

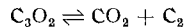
Im Gegensatz zum Porphyrin aus c-Hämin geht das Porphyrin aus dieser Lösg. nach Sättigen mit Natriumacetat und Zugabe von Äther-Eisessig in die Ätherphase über. Man sieht 5 Streifen. Unter den Daten der von mir ausgemessenen Mitten stehen die Zahlen, die Hill und Keilin⁹⁾ für Hämatoporphyrin fanden:

I. 625.3	II. 598.2	III. 569.4	IV. 531.9	V. 497.2
(625.0)	(597.5)	(568.1)	(529.5)	(496.0).

325. Alfons Klemenc und Georg Wagner: Pentacarbondioxyd, O:C:C:C:C:O.

[Aus d. Institut für Anorgan. u. Analyt. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 28. Juli 1937.)

In den fortgesetzten Untersuchungen zur Kenntnis des Dicarbondioxyd¹⁾, welches sich durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Kohlen-suboxyd nach der Gleichung



bei 200° gewinnen läßt, sind wir bei dem aus Malonsäure nach O. Diels und G. Meyerheim²⁾ gewonnenen Suboxyd auf ein besonderes Kohlenstoffoxyd gestoßen, das wir als Pentacarbondioxyd zu bezeichnen haben.

Wie schon in der genannten Arbeit betont worden ist, erfährt das Kohlen-suboxyd beim Erhitzen eine chemische Veränderung nach zwei Richtungen: In homogener Gasphase erfolgt die oben angegebene Reaktion, dann weiters Polymerisation des Suboxyds. Beide Reaktionen finden gleichzeitig statt; die Geschwindigkeiten, mit denen sie ablaufen, sind ungemein verschieden von einander und von äußeren Bedingungen so unerwartet stark abhängig, daß wir auch nach ausgedehnten Untersuchungen in dieser Richtung noch kein endgültiges Urteil über die hier vorwaltenden Reaktionshemmungen bzw. Beschleunigungen nach den beiden Richtungen abgeben können. Aus Malonsäure gewonnenes Kohlen-suboxyd polymerisiert sich bei der Zersetzung, wie schon Hr. Dr. Wechsberg³⁾ vor Jahren gefunden hat, fast vollständig. Dicarbonbildung ist in nur sehr geringem Ausmaße zu beobachten, aber es bleibt in der Zersetzungsröhre stets eine kleine Gasmenge übrig, welche weder Kohlendioxyd noch Kohlenoxyd sein kann. Dieses Gas hat denselben aggressiven Geruch wie Kohlen-suboxyd, ist aber von diesem durch seine große Beständigkeit sehr deutlich verschieden. Es greift im Gegensatz zum Suboxyd das Hahnfett nicht an, hat keine Neigung sich zu polymerisieren, ist absolut haltbar, kurz lauter Eigenschaften, welche es vorteilhaft von dem gewöhnlichen Suboxyd unterscheiden.

In einer Versuchsserie wurde nun das Gas gesammelt und quantitativ untersucht. Zu diesem Behufe wurde das sorgfältig gereinigte Kohlen-suboxyd, das nach den Angaben von O. Diels sowie nach A. Stock und H. Stolzenberg⁴⁾ hergestellt worden war, in einer 180 ccm fassenden, aus Jenaer Thermometerglas bestehenden Glasröhre (Durchmesser 2 cm) im elektrischen Ofen

¹⁾ A. Klemenc, R. Wechsberg u. G. Wagner, Ztschr. physik. Chem. (A) **170**, 97 [1934].

²⁾ B. **40**, 355 [1907].

³⁾ Dissertat. Universität Wien 1933.

⁴⁾ B. **50**, 498 [1917].

auf 200° erhitzt. Der Anfangsdruck schwankte zwischen 100—400 mm. Auf diese Weise wurden etwa 2 l Gas zersetzt. Das genannte stabile Gas ist gesammelt worden, bis schließlich soviel da war, daß eine weitere Reinigung vorgenommen werden konnte. Das Gas enthielt natürlich etwas Kohlendioxyd. Die Trennung ließ sich sehr leicht durchführen. Die Prüfung auf Reinheit erfolgte durch isotherme Destillation bei 0°.

Drucke	{	Zu Beginn	434 mm Hg
(unkorr.)	{	Nach dem Absieden der 1. Fraktion	421 mm Hg
	{	Nach dem Absieden der 2. Fraktion	421 mm Hg
	{	Nach dem Absieden der 3. Fraktion	421 mm Hg

Dampfdruck und Siedepunkt des Pentacarbondioxydes: Die Messung des Dampfdruckes erfolgte bei verschiedenen Temperaturen aus Temperaturbädern hinreichender Temperaturkonstanz. Man erhielt:

0°: 419 mm Hg, —67.7°: 235 mm Hg, —86.6°: 159 mm Hg.

Trägt man die Punkte im Koordinatensystem auf (log p, 1/T), so läßt sich aus der erhaltenen Geraden der Siedepunkt des Pentacarbondioxyds bestimmen. Man findet so Sdp. 105° (±3°).

Der Schmelzpunkt des Pentacarbondioxyds liegt unterhalb von —100°. Die Ausbeute, auf sorgfältig gereinigtes Kohlenboxyd bezogen, ist etwa 3%.

Analyse.

Es sind 2 voneinander unabhängige Methoden angewendet worden.

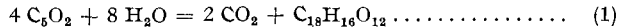
1) 2.548 ccm Gas (0°, 760 mm)⁵⁾ wurden mit etwa 1.6 ccm Wasser 3 Tage stehen gelassen. Die in der Lösung befindliche Kohlensäure wurde dann bei —65° im Hochvakuum mit der Toepler-Pumpe abgesaugt und gemessen.

Gef. 1.293 ccm CO₂ (0°, 760 mm).

Die Lösung wurde mit einer mit Malonsäure als Urtitersubstanz gestellten Barytlösung titriert.

Verbraucht 1.68 ccm 0.0499-n. Barytlauge.

Berechnung: Die Zersetzung des Pentacarbondioxyds mit Wasser erfolgt nach der Gleichung:



Verwendet wurden 2.548 ccm Gas; die Hälfte des angewendeten Volumens mußte das gebildete Kohlendioxyd ausmachen. Man fand 1.293, während $2.548/2 = 1.274$ ccm sich hätten ergeben müssen.

In der Lösung entsteht C₁₈H₁₆O₁₂, eine Tricarbonsäure. Unter Zugrundelegung der Gleichung 1 erhält man:

$$\text{ccm Gas} = \frac{4 \times 1.68 \times 0.0499}{3000} \cdot 22400 = 2.502,$$

während 2.548 ccm angewendet worden sind.

2) Verbrennung: Diese ist abweichend von den gewöhnlichen Methoden durchgeführt worden. Das Gas wurde nach Abmessung in den geschlossenen Kreislauf einer dreistufigen Quecksilber-Dampfstrahl-Diffusionspumpe eingeschlossen⁶⁾. In diesem Kreislauf befand sich ein Röhrchen mit Kupferoxyd, welches durch einen elektrischen Ofen auf etwa 500° erhitzt wurde. Das Gas wurde 3 Stdn. im Kreislauf darüber geschickt, wobei

⁵⁾ Die Abmessung des Gases erfolgte in besonderen Büretten, welche kleine Gasmenge unter niedrigem Druck genau zu bestimmen gestatten.

⁶⁾ s. z. B. in dem nächstens erscheinenden Buche: „Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen“ von A. Klemenc, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1938.

es zu Kohlendioxyd verbrannte. Alsdann wurde das Kohlendioxyd in einem Teil des Kreislaufes mit flüssiger Luft ausgefroren und in einer Meßbürette nach dem Absieden und Absaugen mit einer Toepler-Pumpe bestimmt:

Abgemessene Menge Pentacarbondioxyd	5.06 ccm	}	0°, 760 mm
Gef. CO ₂	23.8 ccm		
Ber. CO ₂	25.3 ccm		

Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Wert ist auf eine bekannte Ungenauigkeit der verwendeten Anordnung zurückzuführen.

Die Titration und die Messung des Kohlendioxydvolumens, das bei der Behandlung des Pentacarbondioxyds mit Wasser frei wird, gestattet die Berechnung der Gasdichte und des Molekulargewichtes. Das abgegebene Kohlendioxyd wiegt $1.293 \frac{1.977}{1000} = 0.002558$ g, das Gewicht des Restes C₁₉O₄, welcher in der Tricarbonsäure vorhanden ist, ergibt die schon oben angeführte Titration zu 0.007824 g; also beträgt das Gewicht von 2.548 ccm Pentacarbondioxyd insgesamt 0.01038 g. Mithin ist die Dichte d 0.004072 (0°, 760 mm Hg). Aus dieser Zahl findet man ein Molekulargewicht von 90.6 (für C₅O₂, ber. 92). Da das Gas bei 0° und 760 mm mit flüssiger Phase im Gleichgewicht steht, wird seine Dichte weniger, also $0.00407 \frac{433}{760} = 0.0023$ (ausgeglichener Wert) betragen.

Über die gebildete Tricarbonsäure können wir natürlich noch keine weiteren Aussagen machen. Ihr Bariumsalz ist schwer löslich, die freie Säure scheint in Äther schwer löslich zu sein.

Aus den angegebenen Analysen ergibt sich wohl mit großer Sicherheit, daß ein Pentacarbondioxyd vorliegt. Ist nun dieses Pentacarbondioxyd bereits im Kohlensuboxyd enthalten, welches aus Malonsäure hergestellt wird, oder bildet es sich erst bei der Zersetzung? Es ist sehr leicht möglich, und Versuche, die in anderer Richtung gemacht worden sind, bestätigen dies, daß das ungemein reaktionsfähige Dicarbonogas sich nach der Gleichung



an Kohlensuboxyd anlagert. Die Bildung des Pentacarbondioxyds würde also erst während der Zersetzung des Kohlensuboxydes vor sich gehen. Dies ist natürlich nicht der einzig mögliche Vorgang, der zur Bildung des Pentacarbondioxydes führen könnte. Auffallend ist nur, daß bei der Zersetzung des Kohlensuboxydes, welches aus Diacetyl-weinsäureanhydrid gewonnen wurde, in mehr als 200 Zersetzungsversuchen unter ganz gleichen experimentellen Bedingungen niemals Pentacarbondioxyd beobachtet worden ist. Eine Entscheidung in dieser Frage werden erst weitere Untersuchungen liefern können.

Zusammenhängende Ergebnisse über diese noch sehr kostbare Verbindung werden in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie veröffentlicht werden.