

325. H. Hock und H. Stuhlmann: Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl.

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

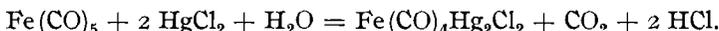
(Eingegangen am 14. August 1928.)

Die Fähigkeit verschiedener Quecksilbersalze, mit anorganischen bzw. organischen Verbindungen Anlagerungsprodukte (Molekülverbindungen) zu bilden, die in einer zweiten Reaktionsphase oftmals zu entsprechenden Substitutionsprodukten führen, ist in sehr zahlreichen Fällen experimentell untersucht worden. Wir haben Versuche über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (und andere Carbonyle), angestellt und hierbei sehr charakteristische Reaktionen aufgefunden, über die wir, soweit sie bereits geklärt werden konnten, im Nachfolgenden berichten wollen.

In den Untersuchungsbereich wurden die Nitrates des ein- und zweiwertigen Quecksilbers gezogen, ferner Quecksilbersulfat, -acetat, -cyanid und die Quecksilberhalogenide, vornehmlich Quecksilberchlorid, dessen Einwirkung auf Eisenpentacarbonyl näher beschrieben werden soll.

Läßt man eine wäßrige Lösung von Sublimat auf Eisenpentacarbonyl bei Zimmer-Temperatur einwirken, so bemerkt man alsbald nach dem Schütteln mit dem in Wasser praktisch nicht löslichen Carbonyl die Bildung einer gelblichweißen Fällung. Ist genügend Quecksilbersalz in der Lösung vorhanden, so verschwindet das Carbonyl nach wenigen Minuten vollständig. Gleichzeitig entweichen große Mengen von Kohlendioxyd, die die Suspension des gebildeten Niederschlages in Wasser stark aufblähen. Außerdem ist die Reaktion mit erheblicher Wärme-Tönung verbunden.

Wie die nähere Untersuchung des Produktes und der Verfolg der Umsetzung gezeigt haben, reagieren 2 Mol. Sublimat mit 1 Mol. Carbonyl. Unter den Bedingungen der wäßrigen Lösung vollzieht sich folgende Reaktion:



Der ausgefallene Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren mehrmals mit Wasser gewaschen, durch Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet (zu diesem Zweck kann auch Aceton verwendet werden) und ist dann genügend rein zur Analyse (Ausbeute etwa 95% d. Th., bezogen auf Carbonyl).

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Ber. Fe 8.73, CO 17.50, Hg 62.69, Cl 11.10.

Gef. „ 8.70, „ 17.15, „ 62.61, „ 11.28.

Der Verlauf der Umsetzung wurde gleichfalls quantitativ verfolgt und dabei die Richtigkeit der obigen Reaktionsgleichung bestätigt gefunden:

Eine abgewogene Menge Quecksilberchlorid (man verwendet etwas mehr als die berechnete Menge) läßt man in Form von wäßriger Lösung zu dem gleichfalls abgewogenen Carbonyl tropfen und unterstützt durch öfteres Schütteln den Reaktionsverlauf. Die lebhaft entwickelte Kohlensäure wird nach vorheriger Trocknung in gewogenen Kaliapparaten aufgefangen und alsdann die noch in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure durch längeres Ausspülen mit von Kohlensäure gereinigter Luft verdrängt. Der gebildete Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser getrocknet und gewogen, im Filtrat wird die gebildete Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

Angewandt: 3.99 g Carbonyl, 11.85 g Sublimat.

Ber. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 13.04 g, CO_2 0.897 g, HCl 1.49 g.

Gef. „ 12.2 g, „ 0.8705 g, „ 1.46 g.

Die gefundenen Werte liegen etwa zwischen 94 und 98% der theoretisch zu erwartenden, was einer genügenden Übereinstimmung entspricht, wenn man bedenkt, daß das verwendete Carbonyl trotz sorgfältiger Redestillation nie ganz rein zu erhalten ist.

Die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf das Carbonyl wurde weiterhin in Aceton-Lösung untersucht, worin sich das HgCl_2 bekanntlich reichlich löst unter teilweiser Bildung einer Aceton-Sublimat-Anlagerungsverbindung, die sich bei tieferen Temperaturen leicht isolieren läßt¹⁾. Auch das Carbonyl ist in Aceton sehr gut löslich. Der Reaktionsverlauf ist folgender: Zunächst entstehen citronengelbe, dünne, nadelförmige Prismen (unter dem Mikroskop sehen sie farblos aus), die sehr unbeständig sind. Um ihre Zersetzung einzuschränken, haben wir für starke Kühlung Sorge getragen. Es zeigte sich, daß die bei Zimmer-Temperatur alsbald einsetzende, allerdings geringe Gasentwicklung sich auf diese Weise vermeiden läßt.

Aus einer acetonischen Lösung, die auf 1 Mol. Pentacarbonyl etwas mehr als 1 Mol. Quecksilberchlorid enthielt (10 g Carbonyl auf 15 g HgCl_2), ist uns so die Isolierung einer leicht zersetzlichen Verbindung gelungen, und zwar wirkt unter diesen Bedingungen 1 Mol. Quecksilberchlorid auf 1 Mol. Carbonyl ein unter Bildung eines Anlagerungsproduktes; dabei muß es vorläufig noch dahingestellt bleiben, ob unter anderen molekularen Mischungsverhältnissen (z. B. 1 Mol. Carbonyl auf etwas mehr als 2 Mol. Quecksilberchlorid) nicht Additionsprodukte entstehen, die auf 1 Mol. Carbonyl mehr als 1 Mol. Quecksilberchlorid enthalten, worauf gewisse Anzeichen hinzudeuten scheinen.

Das bislang untersuchte einfache Anlagerungsprodukt ergab folgende Analysenwerte:

$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{HgCl}_2$.	Ber. Fe 11.9, Hg 42.5, Cl 15.15.
	Gef. „ 11.9, „ 43.0, „ 14.5.

Die Anfertigung der Analyse gestaltete sich recht schwierig wegen der außerordentlich leichten Zersetzlichkeit des gebildeten Körpers, der sich an der Oberfläche alsbald in die stabilere, aus wäßriger Lösung unmittelbar erhaltene Verbindung umzuwandeln beginnt, erkenntlich an dem Auftreten gelblichweißer Krusten, deren Bildung besonders bei Zutritt von Feuchtigkeit gefördert wird. Schüttelt man das Anlagerungsprodukt mit Wasser, so erfolgt sofort vollständige Umwandlung in $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Salzsäure. Zweckmäßig führt man die Umwandlung in der Weise aus, daß man die Anlagerungsverbindung in Aceton aufnimmt, worin sie ziemlich leicht löslich ist, und die Lösung alsdann mit Wasser zersetzt.

Beim trocknen Erhitzen im Röhrchen zerfällt die Anlagerungsverbindung, wenigstens teilweise, schon bald unter Abgabe von Eisenpentacarbonyl, das sich im kälteren Teil des Rohres kondensiert.

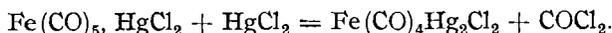
Filtriert man den citronengelben Krystallbrei nicht ab, sondern läßt ihn mit dem Aceton etwa 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so nimmt das vorher gelb gefärbte Aceton zusehends dunkelrothbraune Färbung an. Man kann beobachten, wie die citronengelben Krystalle allmählich wieder verschwinden. An ihrer Stelle erscheinen dicke Krusten, die aus

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 54, 121 [1906].

noch verunreinigten, aber vorzüglich ausgebildeten Krystallen bestehen. Gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit den typischen Geruch nach Mesityloxyd und Phoron an.

Die abfiltrierten Krystalle, die zunächst durch die noch anhängende Mutterlauge braunrot gefärbt sind, lassen sich durch mehrmaliges Waschen mit Aceton in hellgelbe Krystalle überführen, die nach dem Trocknen zur Analyse geeignet sind. Beim Abfiltrieren von der acetonischen Mutterlauge tritt in der Saugflasche lebhaftes Schäumen auf, herrührend von gelöster Kohlensäure.

Die Krystalle haben, wie sich gezeigt hat, dieselbe Zusammensetzung wie die aus der wäßrigen Lösung erhaltene Fällung. Die Reaktion verläuft in der acetonischen Lösung in der Weise, daß zunächst das instabile Anlagerungsprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{HgCl}_2$ gebildet wird. Ist Sublimat im Überschuß vorhanden, so erfolgt im Verlauf von wenigen Tagen die Reaktion formal nach der Gleichung:



Diese Umsetzung tritt auch ein, wenn man anfänglich auf 1 Mol. Carbonyl nur 1 Mol. Sublimat verwandt hat, nur bleibt dann natürlich restliches Eisenpentacarbonyl in der Flüssigkeit, das sich allmählich in nicht näher untersuchter Weise zersetzt. Bei längerem Stehen der acetonischen Lösung scheiden sich mit der Zeit auch Krystalle von Ferrochlorid ab, was durch die stark halogen-entziehende Wirkung des Eisencarbonyls leicht erklärlich ist. Die Bildung des nach der Gleichung zu erwartenden Phosgens konnte bislang nicht nachgewiesen werden, zudem waren immerhin noch Feuchtigkeits-Spuren zugegen, obwohl eine Versuchsreihe mit wasser- und alkoholfreiem Aceton durchgeführt worden war. Das entstehende Phosgen wird durch Wasser in Kohlendioxyd und Salzsäure hydrolysiert, worauf die entstandene Salzsäure weiterhin auf Aceton unter Bildung von Mesityloxyd einwirkt. Da diese Reaktion wiederum mit Wasser-Abspaltung verknüpft ist, so werden stets neue Wasser-Mengen zur Zersetzung des Phosgens bzw. der primären Anlagerungsverbindung verfügbar.

Wendet man bei dem Versuch in Aceton 1 Mol. Carbonyl auf etwas mehr als 2 Mol. Sublimat an, so erhält man eine Ausbeute von etwa 83%, bezogen auf das angewandte Carbonyl.

Bringt man eine äthylalkoholische Sublimat-Lösung auf Eisenpentacarbonyl unter Umschütteln zur Einwirkung, so wird auch hier das Carbonyl, das im Alkohol nur wenig löslich ist, alsbald umgesetzt. Es entsteht schließlich eine gelblichweiße Krystallmasse, die unter dem Mikroskop schön ausgebildete Krystalle zeigt. Aus der nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen vom Niederschlag befreiten Mutterlauge krystallisieren nach weiterem Stehen abermals Krystalle, deren nachträgliches Ausfallen aber höchstwahrscheinlich nicht auf leichter Löslichkeit, sondern auf späterer Bildung beruht. Der mit Alkohol und Äther gewaschene und getrocknete Körper zeigt bei der Analyse und dem sonstigen Verhalten Identität mit dem oben erwähnten Produkt, d. h. es handelt sich gleichfalls um die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Ob sich hierbei, wie es den Anschein hat, zunächst wie in Aceton-Lösung gleichfalls ein unbeständiges Anlagerungsprodukt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ an HgCl_2 , wenn auch zweifellos viel schneller zerfallend, bildet, konnte noch nicht einwandfrei festgestellt

werden, um so weniger als auch hierbei immerhin der absolute Ausschluß von Wasser nicht gewährleistet war.

Das bei der Reaktion frei werdende Phosgen wird wahrscheinlich beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung auf den Lösungsalkohol einwirken. Die Vermutung liegt nahe, daß sich hierbei Kohlensäure-Äthyl-Derivate bilden, jedoch konnten diese bisher nicht nachgewiesen werden.

Eigenschaften des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$.

Der Körper krystallisiert aus Aceton in kurzen, gedrungenen, in der Prismenzone ziemlich flächenreichen, monoklinen Krystallen. (Mit der weiteren krystallographischen Untersuchung ist Hr. Dipl.-Ing. Buschendorf beschäftigt.)

Auffällig ist die außerordentliche Schwerlöslichkeit in fast allen gebräuchlichen Medien. In Aceton ist der Körper etwas löslich; konz. Salpetersäure und Königswasser nehmen ihn unter Zersetzung auf. Mit Salpetersäure beobachtet man deutlich eine „sukzessive, partielle“ Lösung. Dabei geht zuerst der Carbonylrest unter Abscheidung von Quecksilberchlorür in Lösung, das dann unter lebhafter NO_2 -Entwicklung von der Salpetersäure in bekannter Weise aufgenommen wird. Mit Alkalien, wie Ammoniak und Natronlauge, tritt, wenn auch langsam, nach und nach Zersetzung ein unter Gasentwicklung.

Wie zu erwarten war, zeigt der Körper keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen tritt bei etwa 100° bereits eine geringe Dunkelfärbung auf, bei 140° wird Kohlenoxyd abgegeben, und etwas über 300° wird die Spaltung vollständig, wobei Eisen und Kalomel zurückbleiben. Die Verbindung zerfällt also viel schwerer als das Anlagerungsprodukt von Carbonyl und Quecksilberchlorid, und zwar entweicht, wie bemerkt, in diesem Falle Kohlenoxyd.

Die Schwerlöslichkeit der Verbindung und damit die Schwierigkeit, sie umzukrystallisieren, stand oft einer wünschenswerten Genauigkeit der Analysenresultate hindernd entgegen; so wurde z. B. bei fast allen Analysen der Wert für Cl (s. o.) immer etwas zu hoch gefunden, was vielleicht auf okkludiertes HCl zurückzuführen ist.

Was die Konstitution anlangt, so ist die einfachste Annahme wohl die, daß das doppelmolekulare Quecksilberchlorür den Bindungswert einer CO-Gruppe übernimmt. Es erschien verlockend, diese Annahme durch Aufspaltung des Körpers in Eisentetracarbonyl und Quecksilberchlorür zu bestätigen. Die thermische Zersetzung tritt jedoch erst bei einer Temperatur ein, bei der dem Eisentetracarbonyl keine Beständigkeit mehr zukommt.

Während der Körper seine Verwandtschaft zum Kalomel in erster Linie durch seine Schwerlöslichkeit kundtut, ist er andererseits wie das Eisentetracarbonyl verhältnismäßig stabil. Die Krystalle sind lange an der Luft beständig, verfärben sich dabei allerdings ein wenig. Bekanntlich ist das Eisenpentacarbonyl recht wenig beständig. Mit diesem schließlich, aus dem der Körper entstanden ist (vermutlich ist eine CO-Gruppe im Pentacarbonyl lockerer gebunden als die anderen vier), hat er die monokline Krystallform gemeinsam. Man darf vermuten, daß die bisher nicht vorgenommenen röntgenographischen Untersuchungen sowohl des Eisenpentacarbonyls wie des hier besprochenen Produktes zu interessanten Beziehungen führen werden.

Ob die besprochene Reaktion zu einer Quecksilber-Bestimmungsmethode führen wird, muß dahingestellt bleiben, bestimmt aber läßt sie sich ausbauen zu einer Methode zur quantitativen Erfassung von Eisenpentacarbonyl, die alsdann lediglich in einer Säure-Titration besteht (vergl. obige Zersetzungsgleichung).

Was die Reaktion von Pentacarbonyl mit anderen Quecksilberverbindungen anlangt, so haben Versuche mit Mercuribromid bzw. -jodid bislang noch zu keinen greifbaren Ergebnissen geführt. Hingegen wirkt Mercuriacetat in Aceton-Lösung sowohl als auch in Wasser auf Pentacarbonyl prompt ein. Mercurinitrat, in Wasser gelöst, zeigt anfänglich eine gelbliche Fällung, die jedoch alsbald verschwindet, d. h. in schmutzig-graugrün übergeht. Es hat den Anschein, daß die Nitratgruppen nach Eintritt der ersten Reaktion den Carbonylrest weiterhin afoxydieren, wobei offenbar Quecksilber-Abscheidung erfolgt. Mit Mercuronitrat tritt unter lebhafter Gasentwicklung sofort Quecksilber-Abscheidung ein. Mercurisulfat zeigt in wäßriger Lösung gleichfalls Einwirkung unter Bildung eines gelblichen Niederschlags.

Außerdem haben wir Arbeiten begonnen, die die Einwirkung anderer Metallsalze (Zn, Ag, Sn) auf Carbonyle zum Gegenstand haben; wir bitten, uns dieses Gebiet noch für kurze Zeit zu überlassen. Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinen auf Eisenpentacarbonyl sind nach dem Erscheinen der interessanten Arbeit von Hieber und Sonnenkalb²⁾ unsererseits eingestellt worden. Der eine von uns (Hock) war hierbei zu ähnlichen Ergebnissen wie die genannten Autoren gelangt. Auch eine Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf Pentacarbonyl ist im Gange.

Bei der Einwirkung von Pyridin auf Eisenpentacarbonyl ist es uns nicht gelungen, das von Kunz und Kreß³⁾ beschriebene Derivat vom Eisenheptacarbonyl zu erhalten, vielmehr stehen wir, wie Hieber und Sonnenkalb, der Existenz eines Eisenheptacarbonyls skeptisch gegenüber.

Der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges. möchten wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für das uns liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellte Eisenpentacarbonyl aussprechen.

326. Richard Falck und Werner Coordt: Der Methoxyl-Gehalt beim Lignin- und Cellulose-Abbau des Holzes.

[Aus d. Mykolog. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 1. September 1928.)

In der ersten Mitteilung über den Lignin- und Cellulose-Abbau des Holzes¹⁾ sind zwei verschiedene Arten des Holzabbaues in bezug auf den Verbrauch von Cellulose und Lignin nachgewiesen worden: Korrosion und Destruktion. Der Lignin-Gehalt wurde damals nach der Methode von H. Urban ermittelt. Als charakteristischer Bestandteil des Lignins ist die Methoxylgruppe analytisch leicht bestimmbar.

Die erste Arbeit soll nun durch Mitteilung des Methoxyl-Gehaltes in den bei der obengenannten Untersuchung verwendeten Substanzen ergänzt werden. Die Gewichtsprocente für Lignin und Methoxyl sind in ver-

²⁾ B. 61, 1424 [1928].

³⁾ B. 60, 367 [1927].

¹⁾ B. 60, 225 [1925].