

bleibt Äthylidenperoxyd als zähflüssiger, schwach gelblicher Rückstand. Mit diesem Produkt führten wir die meisten unserer Versuche aus.

Die Substanz ließ sich bei sehr vorsichtigem Erwärmen im Platin-Schiffchen nach der Preglschen Mikro-elementaranalyse verbrennen.

4.700, 6.527 mg Sbst.: 6.977, 9.270 mg CO<sub>2</sub>, 2.872, 4.090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 40.00, H 6.72. Gef. C 40.49, 38.76, H 6.83, 7.01.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: 150.2 mg Sbst. wurden in wenig Alkohol gelöst und die Lösung unter Schütteln in 45° warme HJ-Lösung gegeben. Nach 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>-stdg. Stehen im verschlossenen Kolben wurde bei Zimmer-Temperatur titriert: verbraucht 45.6 ccm n/10-Thiosulfat-Lösung (nach Abzug einer Nullbestimmung), entspr. 36.5 mg O<sub>2</sub>, ber. 40.0 mg O<sub>2</sub>; gef. 90%.

Einwirkung von Alkali: Zu 319 mg Sbst. wurden 10.0 ccm n-NaOH im Kolben am Rückflußkühler gegeben. Zunächst bildete sich eine feste Masse, die beim Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade allmählich in Lösung ging. Dann wurde noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei hellbraun. Die unverbrauchte Natronlauge wurde dann unter Verwendung von Thymol-phthalein als Indicator (der Umschlag von Phenol-phthalein ist in der braunen Lösung zu schlecht zu sehen) zurücktitriert. Verbraucht 4.75 ccm n-NaOH, entspr. 0.285 g Essigsäure = 89% der Theorie.

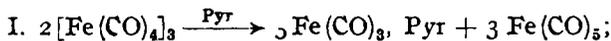
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

### 377. W. Hieber und H. Vetter: Zur Kenntnis der Reaktionen des Eisentetracarbonyls. (IX. Mittel. über Metallcarbonyle<sup>1</sup>.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 20. Juli 1931.)

Das Eisentetracarbonyl ist gegenüber dem Eisenpentacarbonyl durch ganz besonders große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Dies stent, wie früher<sup>1</sup>) gezeigt wurde, mit der trimeren Struktur des Tetracarbonyls in Zusammenhang, die inzwischen auch auf röntgen-analytischem Weg von R. Brill<sup>2</sup>) für das krystallisierte Tetracarbonyl nachgewiesen werden konnte. Weiterhin ist diese ausgeprägte Reaktionsfähigkeit auch darin begründet, daß die Umsetzungen des Eisentetracarbonyls unter verschiedenartigen Disproportionierungen in Eisenpenta- und -triacarbonyl erfolgen, wobei letzteres unter Bildung von Anlagerungsverbindungen stabilisiert wird. Besonders solche Stoffe, die großes Additionsvermögen gegenüber Eisenverbindungen besitzen, wirken daher lebhaft unter Bildung von Triacarbonyl-Derivaten auf Tetracarbonyl ein, wie z. B. Pyridin (I); aber selbst Methanol, das viel schwächer an Eisen gebunden wird, ist hierzu noch befähigt (II):



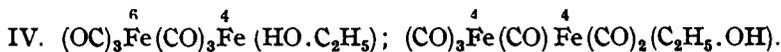
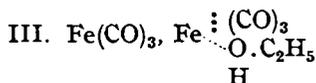
Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die entstehenden Triacarbonylverbindungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung aus gleichen

<sup>1</sup>) VIII. Mittel: W. Hieber u. E. Becker, B. **63**, 1405 [1930].

<sup>2</sup>) R. Brill, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **77**, 36 [1931].

Molekülen (M) der Komponenten,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , M, besitzen; außerdem konnten die Reaktionen von den genannten Gesichtspunkten aus auf noch andere Stoffe, die wie Pyridin oder Methanol sich an Eisen zu binden vermögen, ausgedehnt werden.

Geht man von Methanol zunächst zum Äthylalkohol über, so führt die sinngemäß analoge Reaktion nur zu einer Verbindung  $2 \text{Fe}(\text{CO})_3, 1 \text{C}_2\text{H}_5, \text{OH}$ ; die Disproportionierung des Tetracarbonyls verläuft im übrigen ebenso wie bei der Umsetzung mit Methanol (II). Besonderes Interesse war aber der Molekulargewichts-Bestimmung zuzuwenden, da sich die Methanol-Verbindung in Wasser wie in Benzol als monomer erwies<sup>1)</sup>, also sich nicht unter Dissoziation in die Komponenten löst. Bei der Di-eisentricarbonyl-Verbindung mit Äthylalkohol ist in wäßriger Lösung auf Grund der Gefrierpunkts-Erniedrigung Dissoziation in 2 Teile anzunehmen, und zwar jedenfalls — unter Berücksichtigung des früheren Ergebnisses — in  $\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{Fe}(\text{CO})_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{OH}$ . Selbstverständlich kommt eine Hydratisierung des freien Tricarbonyls in Frage; immerhin ist es möglich, daß eine solche nicht stattfindet, da verschiedene Versuche darauf hinweisen, daß Eisentricarbonyl ein frei existierendes, neues Eisencarbonyl<sup>2)</sup> von großer Sauerstoff- und Säure-Empfindlichkeit darstellt, das wie alle Metallcarbonyle keine oder nur geringe hydrophile Eigenschaften besitzt. Auch die früher beschriebene Tricarbonyl-Methanol-Verbindung gibt, wie später festgestellt wurde<sup>4)</sup>, im Vakuum oberhalb  $60^\circ$  leicht die Hälfte ihres Methylalkohols ab unter Übergang in  $2 \text{Fe}(\text{CO})_3, 1 \text{CH}_3, \text{OH}$ . Die Konstitution der Dieisentricarbonyl-Verbindungen kann molekular (III) oder dimer als Dieisenhexacarbonyl (IV) aufgefaßt werden, wie bei anderen bekannten Derivaten des Eisencarbonyls<sup>5)</sup>:



Die Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser scheint eher — jedoch nicht zwingend — für die erste Ansicht zu sprechen.

Außer den genannten Alkoholen sind prinzipiell auch andere sauerstoffhaltige Stoffe zu ähnlichen Reaktionen mit Eisentetracarbonyl unter Bildung tiefroter Tricarbonyl-Derivate befähigt. Bei schwerflüchtigen Stoffen, wie höheren Alkoholen, Glykol u. a., begegnet jedoch die Isolierung der Reaktionsprodukte aus den intensiv roten Lösungen erheblichen Schwierigkeiten, zumal infolge der Zersetzlichkeit der Carbonyle auch nicht bei höherer Temperatur ( $> 100^\circ$ ) gearbeitet werden kann. Ketone u. a. Substanzen wirken außerdem in zweiter Linie in einer noch nicht näher bekannten Weise, vielleicht unter Mitwirkung des koordinativ gebundenen, reaktionsfähigen<sup>3)</sup> Kohlenoxyds, zersetzend. Interesse verdient noch die Reaktion des Eisentetracarbonyls mit Wasserdampf, der sich bei Sauerstoff-Ausschluß unter Bildung einer klaren, roten Lösung über dem Tetracarbonyl kondensiert.

<sup>1)</sup> Naturwiss. 19, 360 [1931].

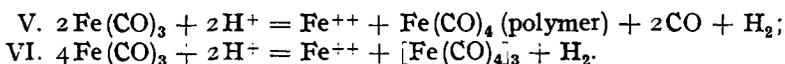
<sup>4)</sup> H. Reihlen u. Mitarbeiter, A. 482, 167, 180 [1930].

<sup>5)</sup> S. z. B. 5. Mitteil. über Metallcarbonyle, B. 63, 974 [1930].

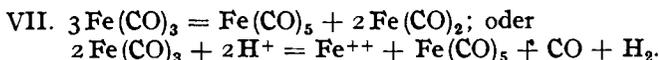
siert, während gleichzeitig Eisenpentacarbonyl abdestilliert. Die Umsetzung tritt jedoch nur in so geringem Maße ein, daß es nicht gelingt, das entstehende Tricarbonyl(-Hydrat?) zu isolieren, dessen qualitatives Verhalten sich hinsichtlich Löslichkeit und Säure-Reaktion als analog mit dem der anderen Tricarbonylverbindungen erwies.

Ein eindeutiges, positives Resultat ergab die Reaktion mit Acetonitril, die gleichfalls zu einer tiefroten Verbindung der Zusammensetzung  $2\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CN}$  führt. Bei der Umsetzung wird, im Sinne der Gleichung II,  $\frac{1}{3}$  Mol  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pro Atom Fe gebildet; andererseits findet kaum nennenswerte CO-Entwicklung statt, und es entsteht in geringer Menge eine nicht näher definierte, braune, CO-haltige Substanz, so daß wohl eine Nebenreaktion, bei der Kohlenoxyd verbraucht wird, anzunehmen ist. — Die Affinitäts-Absättigung zwischen Fe und Acetonitril erfolgt jedenfalls am Stickstoff des Nitrils:  $(\text{OC})_3\text{Fe} \dots \text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ . Läge Fe—C-Bindung (mit dem Nitril-C) vor, so müßte die Substanz den Charakter der reinen Eisencarbonyle zeigen, bei denen bekanntlich stets der Kohlenoxyd-Kohlenstoff am Metall gebunden ist, ähnlich wie auch bei den komplexen Cyaniden, die jedoch Salzcharakter besitzen. Tatsächlich ist aber die Eisentricarbonyl-Acetonitril-Verbindung nach Farbe, Löslichkeits-Verhältnissen, Säure-Empfindlichkeit u. a. ganz den Eisencarbonyl-Derivaten mit N-haltigen Molekülkomponenten (Aminen) an die Seite zu stellen. Das Acetonitril besitzt bekanntlich<sup>6)</sup> auch sonst die Fähigkeit, sich (wie auch HCN u. a. Nitrile) an Salze, speziell Halogenide, zu addieren, niemals jedoch in so ausgeprägtem Maße wie Amine.

Die charakteristische Säure-Zersetzung der substituierten Eisencarbonyle wurde schon mehrfach erwähnt. Bei den Tricarbonyl-Derivaten verläuft sie prinzipiell nach einer der folgenden Gleichungen, die jedoch, wie genaue Untersuchungen dieser wichtigen Reaktionen ergaben, nur in relativ seltenen Idealfällen<sup>7)</sup> genau erfüllt sind:



Die Reaktionen sind stark von äußeren Bedingungen, wie Temperatur, Konzentration und Art der Säure, abhängig. Wechselseitiger Austausch der CO-Moleküle hat ferner auch das Auftreten von Pentacarbonyl zur Folge, z. B.:



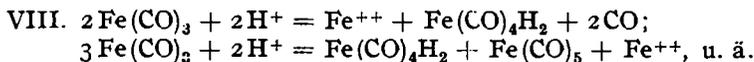
Aber auch nach Berücksichtigung des gesamten Kohlenoxyds, das nach der Reaktion als Eisen-tetra- und -pentacarbonyl erscheint, ist die Menge des freien CO oft noch zu gering; dasselbe gilt insbesondere auch vom Wasserstoff, der häufig nicht in der zu erwartenden, dem Eisen(II)-Ion äquivalenten Menge beobachtet wird. Eine wesentlich weitere<sup>8)</sup> Aufklärung erfahren diese Verhältnisse durch die neuerdings<sup>9)</sup> gewonnene Erkenntnis

<sup>6)</sup> s. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen [2. Aufl., 1927], S. 192ff.

<sup>7)</sup> 8. Mitteil. über Metallcarbonyle, B. 63 [1930], 1408, 1410 (die Neutralteile sind in den Gleichungen weggelassen).

<sup>8)</sup> außer den früher, 5. Mitteil. B. 63 [1930], 976f., genannten Komplikationen, betr. die Sekundärreaktion zwischen CO und naszierendem Wasserstoff und die Absorption von Wasserstoff im abgeschiedenen Tetracarbonyl.

der Existanz des Eisencarbonylwasserstoffs, dessen Bildung auch bei der Säure-Zersetzung der substituierten Eisencarbonyle häufig erfolgt und sich bereits in geringsten Mengen durch den intensiven, äußerst widerlichen Geruch verrät:

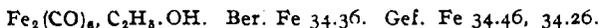


Es bedarf ganz besonderer Vorsichtsmaßnahmen, um diese definierte, außerordentlich empfindliche Eisen-Wasserstoff-Verbindung quantitativ zu fassen und auf ihre einzelnen Bestandteile zu analysieren, so daß das im allgemeinen festzustellende Fehlen an CO und H<sub>2</sub> bei den Säure-Reaktionen der substituierten Eisencarbonyle leicht verständlich wird. Die Versuche über Bildung, Analyse und Eigenschaften des Eisencarbonylwasserstoffs, die zum Teil schon abgeschlossen sind, sollen im Zusammenhang mitgeteilt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Eisentetracarbonyl und Äthylalkohol.

Die Darstellung des Dieisenhexacarbonyl-äthanol erfolgt bei Ausschluß der Feuchtigkeit und des Luft-Sauerstoffs in Stickstoff-Atmosphäre in der früher beschriebenen Carbonyl-Apparatur. Zur Verwendung kamen 4–5 g Eisentetracarbonyl und 70 ccm reiner, ca. 99.5 proz. Äthylalkohol. Die Reaktion, die unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei der Einwirkung von Methanol beschrieben, vor sich geht, wird durch Erhitzen unter Rückfluß solange fortgesetzt, bis keine Gasentwicklung (CO) mehr festzustellen ist. Nach Abdestillieren etwa der halben Alkohol-Menge wird von spurenweise gebildeter, unlöslicher Substanz abfiltriert. Die Isolierung der reinen Äthanol-Verbindung gestaltet sich infolge der geringeren Flüchtigkeit des Äthylalkohols bereits erheblich schwieriger als beim Tricarbonyl-methanol-eisen. Nach dem Eindunsten des klaren roten Filtrats im Vakuum bei höchstens 40° besitzt die Verbindung infolge anhaftenden Alkohols klebrige Konsistenz. Man digeriert daher mehrfach mit 20–30 ccm leichtsiedendem (40°) Petroläther, der den Alkohol z. T. herauslöst; die völlige Entfernung des nicht gebundenen Alkohols erfolgt aber erst beim Abdestillieren des Petroläthers im Vakuum (11 mm), wodurch der restliche Alkohol mitverdampft. Die tiefrote, feinkristalline Verbindung wird schließlich noch bei gewöhnlicher Temperatur am Hochvakuum getrocknet.



Die zunächst erhaltenen, stets noch klebrigen Produkte ergaben wechselnde Eisenwerte, die jedoch dem Eisen-Gehalt der normalen Äthanol-Verbindung, Fe(CO)<sub>5</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH, (ber. Fe 30.11) nahekommen; z. B. gef. Fe 29.85. — Das gleichzeitig gebildete, unlösliche, amorphe, rotbraune Produkt stellt jedenfalls, wie bei der Methanol-Reaktion, ein evtl. noch basisches und CO-haltiges Eisen(II)-äthylat dar; bei Anwesenheit von Spuren Luft tritt häufig Geruch nach Acetaldehyd auf.

Die Menge des bei der Reaktion gebildeten Eisenpentacarbonyls wurde im Destillat durch eine Eisen-Bestimmung ermittelt und zu 30–33 Mol.-Proz., berechnet auf die angewandte Menge Tetracarbonyl, gefunden.

Die Äthanol-Verbindung ist in Wasser, Benzol, Äther oder anderen indifferenten organischen Mitteln in geringer Menge mit intensiv roter Farbe löslich. Aus ihrer wäßrigen Lösung läßt sie sich mit Äther ausschütteln.

Luft bewirkt Zersetzung dieser Lösungen, wobei zunächst Eisentetracarbonyl entsteht (loc. cit., S. 1410).

Die Molekulargewichts-Bestimmungen in Wasser ( $K = 18.5$ ) wurden in Stickstoff-Atmosphäre in einem Kryoskop mit elektromagnetischer Rührvorrichtung und eingeschliffenem Beckmann-Thermometer durchgeführt (Molgew. ber. 325.77 für  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6, \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ ):

0.3533 g Sbst. in 20.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta = 0.189^\circ$ , gef. Molgew. 172.9; — 0.3533 g Sbst. in 25.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta = 0.151^\circ$ , gef. Molgew. 173.1. — 0.2365 g Sbst. in 20.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta = 0.125^\circ$ , gef. Molgew. 175.0.

### Eisentetracarbonyl und Acetonitril.

Der Reaktionsverlauf zwischen Eisentetracarbonyl und Acetonitril ist demjenigen mit Methylalkohol weitgehend analog. Auf 5 g Tetracarbonyl wurden 50 ccm Acetonitril angewandt. Die Isolierung der entstehenden Dieisenhexacarbonyl-Verbindung, die in tiefroten Krusten kristallisiert, gelingt ebenso gut wie bei der Methanol-Verbindung und ist wesentlich leichter als bei der entsprechenden Substanz mit Äthylalkohol.

0.1950, 0.1007 g Sbst.: 0.0974, 0.0504 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.3150 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 744 mm).

$\text{Fe}_2(\text{CO})_6, \text{CH}_3.\text{CN}$ . Ber. Fe 34.82, N 4.37. Gef. Fe 34.94, 35.00, N 4.15.

{Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach der früher<sup>9)</sup> beschriebenen Methode durchgeführt.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei der Einwirkung von Acetonitril auf Eisentetracarbonyl nur eine geringe Menge CO frei wird:

0.7179, 0.4244 g Tetracarbonyl + 10 ccm Acetonitril: 5.478, 2.897 ccm CO (reduz.), entspr. 0.057, 0.051 Mol. CO/Fe.

!Andererseits entsteht bei der Reaktion auch bei peinlichstem Feuchtigkeits-Ausschluß in geringer Menge ein amorphes, braunes Pulver wechselnden Eisen-Gehalts (40 bis 50% Fe), das noch wesentlich CO besitzt; mit konz. Salzsäure scheidet es unter Gasentwicklung Tetracarbonyl ab; verd. Säuren geben nach anfänglicher Rotfärbung unter geringer Gasentwicklung außerdem Eisencarbonylwasserstoff (Geruch).

Die Menge des bei der Reaktion mit Acetonitril abdestillierten Pentacarbonyls wurde, wie bei den anderen erwähnten Umsetzungen, zu 30 Mol-Proz. ermittelt; 4.8280 g Tetracarbonyl + 50 ccm  $\text{CH}_3.\text{CN}$ : 1.6975 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5 = 0.301$  Mol.

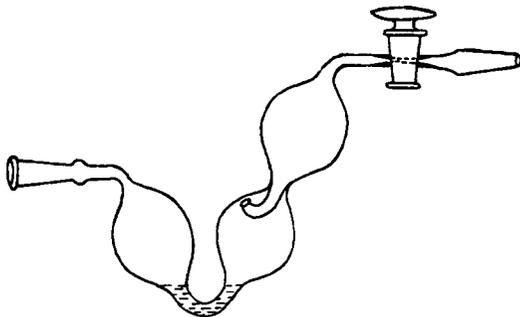
Die Löslichkeits-Verhältnisse wie auch die anderen Eigenschaften der Acetonitril-Verbindung entsprechen denjenigen der analogen Alkohol-Verbindungen.

### Säure-Zersetzung der Eisentricarbonyl-Verbindungen.

Bei den Säure-Reaktionen ist nach den im allgemeinen Teil auseinandergesetzten Vorgängen neben dem Auftreten von CO und  $\text{H}_2$  mit der Entstehung von (flüchtigem) Eisenpentacarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff zu rechnen; Eisen(II)-Ion und Eisentetracarbonyl bleiben in der Reaktionslösung zurück. Die Zersetzungen wurden in kleinen zylindrischen Gefäßen (Inhalt ca. 20 ccm) ausgeführt, die am unteren Ende kugelförmig aufgeblasen und seitlich mit Hahn und Normalschliff versehen sind. Die Säure, in den folgenden Fällen stets 30-proz. Schwefelsäure, wird durch ein durch Schliff

<sup>9)</sup> l. c., S. 1414 (Anm. 7).

aufgesetztes Tropftrichterchen eingelassen. Nach dem Einwägen der Substanz verbindet man mit Hilfe von Normalschliffen mit einer Heizspirale (vergl. Fig. 2 der 5. Mitteil. über Metallcarbonyle, l. c.), sodann — nach Zwischenschaltung eines ca. 20 cm langen, während des Versuches auf 150° bis 200° erwärmten Glasrohres — mit einem, mit wenigen ccm konz. Schwefelsäure beschickten Blasenähler der nebenstehenden Form (zugleich als Tropfenfänger verwendbar), schließlich mit einer Quecksilber-Pumpe. Vor Beginn des Versuches wird die ganze Apparatur mit Hilfe der Pumpe völlig evakuiert. Danach wird die Säure langsam eingelassen; am Ende der Reaktion wurde in den folgenden Fällen noch vorsichtig erwärmt (60°).



Eisenpentacarbonyl und Carbonylhydrid werden in der Heizspirale (bei ca. 140°) und zum geringen Teil noch im dahinter befindlichen Glasrohr unter Bildung eines Eisenspiegels zersetzt; Spuren von Pentacarbonyl, die sich unter Umständen aus dem fein verteilten Eisen und nachströmendem CO wieder zurückbilden<sup>10)</sup>, werden erst in der konz. Schwefelsäure des Blasenählers vernichtet. Die entstandenen Gase werden am Ende der Reaktion vorsichtig abgepumpt und analysiert. Die Eisen-Bestimmungen aus dem in der Spirale und im Gaszähler vorhandenen Eisen ergaben zusammen mit dem Eisen des Tetracarbonyls in der Reaktionsflüssigkeit, das zur Analyse abgesaugt und mit konz. Salpetersäure zersetzt wird, das bei der Reaktion entstandene „Carbonyl-Eisen“ (einschließlich des Fe im gebildeten Fe(CO)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>).

Die Säure-Zersetzung der Äthanol-Verbindung erfolgt wesentlich im Sinne der Gleichung VI (S. 2342): es wird annähernd  $\frac{1}{4}$  des Gesamteisens in Eisen(II)-Ion verwandelt. Der „Wasserstoff-Wert“ ist dagegen sicher zu hoch infolge des Gehalts des abgepumpten Gases an Kohlenwasserstoffen, die durch Reduktion des Alkohols entstanden sind; denn nach der Explosion mit Sauerstoff war auch CO<sub>2</sub> in geringen Mengen vorhanden.

**0.4212 g Subst.:** 0.0500 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Fe<sup>++</sup>, entspr. 24.23% Fe vom Gesamt-Fe; — 0.1394 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Tetracarbonyl, entspr. 67.56% Fe vom Gesamt-Fe; — 0.0168 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Fe(CO)<sub>5</sub> etc., entspr. 8.14% Fe vom Gesamt-Fe; — 0.20 ccm CO<sub>2</sub>; 8.05 ccm CO; 16.28 ccm H<sub>2</sub> (reduz.) (ber. auf Fe<sup>++</sup> 14.03 ccm H<sub>2</sub>).

Bei der Acetonitril-Verbindung tritt die Reaktion eher gemäß Gleichung V ein; es wird aber nur sehr wenig Wasserstoff festgestellt:

**0.2727 g Subst.:** 0.0570 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Fe<sup>++</sup>, entspr. 41.76% Fe vom Gesamt-Fe; — 0.0737 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Tetracarbonyl, entspr. 54.00% Fe vom Gesamt-Fe; — (Rest als Fe(CO)<sub>5</sub> und Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>; 0.40 ccm CO<sub>2</sub>; 10.93 ccm CO; 4.53 ccm H<sub>2</sub> (reduz.) (ber. auf Fe<sup>++</sup> 15.99 ccm H<sub>2</sub>).

<sup>10)</sup> Bei anderen Versuchen konnte direkt das Verschwinden von feinen Eisenspiegeln im Kohlenoxydstrom bei 40—60° beobachtet und die Bildung von Pentacarbonyl nachgewiesen werden.

Die thermische Zersetzung des Eisencarbonyls in der Spirale bringt geringe Komplikationen mit sich, indem hierbei auch stets etwas  $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\text{FeO}$  gebildet wird<sup>1)</sup>; letzteres wiederum kann seinerseits durch Wasserstoff bzw. Carbonylhydrid reduziert werden, wodurch der Wasserstoff-Wert beeinträchtigt wird. Sicher sind daher in den angeführten Fällen nur die Werte für  $\text{Fe(II)}$ -Ion und „Carbonyl-Eisen“; die Angaben für Wasserstoff besitzen mehr nur orientierende Bedeutung. — Um diese Komplikationen auszuschalten, werden Pentacarbonyl und Carbonylwasserstoff am besten in geeigneten Vorlagen bei  $-40^\circ$  bzw.  $-180^\circ$  ausgefrozen und alsdann jeweils für sich analysiert. Über derartige Versuche, die zugleich den Nachweis für die Bildung und Zusammensetzung des Eisencarbonylwasserstoffs erbringen, wird später berichtet.

<sup>1)</sup> 5. Mittel.: B. 63, 986 [1930].

### 378. G. Ponzo: Berichtigung.

(Eingegangen am 19. Juni 1931.)

In Heft 6 dieser „Berichte“<sup>1)</sup> sagen die Hrn. E. Thilo und M. Heilborn, sie hätten „das Verhalten des schon von Hieber und Leutert, sowie von G. Ponzo beschriebenen Chlormethyl-glyoxim-Nickels gegen gasförmige  $\text{HCl}$  untersucht“.

Ich mache nun darauf aufmerksam, daß Hieber und Leutert<sup>2)</sup> sich nicht mit dem Methyl-chlor-glyoxim beschäftigt haben, sondern nur mit dem Chlor-glyoxim, und außerdem, daß ich und Baldracco<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, daß weder das  $\alpha$ - noch das  $\beta$ -Chlor-glyoxim ein Nickelsalz der Art  $(\text{DH})_2\text{Ni}$  gibt.

Turin, Chem. Institut d. Kgl. Universität, 16. Juni 1931.

<sup>1)</sup> B. 64, 1450 [1931]. <sup>2)</sup> B. 62, 1839 [1929]. <sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. 60, 425 [1930].

### Berichtigung.

Jahrg. 64 [1931], Heft 7, Abteil. A, S. 129, 104 mm v. o. lies „Pisa“ statt „Padua“.