO g	Verhältniss von Molek. CO auf 1 Atom Fe	Ab-sorbirte Menge $\text{Fe}(\text{CO})_4 = \frac{1}{4}\text{CO}$ ccm
Paraffin - Oel	31.32	0.0270	0.03917	0.01890	0.01958	4.144	7.83
Petroleum - Oel	34.29	304	4288	2128	2144	4.030	8.57
»	20.2	174	2527	1218	1263	4.150	5.05
Kerosin	38.18	320	4775	2240	2387	4.264	9.54
»	50.45	446	6310	3122	3155	4.042	12.61

Wenn diese Zahlen bei den unbedeutenden Substanzmengen und bei der unvollkommenen Analysenmethode, auf die wir angewiesen waren, auch nicht absolut genau sind, so darf man aus ihnen doch schliessen, dass die flüchtige Eisenverbindung Eisenkohlenoxyd, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, ist, entsprechend dem Nickelkohlenoxyd, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Es liegt nahe, eine derartige Eisenkohlenoxydverbindung mit den Processen im Hochofen und bei der Cementstahlbildung in Verbindung zu setzen. Obgleich wir beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über Eisen zwischen 150 und 750° keine Spur des Körpers haben nachweisen können, so wäre es nicht unmöglich, dass derselbe auch bei solchen höheren Temperaturen sich momentan bildet und sofort wieder zerstört wird. Einen Beweis für eine derartige Annahme haben wir aber nicht zu erbringen vermocht.

London, im Juni 1891.