

Table of Contents
(Inhaltsverzeichnis s. S. III)

	Page
Mononuclear Compounds 3	1
1.1.4.7 Compounds with Five CO Groups	1
1.1.4.7.1 Fe(CO)₅	1
Formation and Preparation	1
The Equilibrium $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe(CO)}_5$	2
Formation and Preparation from Iron, Iron Oxides, and Sulfides	4
Formation and Preparation from Iron Salts and Complexes	11
Problems of Undesired Formation	13
Fe(CO) ₅ Marked by Isotopes	18
Purification and Storage	18
Thermal Data of Formation	19
Physical Properties	22
General, Mechanical, and Thermal Properties	22
Optical, Electrical, and Magnetic Properties	26
Spectroscopic Properties	28
Nuclear Magnetic Resonance	28
Resonant γ -Ray Absorption Spectrum	31
Infrared and Raman Spectra	35
Absorption in the Visible and Ultraviolet Regions	46
Ionization Energies, Photoelectron Spectra	47
Absorption of X-Rays	50
Properties of the Molecule	51
Chemical Reactions	61
Solubility Properties	62
Electrochemical Properties	66
Decomposition Reactions	67
Thermolysis	67
Mass Spectrum	77
Photolysis	80
Investigations in Liquid and Gas Phases	80
Low-temperature Photolysis	84
Radiolysis, Electron Beam Irradiation, Glow Discharge	89
CO Exchange Reactions	92
Reactions with Elements	94
Reactions with Rare Gases and Hydrogen	94
Reactions with Oxygen as O ₂ , O, and O ₃	95
Reactions with Nitrogen	105
Reactions with Halogens	105
Reactions with Sulfur and Phosphorus	108
Reactions with Metals	108
Reactions with Inorganic Compounds	110
Reactions with Acids	110
Reactions with Bases	112
Reactions with O, N, and Halogen Compounds	117
Reactions with S Compounds	120

	Page
Reactions with B and Si Compounds other than Hydride Donors	122
Reactions with P, As, and Sb Compounds	123
Reactions with Hydride Donors	125
Reactions with Metal Compounds	125
Reactions with Organoelement and Analogous Compounds	132
With Compounds of Main Group 1 to 3 Elements	132
Reactions with Li Compounds	132
Reactions with Grignard Compounds	134
Reactions with B Compounds	134
Reactions with Al Compounds	136
With Compounds of Main Group 4 Elements	137
With Compounds of Subgroup 1 to 4 Elements	141
With Compounds of Subgroup 5 to 7 Elements	142
With Compounds of Subgroup 8 Elements	145
Reactions with Fe Compounds	145
Reactions with Co and Ni Compounds	149
Reactions with Ru, Os, Rh, Pd, and Pt Compounds	152
Reactions with Organic Compounds	154
Reactions with Unsaturated Hydrocarbons	164
Reactions with Halogen Compounds	170
Reactions with Compounds Containing O	174
Reactions with S and Te Compounds	185
Reactions with N Compounds	189
With Compounds without O and S Heteroatoms	189
With Compounds Containing O	194
With Compounds Containing S	203
Reactions with P- and As-Compounds	205
Reactions with Polymers	206
Uses of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ as Catalyst	207
In One Component Reactions	207
Isomerizations	207
Dimerization, Cyclization and Other Reactions excluding Polymerization	216
Polymerization Reactions	219
In Two Component Reactions	220
Hydration	220
Oxidation	222
Carbonylization and Other Reactions with CO	223
Reactions with Si Compounds	225
Reactions with Organic Halogen Compounds	228
Other Two Component Reactions	233
In Three- or Multicomponent Reactions	236
Other Uses of $\text{Fe}(\text{CO})_5$	239
Analysis	243
Physiological Properties of $\text{Fe}(\text{CO})_5$	247
1.1.4.7.2 Compounds of the $(\text{CO})_5\text{Fe}(\text{D})_n$ and $[(\text{CO})_5\text{FeX}]^+\text{X}^-$ Types	249
1.1.4.8 Compounds with Six CO Groups	256
Empirical Formula Index	257
Ligand Formula Index	259
Table of Conversion Factors	261

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
Einkernige Verbindungen 3	1
1.1.4.7 Verbindungen mit fünf CO-Gruppen	1
1.1.4.7.1 Fe(CO)₅	1
Bildung und Darstellung	1
Das Gleichgewicht $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe(CO)}_5$	2
Bildung und Darstellung aus Eisen, Eisenoxiden und -sulfiden	4
Bildung und Darstellung aus Eisensalzen und -komplexen	11
Probleme der unerwünschten Bildung	13
Isotopenmarkiertes Fe(CO) ₅	18
Reinigung und Aufbewahrung	18
Thermische Daten der Bildung	19
Physikalische Eigenschaften	22
Allgemeine, mechanische und thermische Eigenschaften	22
Optische, elektrische und magnetische Eigenschaften	26
Spektroskopische Eigenschaften	28
Kernmagnetische Resonanz	28
Mössbauer-Spektrum	31
Infrarot und Raman-Spektrum	35
Absorption im sichtbaren und ultravioletten Bereich	46
Ionisationsenergien. Photoelektronenspektren	47
Röntgenabsorption	50
Molekeleigenschaften	51
Chemisches Verhalten	61
Lösungseigenschaften	62
Elektrochemisches Verhalten	66
Zersetzungsreaktionen	67
Thermolyse	67
Massenspektrum	77
Photolyse	80
Untersuchungen in der flüssigen Phase und in der Gasphase	80
Tiefemperaturphotolyse	84
Radicalyse, Elektronenbestrahlung, Glimmentladung	89
CO-Austauschreaktionen	92
Verhalten gegen Elemente	94
Reaktionen mit Edelgasen und Wasserstoff	94
Reaktionen mit Sauerstoff als O ₂ , O und O ₃	95
Reaktionen mit Stickstoff	105
Reaktionen mit Halogenen	105
Reaktionen mit Schwefel und Phosphor	108
Reaktionen mit Metallen	108
Verhalten gegen anorganische Verbindungen	110
Verhalten gegen Säuren	110
Verhalten gegen Basen	112
Reaktionen mit O-, N- und Halogenverbindungen	117
Reaktionen mit S-Verbindungen	120
Reaktionen mit B- und Si-Verbindungen außer Hydriddonoren	122

	Seite
Reaktionen mit P-, As- und Sb-Verbindungen	123
Reaktionen mit Hydridndonoren	125
Reaktionen mit Metallverbindungen	125
Verhalten gegen element-organische und analoge Verbindungen	132
Gegen Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppenelemente	132
Reaktionen mit Li-Verbindungen	132
Reaktionen mit Grignard-Verbindungen	134
Reaktionen mit B-Verbindungen	134
Reaktionen mit Al-Verbindungen	136
Gegen Verbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe	137
Gegen Verbindungen der Elemente der 1. bis 4. Nebengruppe	141
Gegen Verbindungen der Elemente der 5. bis 7. Nebengruppe	142
Gegen Verbindungen der Elemente der 8. Nebengruppe	145
Reaktionen mit Fe-Verbindungen	145
Reaktionen mit Co- und Ni-Verbindungen	149
Reaktionen mit Ru-, Os-, Rh-, Pd- und Pt-Verbindungen	152
Verhalten gegen organische Verbindungen	154
Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen	164
Reaktionen mit Halogenverbindungen	170
Reaktionen mit O enthaltenden Verbindungen	174
Reaktionen mit S- und Te-Verbindungen	185
Reaktionen mit N-Verbindungen	189
Mit Verbindungen ohne O- und S-Heteroatome	189
Mit O enthaltenden Verbindungen	194
Mit S enthaltenden Verbindungen	203
Reaktionen mit P- und As-Verbindungen	205
Verhalten gegen Polymere	206
Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Katalysator	207
Bei Einkomponentenreaktionen	207
Isomerisierungen	207
Dimerisierungen, Cyclisierungen und weitere Reaktionen außer Polymerisatio- nen	216
Polymerisationsreaktionen	219
Bei Zweikomponentenreaktionen	220
Hydrierung	220
Oxidation	222
Carbonylierung und weitere Reaktionen mit CO	223
Reaktionen mit Si-Verbindungen	225
Reaktionen mit organischen Halogenverbindungen	228
Weitere Zweikomponentenreaktionen	233
Bei Drei- und Mehrkomponentenreaktionen	236
Weitere Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$	239
Analyse	243
Physiologische Eigenschaften des $\text{Fe}(\text{CO})_5$	247
1.1.4.7.2 Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{Fe}(\text{D})_n$ und $[(\text{CO})_5\text{FeX}]\text{X}'$	249
1.1.4.8 Verbindungen mit sechs CO-Gruppen	256
Summenformelregister	257
Ligandenformelregister	259
Umrechnungstabelle	261

Eisen – Organische Verbindungen, Teil B

Einkernige Verbindungen 3

1.1.4.7 Verbindungen mit fünf CO-Gruppen

1.1.4.7.1 $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Allgemeine Literatur:

*Compounds
with Five
CO
Groups
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$*

- H. Behrens, The Chemistry of Metal Carbonyls: "The Life Work of Walter Hieber", J. Organometal. Chem. **94** [1975] 139/59.
M.I. Bruce, Organo-Transition Metal Chemistry – A Guide to the Literature 1950–1970, Advan. Organometal. Chem. **10** [1972] 273/346, 306/8.
E.W. Abel, F.G.A. Stone, The Chemistry of Transition Metal Carbonyls: Structural Considerations, Synthesis and Reactivity, Quart. Rev. [London] **23** [1969] 325/71, **24** [1970] 498/552.
W. Hieber, Metal Carbonyls, Forty Years of Research, Advan. Organometal. Chem. **8** [1970] 1/28.
W. Hieber, Über Metallcarbonyle, Z. Elektrochem. **43** [1937] 390/7.
W.E. Trout, The Metal Carbonyls, J. Chem. Educ. **14** [1937] 453/9.
P. Ehrmann, Le Fer Carbonyle et ses Emplois, Rev. Chim. Ind. [Paris] **44** [1935] 10/6.
H. Pincass, Das Eisencarbonyl, Chemiker-Ztg. **53** [1929] 525/6.

Hinweise auf weitere ältere Übersichtsarbeiten finden sich bei Bruce und Abel, Stone (s. oben). Angaben zur umfangreichen älteren Patentliteratur bieten:

- J. Schmidt, Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie, Leipzig 1950, S. 277/89.
F.E. Croxton, Metal Carbonyls, Part II, A Bibliography of Published Literature, U.S.A.E.C. Rept. AECU-171 (K-365 Part II) [1949].
R.L. Mond, The Metal Carbonyls, J. Soc. Chem. Ind. Trans. [London] **49** [1930] 271/8, 283/4, 287/90.

1.1.4.7.1.1 Bildung und Darstellung

*Formation.
Prepara-
tion*

Ältere Angaben (Literatur bis etwa 1928) s. in „Eisen“ B 2, S. 486/9.

Wartha [1] beansprucht in einer wenig bekannten kurzen Veröffentlichung die Priorität der Entdeckung eines flüchtigen Eisencarbonyls bei der Darstellung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus Fe-haltigem NiO bereits einige Monate vor Publikation der Arbeiten von Berthelot und Mond, Quincke (s. „Eisen“ B 2, S. 486).

Bei der Oxidation von Stählen an der Luft [3, 9, 11] und bei der Entstehung von Eisenmeteoriten [7] wird die intermediäre Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ diskutiert.

Die Bildung flüchtiger Carbonyle wird angewandt zur Extraktion von Ni und Fe aus Nickelerzen, lateritischen Böden, Nickelstein und anderen Nickelkonzentraten [2, 4, 5, 12, 13, 14, 15, 16] sowie zur Darstellung von Rutil aus Ilmenit nach Reduktion des FeTiO_3 mit H_2 oder Koks [6, 8].

Petrolkoks wird durch Synthesegas von Fe und anderen Metallen unter Bildung flüchtiger Carbonyle gereinigt [10].

Literatur:

- [1] V. Wartha (Chemiker-Ztg. **15** [1891] 915, 923). – [2] C.F.R. Harrison, A.E. Wallis (B.P. 429274 [1933/35]; C.A. **1935** 7027). – [3] V.N. Poddubnyi (Zh. Prikl. Khim. **26** [1953] 766/70; J. Appl. Chem. USSR **26** [1953] 721/4). – [4] R.M. Lewis, J.W. Cookston, L.W. Coffey, F.M. Stephens (J. Metals **10** [1958] 419/24). – [5] P. Quenau, C.E. O'Neill, A. Illis, J.S. Warner (J. Metals **21** Nr. 7 [1969] 35/45, 41/5).
- [6] A.A. Cochran, A.G. Starliper (U.S.P. 3767378 [1970/73]; C.A. **80** [1974] Nr. 111 152). – [7] M.R. Bloch, O. Müller (Earth Planet. Sci. Letters **12** [1971] 134/6). – [8] A. Visnapuu, B.C. Marek, J.W. Jensen (U.S. Bur. Mines Rept. Invest. Nr. 7719 [1973]; U.S. Natl. Tech. Inform. Serv. PB Rept. 214780/9 [1973]; C.A. **79** [1973] Nr. 21 529). – [9] P.L. Surman, J.E. Castle (Corrosion Sci. **9** [1969] 771/7). – [10] Texaco Development Corp., W.F. Franz, H.V. Hess (Deut. Offenlegungsschrift 2117506 [1971/72]).
- [11] V.I. Shvachko, B.T. Nadykto, Ya.M. Fogel', K.S. Garger (Dokl. Akad. Nauk SSSR **161** [1965] 886/8). – [12] I.G. Farbenindustrie A.-G. (D.P. 618108 [1932/35], B.P. 394906 [1933], F.P. 749434 [1933], U.S.P. 2086881 [1933/37]). – [13] International Nickel Co. of Canada Ltd., M.D. Head, J.R.M. Thompson (Deut. Offenlegungsschrift 2134112 [1971/72]; C.A. **76** [1972] Nr. 75038). – [14] A.M. Verbovskii, A.S. Mnukhin, A.I. Vereshchagina (Tsvetn. Metal. **44** [1971] Nr. 5, S. 25/6). – [15] K.M. Anikeev, A.K. Baev, I.D. Zabolotskii, A.Ya. Kipnis (UdSSR P. 189144 [1964/66]; C.A. **67** [1967] Nr. 35847).
- [16] Badische Anilin- & Soda-Fabrik, L. Schlecht, R. Staeger (D.P. 873694 [1940/53]; C. **1953** 6749).

The Equilibrium
 $\text{Fe} + 5\text{CO}$
 $\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$

1.1.4.7.1.1.1 Das Gleichgewicht $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$

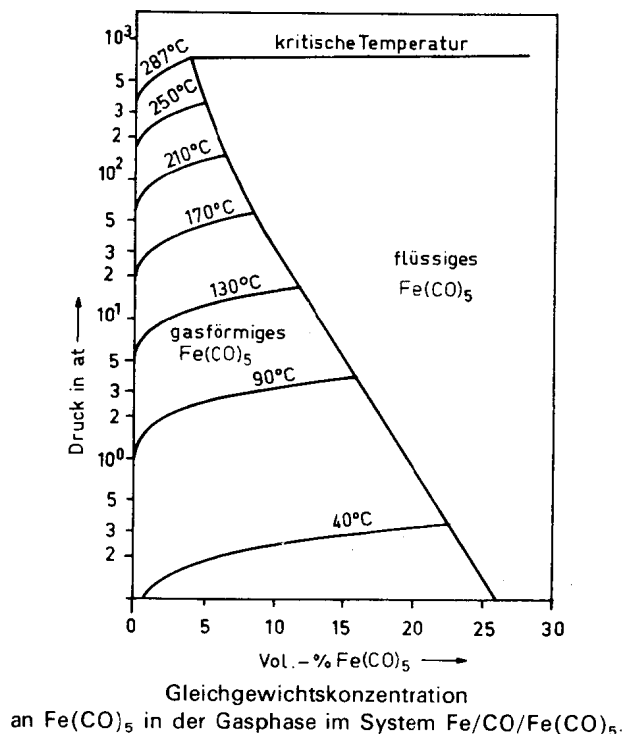
Literaturangaben zur Gleichgewichtskonstanten $K_p = p_{\text{CO}}^5 / p_{\text{Carbonyl}}$ (in at^4) beruhen fast ausschließlich auf Berechnungen aus thermodynamischen Daten. Ältere Versuche der experimentellen Bestimmung [1, 2] verliefen unbefriedigend und ergaben starke Abweichungen von den berechneten Werten. – Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen ist zu beachten, daß die Gase unter den Bedingungen der technischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Synthese stark vom idealen Verhalten abweichen.

Angaben zur Temperaturabhängigkeit von K_p :

- $\lg K_p = 8940/T - 30.09$ aus eigenen Entropieberechnungen und thermodynamischen Literaturdaten [7]; nach [15] wahrscheinlich als bester Wert anzusehen
- $\lg K_p = 8940/T - 29.77$ aus thermodynamischen Literaturdaten [7]
- $\lg K_p = 10206/T - 30.42$ unter Verwendung der in [14] zusammengestellten thermodynamischen Literaturdaten in [15] formuliert
- $\lg K_p = 9970/T - 30.3$ aus thermodynamischen Literaturdaten [13]
- $\lg K_p = 10900/T - 32.672$ formuliert in [10, 15] anhand der Zusammenstellung älterer K_p -Werte [2 bis 5] in [6]; graphische Darstellung in [6, 10]

Weitere ältere Angaben s. auch bei den thermischen Bildungsdaten in 1.1.4.7.1.1.7.

Fig. 1



In Fig. 1 sind die Gleichgewichtskonzentrationen an Fe(CO)₅ in der Gasphase bei Temperaturen von 40 bis 287 °C und Drücken von 0.1 bis 800 at nach [8, 9, 11] angegeben. Bei ähnlichen Figuren in [12] wird die Kondensation des Fe(CO)₅ bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken nicht berücksichtigt.

Für Fe(CO)₅-Konzentrationen n bis etwa 10 ppm, wie sie häufig in CO-haltigen technischen Gasen vorliegen (s. 1.1.4.7.1.1.4), läßt sich n (in ppm) näherungsweise aus dem CO-Partialdruck p_{CO} und dem Gesamtdruck p berechnen nach $n = 10^6 \cdot K_p \cdot p_{\text{CO}}^5 / p$ [6].

Literatur:

- [1] A. Stoffel (Chem. Weekblad **8** [1911] 722/34; Z. Anorg. Allgem. Chem. **84** [1914] 56/76). – [2] A. Mittasch (Z. Angew. Chem. **41** [1928] 827/33, 831). – [3] H. Pichler, H. Walenda (Brennstoff-Chem. **21** [1940] 133/41; C. **1940** II 3261). – [4] H. Kojima (Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A **4** [1952] 85/95; C.A. **1954** 71). – [5] R.M. Lewis, J.W. Cookston, L.W. Coffey, F.M. Stephens (J. Metals **10** [1958] 419/24).
- [6] L.S. Cooper, A.B. Densham, M.W. Tanner (Inst. Gas. Eng. J. **4** [1964] 183/203, 194; C.A. **60** [1964] 6666). – [7] L.W. Ross, F.H. Haynie, R.F. Hochman (J. Chem. Eng. Data **9** [1964] 339/40). – [8] C. Dufour-Berte, E. Pasero (Atti Accad. Sci. Torino Classe Sci. Fis. Nat. **100** [1965/66] 265/79). – [9] C. Dufour-Berte (Met. Ital. **58** [1966] 53/8; C.A. **65** [1966] 1840). – [10] R.S. Brief, R.S. Ajemian, R.G. Confer (Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **28** [1967] 21/30; C.A. **66** [1967] Nr. 118545).

[11] C. Dufour-Berte, E. Pasero (Chim. Ind. [Milan] **49** [1967] 347/54). – [12] V.L. Volkov, V.G. Syrkin, I.S. Tolmasskii (Karbonil'noe Zhelezo, Moskau 1969; C.A. **73** [1970] Nr. 23927). – [13] V.G. Syrkin, Y.G. Kir'yanov (Zh. Prikl. Khim. **43** [1970] 1068/73, J. Appl. Chem. USSR **43** [1970] 1076/81). – [14] V.G. Syrkin (Zh. Fiz. Khim. **48** [1974] 2927/30; Russ. J. Phys. Chem. **48** [1974] 1718/20). – [15] J. Brynestad (CRNI-TM 5499 [1976]; C.A. **86** [1977] Nr. 192906).

*Formation
and Pre-
paration
from Iron,
Iron
Oxides,
and
Sulfides*

1.1.4.7.1.1.2 Bildung und Darstellung aus Eisen, Eisenoxiden und -sulfiden

Allgemeine Literatur (s. auch S.1):

- V.G. Syrkin, Khimiya i Tekhnologiya Karbonil'nykh Materialov [Chemie und Technologie von Carbonylmaterialien], Moskva 1972, 240 S., 433 Zitate.
 V.L. Volkov, V.G. Syrkin, I.S. Tolmasskii, Karbonil'noe Zhelezo [Carbonyleisen], Moskva 1969, 256 S., wenige Zitate.
 J. Schmidt, Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie, Leipzig 1950, S. 277/83, viele Patenzitate mit kurzen Inhaltsangaben.
 F.E. Croxton, Metal Carbonyls, Part II., A Bibliography of Published Literature, U.S.A.E.C. Rept. AECU-171 (K365-Part II) [1949], 149 S., mehr als 500 Zitate mit Referaten.
 T. Okamura, H. Kozima, Y. Masuda, On the Synthesis of Iron Carbonyl, Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A **1** [1949] 319/25, wenige Zitate.
 H. Kojima, On the Conditions of Synthesis for $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A **4** [1952] 85/95; C.A. **1954** 71, wenige Zitate.
 R.L. Mond, The Metal Carbonyls, J. Soc. Chem. Ind. Trans. [London] **49** [1930] 271/8, 283/4, 287/90, viele Zitate, vor allem Patente, mit Inhaltsangaben.
 N.A. de Langeron, Fabrication, Propriétés et Emploi du Fer-Carbonyle, Rev. Universelle des Mines [7] **16** [1927] 145/61, 51 Zitate.

Die Literatur bis etwa 1928 ist in „Eisen“ B 2, S. 486/9 erfaßt, s. auch I. Koppel in: R. Abegg, F. Feuerbach, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4, Abt. 1, Hälfte 2, Leipzig 1921, S. 436/9. – Ältere Patente, die bereits bei Schmidt, Croxton oder Mond (s. oben) berücksichtigt wurden, werden im vorliegenden Kapitel im allgemeinen nicht zitiert.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird technisch ausschließlich durch direkte Umsetzung von Fe und CO dargestellt. Da es im Handel zu kaufen ist, sind Methoden der Labordarstellung meist nur von historischem Interesse. – Im folgenden Kapitel wird auf die grundlegenden Probleme der Synthese hingewiesen. Technische Details s. in den zitierten Arbeiten.

Ausgangsmaterialien und Vorbehandlung. Die Carbonylierung läuft nur dann mit befriedigender Geschwindigkeit ab, wenn die feste Phase nicht nur zu Reaktionsbeginn, sondern auch im weiteren Reaktionsverlauf eine große Oberfläche besitzt. Daher eignen sich beispielsweise durch thermische Zersetzung aus Amalgam gewonnenes Fe [3, 25] und Raney-Fe (aus Fe-Al-Legierungen) [13] zur Labordarstellung.

Ausgangsprodukte für die technische Darstellung sind dagegen meist oxidische Materialien, z.B. Kiesabbrände [14, 19, 27, 28, 29, 31], Magnetit [16, 31], Hämatit [14, 27, 31], gerösteter Siderit [27, 28, 31], geröstete Eisensulfide [4], Hammerschlag und Zundermaterialien [14, 19], Flotationsrückstände [33, 34], Rotschlamm (aus der Al-Herstellung) [14], die sich teilweise nicht zur Verhüttung eignen. – Um oberflächenreiche Produkte zu erhalten, werden die Oxide zumeist bei niedrigen Temperaturen (z.B. bei 400 bis 600 °C) mit H_2 reduziert. Auch C und CO werden als Reduktionsmittel angewandt. – Mit CO ist bei hohen Temperaturen und Drücken sogar die einstufige Darstellung

Literatur s. S. 9/10

von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus Fe-Oxiden möglich. Aus Fe_2O_3 und CO bildet sich bei 150 °C/2400 at, 175 °C/1900 at, 200 °C/1360 at oder 225 °C/680 at noch kein Carbonyl, bei 175 °C/3300 at, 225 °C/1250 at und 225 °C/2000 at werden im Mikroreaktor Ausbeuten von 30%, 50% bzw. 80% erzielt [45].

Nach [10] können Fe-Erze zunächst bei 950 °C mit C und anschließend bei 750 °C mit H_2 reduziert werden. – Die Reduktionsprodukte sind oft luftempfindlich, manchmal pyrophor. Die zu reduzierenden Oxide sollen keine leicht schmelzbaren oder schlackenbildenden Substanzen (z.B. Sn, Zn, Pb) enthalten. Die Ausbildung einer großen Oberfläche wird dagegen erleichtert durch den Zusatz von schwer reduzierbaren Stoffen oder durch unvollständige Reduktion des Fe-Oxids. – Vorteilhaft ist der Zusatz von Alkali-, Erdalkali-, NH_4 - [20] und Schwermetallsulfaten [9] vor der Reduktion, er verhindert die Carbidbildung während der Carbonylierung [9].

Auch kompakte Materialien können sich zur Carbonyldarstellung eignen, z.B. Si-, P- und C-armes Weicheisen [6], S-arme Schmelzprodukte, die in Gegenwart von Oxiden erstarrt sind [5], oder S-haltige Schmelzprodukte [18, 26, 37].

Carbonylierungsgas. Zur Carbonylierung eignen sich CO-reiche technische Gase, z.B. Generatorgas [14] oder Wassergas [21], mit maximal 0,3% O_2 und 3% CO_2 [14]. Das Gas wird durch wässriges NaOH von CO_2 befreit [14, 16] und anschließend über Silikagel getrocknet [16].

Das bei der Darstellung von Carbonyleisen durch die thermische Zersetzung $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO}$ gewonnene CO muß von CO_2 und Metallspuren gereinigt werden, bevor es erneut zur Carbonylierung verwandt werden kann [2].

Einfluß von Fremdstoffen. Der starke katalytische Einfluß von S, Se und Te auf die Carbonylbildung wird durch die intermediäre Bildung von Chalkogenidcarbonylen wie $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (früher als $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8$ formuliert) erklärt. Besonders wirksam sind geringe Chalkogenkonzentrationen [11, 15, 23], [12, S. 115/7]. In Widerspruch zu älteren Angaben (s. „Eisen“ B 2, S. 486) erhöht auch H_2S durch Bildung der gleichen Zwischenprodukte die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich [15], nach [43] um den Faktor 10^3 . Auch andere S-Verbindungen wirken katalytisch, z.B. COS [15, 44]. – Zur Katalyse der tribochemischen Reaktion durch S und S-Verbindungen s.S. 6. J_2 katalysiert die Carbonylbildung durch intermediäre Bildung von $(\text{CO})_4\text{FeJ}_2$, der Einfluß ist bei geringen Mengen J_2 besonders ausgeprägt [8, 11], [12, S. 113/5]. Näheres s. in 1.1.4.7.1.1.3.

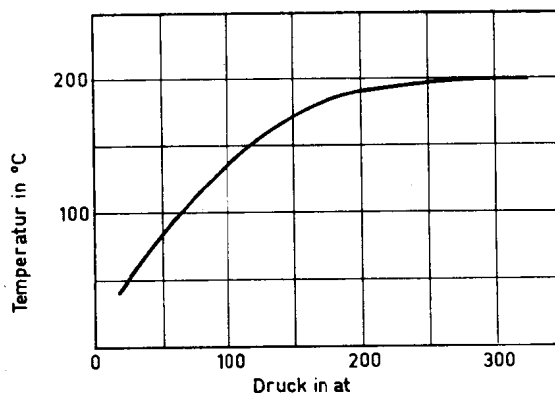
Geringe Mengen an H_2 , NH_3 , Alkoholen und CH_2O können die Carbonylbildung beschleunigen, CO_2 und besonders Oxidationsmittel wie O_2 wirken als Inhibitoren, s. „Eisen“ B 2, S. 486/8. – Zusätze von 3 bis 5% NH_3 [27, 28] oder von Hg [26] verhindern die störende Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

Reaktionsbedingungen und Reaktionsführung. Die Darstellungsbedingungen variieren in weiten Grenzen von Zimmertemperatur bis etwa 300 °C und von 1 bis etwa 1000 at.

Bei Zimmertemperatur verläuft die Carbonylbildung nur an außerordentlich reaktiven Fe-Materialien mit ausreichender Geschwindigkeit. Durch Temperaturerhöhung läßt sich zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, zugleich verschiebt sich aber die Lage des Bildungsgleichgewichts $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$ (s. 1.1.4.7.1.1.1) zum endothermen Carbonylzerfall. Außerdem macht sich oberhalb 200 °C die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ störend bemerkbar. Da der Carbonylzerfall mit einer starken Volumenvergrößerung verläuft, läßt er sich durch Druckerhöhung zurückdrängen. Je höher die Reaktionstemperatur, desto höhere Drücke sind notwendig. Fig. 2 gibt die aus kinetischen und thermodynami-

Literatur s. S. 9/10

Fig. 2



Optimale Temperatur-Druck-Bedingungen
für die Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus Fe und CO nach [14].

schen Überlegungen abgeleiteten optimalen Temperatur-Druck-Verhältnisse nach Okamura u.a. [14] an. Wegen der zunehmenden Korrosionsprobleme (s. 1.1.4.7.1.1.4) sind die Möglichkeiten zur Druckerhöhung begrenzt. CO-feste Hochdruckreaktoren werden z.B. mit Cu oder Ag ausgekleidet. — Aufgrund der unterschiedlichen Werkstoffprobleme werden die Reduktion der Rohprodukte und die anschließende Carbonylierung oft in verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Luftempfindliche Reduktionsprodukte müssen dann unter einer Schutzgasatmosphäre umgefüllt werden.

Durch geeignete Reaktionsführung ist dafür zu sorgen, daß die Fe-Materialien nicht durch adsorbiertes oder kondensiertes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ deaktiviert werden. — Das gebildete Carbonyl muß unter Bedingungen aus der Reaktionszone entfernt und kondensiert werden, die einen thermischen Zerfall in Fe und CO verhindern. Dies gelingt z.B. bei Kondensation unter Druck oder stufenweiser Entspannung.

Neben der klassischen Festkörper-Gas-Reaktion, bei der das CO zur technischen Synthese meist im Kreislauf über das Fe geführt wird, wurden auch Verfahren für Systeme mit flüssiger Phase entwickelt.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die in der Literatur genannten Verfahren und Patentansprüche, soweit sie nicht bereits in „Eisen“ B 2, S. 486/9 sowie bei Schmidt, Croxton und Mond (s. allgemeine Literatur auf S. 4) erfaßt sind.

Tribochemische Reaktion. Durch Reiben oder Brechen des Fe-Schwamms während der Reaktion läßt sich eine Passivierung verhindern [38]. Bei tribochemischer Bearbeitung (z.B. in einer Schwingmühle) wird bereits bei Zimmertemperatur und 1 at ein mit der Hochdruckreaktion vergleichbarer Umsatz von 2%/h erzielt [40], s. auch [39]. Dabei erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von 6 bis 8% S um den Faktor 100 und mit einem 3%igen H_2S -Gehalt im CO um den Faktor 7, ebenso wie bei der thermischen Reaktion spielt wahrscheinlich die intermediäre Bildung von $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ eine entscheidende Rolle [41, 42]. Bei tribochemischer Anregung erhöht auch MoS_2 die Geschwindigkeit der Carbonylbildung [41].

Besonderheiten. Bei einer extrem langsamen Carbonylbildung (20 °C, 1 atm), bei der nur etwa 1% der Oberflächenatome abgetragen werden, läßt sich ein Einfluß eines konstanten Magnetfeldes auf die Reaktionsgeschwindigkeit feststellen [32].

Literatur s. S. 9/10

Tabelle 1

Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus Fe, Fe-Oxiden oder Fe-Sulfiden und CO.

Ausgangs- material	Tempe- ratur in °C	Druck in at	Ausbeute, Bemerkungen	Lit.
Fe aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ auf Trägermaterialien	Zimmer- tempe- ratur	1	abnehmende Wirksamkeit in der Reihenfolge $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} > \text{BaSO}_4 >$ $\text{Asbest} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaSO}_4 >$ Kieselgur als Träger	[17]
Fe, bei 500 °C getempert	Zimmer- tempe- ratur	1	nur bei tribochemischer Anregung langsame Carbonylbildung	[39, 40, 41, 42]
Schmelzprodukt aus Fe + 6 bis 8% S	Zimmer- tempe- ratur	1	bei tribochemischer Anregung hohe Reaktionsgeschwindig- keit; dagegen selbst bei 80 bis 100 °C keine thermische Reaktion	[41, 42]
Fe aus Hammerschlag, Zunder oder Kies- abbrand + H_2	etwa 30 bis 90	etwa 80 bis 120	—	[19]
Fe aus Amalgam	65	1	schlechtere Ergebnisse als mit Oxalateisen	[25]
Fe-Schwamm (verschiedene Proben)	65 bis 205	170 bis 240	Pilotanlage für Reaktion mit Wassergas, periodische Reduktion des Oxidfilms mit H_2	[21]
Carbonyleisenpulver	70	25 (Anfangs- druck)	10% im stationären System in Gegenwart von 1 at H_2S	[15]
Fe aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - haltigem $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	90	20	42%; ohne Sulfat 9%	[20]
Fe aus NiSO_4 -haltigem Erz + H_2	90 bis 100	20	100% in 21 h, bei höheren Temperaturen und Drücken schneller	[9]
Fe-Schwamm	93	42 bis 49	Einführung von Fe und CO in schnellen, aufeinander- prallenden Gasströmen in die Apparatur	[7]
Fe-Schwamm	<100	≥ 1	bei sorgfältigem O_2 -Aus- schluß ausreichende Reak- tionsgeschwindigkeit	[1]

Literatur s. S. 9/10

1*

Tabelle 1 [Fortsetzung]

Ausgangs- material	Tempe- ratur in °C	Druck in at	Ausbeute, Bemerkungen	Lit.
Reduktionsprodukt aus Fe-Schwamm + NiO + H ₂	100	63	höhere Ausbeute als mit Ni-freiem Fe, gleichzeitige Bildung von Ni(CO) ₄	[24]
Fe aus Amalgam	100 bis 120	1	—	[3]
Flotationsrückstände, durch CO partiell reduziert	120	21	etwa 33%; kinetische Un- tersuchungen bei 93 bis 177 °C und 7.8 bis 21 at	[34]
aktives Fe, Suspension in Petroleum	120	100	im Siebbodenreaktor	[22]
Fe-Schwamm (verschiedene Proben)	135 bis 210	25 bis 100	45 bis 98% im Flüssigbett mit strömendem CO, Pilot- anlage mit Chargenbetrieb, kinetische Untersuchungen	[27, 28, 31]
Fe aus (NH ₄) ₂ SO ₄ - haltigem Fe ₂ O ₃ + H ₂	140	70	86%; ohne Sulfat 26%	[20]
Raney-Fe	150	200	>60% in stationärer Apparatur	[13]
Fe-Schwamm	150 bis 200	80 bis 100	Pilotanlage, periodische Reduktion des Oxidfilms mit H ₂	[14]
Fe ₂ O ₃	175 bis 225	1250 bis 3300	30 bis 80% im Mikroreaktor	[45]
Fe-Schwamm	180	180	90%, Chargenbetrieb mit strömendem CO	[10]
Fe-Schwamm	190 bis 200	170	Labordarstellung im Autoklaven	[29]
Fe-Carboxylate (Fe-Seife)	200	150	22.2% bei Labordarstel- lung im Autoklaven durch Reaktion mit H ₂ + CO an Pd/C in O(CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	[30]
aus Fe-Schmelze mit 10% Fe-Oxid erstarr- tes Metall, S-frei	200	200	90%, bezogen auf das metallische Fe	[5]
aus Fe-Schmelze mit 10% Kieselgur erstarr- tes Metall, S-frei	200	200	35%	[5]

Literatur s. S. 9/10

Tabelle 1 [Fortsetzung]

Ausgangs- material	Tempe- ratur in °C	Druck in at	Ausbeute, Bemerkungen	Lit.
granuliertes Fe, arm an Si, C und P	200	200	bis 94%	[6]
Carbonyleisenpulver + 0.3 Atom-% S	200	346	(200 at Anfangsdruck), 94,5% in stationärer Anlage; ähnliche Ergebnisse mit Se oder Te statt S; ohne S 26,4%	[11, 15]
Carbonyleisenpulver + 0.25 Mol-% J ₂	200	346	(200 at Anfangsdruck), 90,5% in stationärer An- lage; keine Katalyse durch Br ₂ oder Cl ₂ ; 26,4% ohne J ₂	[11, 15]
Schmelzprodukt aus 93% Fe + 7% S	200 bis 220	200	45 bis 100% je nach Ab- kühlungsgeschwindigkeit der Schmelze	[18]
FeS	200 bis 300	1000	70 bis 80% im CO-Strom	[4]

Durch Cokondensation von laserverdampften Fe-Atomen mit CO in einem Tetrahydrofuran-Getter bei der Temperatur der flüssigen Luft bilden sich (bezogen auf die Menge des verdampften Fe) neben 0,4% Fe(CO)₅ auch 0,12% Fe₃(CO)₁₂ und Spuren an Fe₂(CO)₉ [35, 36].

Literatur:

[1] I.G. Farbenindustrie A.-G., A. Mittasch, C. Müller (D.P. 524 963 [1925/31]; C. 1931 II 1896). — [2] I.G. Farbenindustrie A.-G. (F.P. 671 320 [1929]; C.A. 1930 2104). — [3] Catalyst Research Corp., O.G. Bennett, J.C.W. Frazer (U.S.P. 1893 879 [1931/33]; C. 1933 I 4002). — [4] I.G. Farbenindustrie A.-G., L. Schlecht, E. Keunecke (U.S.P. 1996 833 [1932/35]; C. 1936 I 2168). — [5] I.G. Farbenindustrie A.-G., R. Staeger, P. Aßmann, K. Ehrmann (D.P. 761 403 [1938/53]; C. 1954 8647; U.S.P. 2311 307 [1940/43]; C.A. 1943 4538).

[6] Badische Anilin- & Soda-Fabrik, R. Staeger, L. Schlecht (D.P. 859 006 [1940/52]; C. 1953 8693). — [7] Maguire Industries, Inc., J.V. Fill, D. Ferry (U.S.P. 2395 999 [1941/46]; C.A. 1946 2947). — [8] W. Hieber, H. Behrens, U. Teller (Z. Anorg. Allgem. Chem. 249 [1942] 26/42). — [9] Mond Nickel Company Ltd., A.E. Wallis, S.C. Townshend (B.P. 572 800 [1942/45]; C.A. 1949 7652; D.P. 825 542 [1949/52]; C. 1952 4992; The International Nickel Company, Inc., A.E. Wallis, S.C. Townshend (U.S.P. 2378 053 [1943/45]; C.A. 1945 5056). — [10] Tokyo Industrial Testing Lab., Y. Uchida (Japan. P. 161 699 [1944] nach C.A. 1949 1162).

[11] O. Geisenberger (unveröffentlicht) nach [12, S. 115]. — [12] W. Hieber (FIAT Rev. Ger. Sci. **24** II [1948] 108/45). — [13] W. Hieber, E.K. Müller (unveröffentlicht) nach [12, S. 112]. — [14] T. Okamura, H. Kozima, Y. Masuda (Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A **1** [1949] 319/25; C.A. **1951** 6353). — [15] W. Hieber, O. Geisenberger (Z. Anorg. Allgem. Chem. **262** [1950] 15/24).

[16] H. Uchida, T. Minegishi (Rept. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo **45** [1950] 1/8; C.A. **1952** 4412). — [17] J. Zernike, A.K.M. Shamsul Hoq (Dacca Univ. Stud. Arts Sci. **7** [1951] 199/206; C.A. **1953** 9197). — [18] Badische Anilin- & Soda-Fabrik, L. Schlecht, M. Schlecht, R. Staeger (D.P. 867 545 [1951/53], C. **1953** 6749; B.P. 716 053 [1952/54], C.A. **1955** 12791; U.S.P. 2 719 077 [1952/55]). — [19] H. Kojima (Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A **4** [1952] 85/95; C.A. **1954** 71). — [20] Badische Anilin- & Soda-Fabrik, L. Schlecht (D.P. 935 007 [1953/55]; C.A. **1958** 19041).

[21] K. Asai (Bull. Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solutions Tohoku Univ. **4** [1954] 17/68; C.A. **1955** 5241/2). — [22] Studiengesellschaft Kohle m.b.H. (Ö.P. 203 016 [1957/59], C. **1962** 5798; D.P. [DDR] 17 606 [1957/59], C. **1961** 8424). — [23] W. Hieber, J. Gruber (Z. Anorg. Allgem. Chem. **296** [1958] 91/103). — [24] General Aniline & Film Corp., A.F. Schmeckenbecher (U.S.P. 3 112 179 [1960/63]; C.A. **1966** 6523). — [25] P. Ettmayer, G. Jangg (Monatsh. Chem. **92** [1961] 832/40).

[26] V.L. Volkov, V.G. Syrkin, I.S. Tolmaskii (Karbonil'noe Zhelezo, Moskva 1969; C.A. **73** [1970] Nr. 28027). — [27] C. Dufour-Berte, E. Pasero (Atti Accad. Sci. Torino Classe Sci. Fis. Mat. Nat. **100** [1965/66] 201/229, 265/79). — [28] C. Dufour-Berte (Met. Ital. **58** [1966] 53/8; C.A. **65** [1966] 1840). — [29] M. Oshima, K. Kashima, H. Tabata, H. Watanabe, T. Kubo (Bull. Chem. Soc. Japan **39** [1966] 2763/7). — [30] Toa Nenryo Kogyo K.K., M. Usami, K. Nishimura, S. Fukushima (Japan. P. 71 06494 [1966/71] nach C.A. **75** [1971] Nr. 38 669).

[31] C. Dufour-Berte, E. Pasero (Chim. Ind. [Milan] **49** [1967] 347/54). — [32] A.Ya. Kipnis, N.F. Mikhailova, R.A. Shvartsman (Zh. Fiz. Khim. **46** [1972] 1584/5; Russ. J. Phys. Chem. **46** [1972] 907/8). — [33] C.S. Kim, C.S. Rhee, K. Li, R.R. Rothfus (Environ. Sci. Technol. **7** [1973] 725/30). — [34] C.S. Rhee, C.S. Kim, K. Li, R.R. Rothfus (Environ. Sci. Technol. **7** [1973] 730/5), s. auch C.S. Rhee (Diss. Carnegie-Mellon Univ. 1969; Diss. Abstr. Intern. B **31** [1970] 1254). — [35] E.A. Koerner v. Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis, C.R. Eady (Angew. Chem. **87** [1975] 300/9; New Synth. Methods **3** [1975] 107/33).

[36] J.R. Blackborow, C.R. Eady, E.A. Koerner v. Gustorf, A. Scrivanti, O. Wolfbeis (J. Organometal. Chem. **108** [1976] C 32/C 34). — [37] V.G. Syrkin (Khimiya i Tekhnologiya Karbonil'nykh Materialov, Moskva 1972). — [38] A. Sinding-Larsen (B.P. 114 025 [1917/18]; U.S.P. 1 306 928 [1917/19]; D.P. 338 661 [1920]). — [39] P.A. Thießen, G. Heinicke, K. Meyer (Festschrift zur 150-Jahrfeier der Humboldt-Universität, Bd. II, Berlin 1960, 119/43). — [40] G. Heinicke (Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin Kl. Chem. Geol. Biol. **1966** Nr. 1, S. 101/94, 171).

[41] G. Heinicke, H. Harenz (Schmierstoffe Schmierungstech. **21** [1967] 23/30; C.A. **68** [1968] Nr. 80140). — [42] G. Heinicke, N. Bock, H. Harenz (Z. Anorg. Allgem. Chem. **372** [1970] 162/70), s. auch N. Bock (Dipl.-Arbeit Humboldt-Univ., Berlin 1963). — [43] G. Heinicke, H. Harenz (Z. Anorg. Allgem. Chem. **324** [1963] 185/96, 190, 195/6). — [44] A. Mittasch (Z. Angew. Chem. **41** [1928] 827/33). — [45] A.P. Hagen, T.S. Miller, D.L. Terrell, B. Hutchinson, R.L. Hance (Inorg. Chem. **17** [1978] 1369/70).

1.1.4.7.1.1.3 Bildung und Darstellung aus Eisensalzen und -komplexen*Formation
and Pre-
paration
from Iron
Salts and
Complexes*

Da die Bildungsreaktionen aus Eisensalzen und -komplexen für präparative Zwecke kaum interessant sind, wird im vorliegenden Kapitel keine vollständige Literaturerfassung angestrebt.

Aus CO-freien Eisenverbindungen. Die Umsetzung von FeX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit CO von 1 bis 380 at in Gegenwart von halogenbindenden Metallen ist zur Labordarstellung geeignet [3, 4, 5, 7, 11, 14, 16]. Aus FeJ_2 und CO entsteht bereits bei Zimmertemperatur und mäßigen Drücken cis- $(\text{CO})_4\text{FeJ}_2$ (s. 1.1.4.5.4 in „Eisen-Organische Verbindungen“ B 2), das bei höheren Drücken in $\text{Fe}(\text{CO})_5$, FeJ_2 und J_2 zerfällt. In Gegenwart von $\text{M}=\text{Cu}$ oder Ag erhöht sich die auf FeJ_2 bezogene Ausbeute bei 200 °C und 346 at Betriebsdruck im Autoklaven nach 15 h auf 97.7% bzw. 92.5%, die Gesamtreaktion verläuft nach $\text{FeJ}_2 + 5\text{CO} + 2\text{M} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{MJ}$ [3, 4, 7], ähnliche Versuche in Gegenwart von Zn- oder Cd-Pulver ergeben quantitative Ausbeuten [5]. Aus FeCl_2 oder FeBr_2 lassen sich selbst in Gegenwart von Cu bei 250 °C und 382 at nur Ausbeuten von 1.3% bzw. 19.5% erzielen [4, 7], s. auch [3]. Ein Gemisch von $(\text{CO})_4\text{FeJ}_2$ und Cu-Pulver läßt sich im CO-Strom bei 40 °C zu 30%, im Autoklaven unter 10 at CO sogar quantitativ in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ umwandeln [11]. Aus $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Mn-Pulver und CO erhält man in CH_3OH in Gegenwart von S-Verbindungen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck etwa 25%; bei 50 at etwa 40% Ausbeute [14, 16]. Nach einem Patent [2] gelingt die Darstellung aus Fe^{II} -Salzen und CO von mindestens 30 at in wäßrigem NH_3 bei 60 bis 140 °C, für $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird bei 80 °C und 115 at eine Ausbeute von 70% angegeben [2].

Bei der kathodischen Reduktion von Fe-Verbindungen, besonders $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH} \cdot \text{COCH}_3)_3$, unter CO-Atmosphäre entsteht ein komplexes Reaktionsgemisch, dessen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Gehalt stark von den Reaktionsbedingungen abhängt [17, 25].

Aus Eisencarbonylen. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bildet sich bei vielen Reaktionen der verschiedenen Eisencarbonylverbindungen, z.B. durch thermische Zersetzung oder Umsetzung mit Lewis-Basen, besonders mit CO. — Angaben zur Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei der Darstellung oder den Reaktionen anderer Fe-Carbonyle finden sich an vielen Stellen in „Eisen-Organische Verbindungen“, Reihe B und C. Zur Bildung aus $(\text{CO})_4\text{FeJ}_2$ s. oben.

Festes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zerfällt bei etwa 80 bis 95 °C in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, s. „Eisen“ B 2, S. 482, 484/5. In Lösungsmitteln wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [12], C_6H_6 [12, 31], [21, S. 54], Alkoholen [24], $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ [21] und Pyridin [24] kann die Zersetzung trotz der meist geringen Löslichkeit bereits bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit erfolgen, die hohe Reaktivität von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in ^2D =Tetrahydrofuran [21, 23, 27], [30, S. 8/13] und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [21] wird durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + ^2\text{D} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5 + (\text{CO})_4\text{Fe}^2\text{D}$ erklärt, s. 5.1.9.3 in „Eisen-Organische Verbindungen“ C 2.

Bei der thermischen Zersetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bildet sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [1, 6, 10], auch unter einer H_2 -Atmosphäre [28]. In Alkoholen ROH bilden sich bereits bei Zimmertemperatur nach neueren Untersuchungen neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auch $[\text{Fe}(\text{ROH})_n][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ und dessen Solvolysprodukte [8, 13, 22], ähnlich verläuft die Solvolyse in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ [13]. — Zur Kinetik der Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und CO bei 60 bis 90 °C und 1 bis 10 at s. [33].

Aus den genannten Gründen ist $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Nebenprodukt der meisten Umsetzungen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die präparativ wichtigen Reaktionen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Lewis-Basen D (z.B. Amine, Phosphine, Arsine, Stibine) oder L (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) ergeben in den einfacheren Fällen Verbindungen vom Typ

$\text{Fe}_x(\text{CO})_y\text{D}_z$ bzw. $\text{Fe}_x(\text{CO})_y\text{L}_z$, während die Reaktionen z.B. mit Acetylen-, Fulven- und Cyclopentadienonderivaten, Kumulen und halogenhaltigem D oder L in der Regel komplizierter verlaufen; Nebenprodukt ist zumeist $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Auch viele durch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ „katalysierte“ Reaktionen, z.B. die Isomerisierung oder Carbonylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, verlaufen über ähnliche Zwischenprodukte, bei deren Zersetzung sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zurückbildet. Näheres über solche Reaktionen s. in 1.1.4.7.1.3.10 und [15, 19, 29, 30]. Das dabei gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_5$ läßt sich in den meisten Fällen mit dem Lösungsmittel abdestillieren, eine Rückgewinnung (siehe z.B. [9, 18]) wird nur selten angestrebt.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ entsteht auch bei den Umsetzungen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [20] oder $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ [26] sowie von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ [32].

Literatur:

- [1] W. Hieber, H. Vetter (Ber. Deut. Chem. Ges. **64** [1931] 2340/6). — [2] I.G. Farbenindustrie A.-G., W. Reppe, H. Schlenk (D.P. 753 618 [1940/53]). — [3] W. Hieber, H. Lagally (Z. Anorg. Allgem. Chem. **245** [1940] 295/304). — [4] W. Hieber, H. Behrens, U. Teller (Z. Anorg. Allgem. Chem. **249** [1942] 26/42). — [5] W. Hieber, U. Teller (Z. Anorg. Allgem. Chem. **249** [1942] 58/64).
- [6] H.G. Cutforth, P.W. Selwood (J. Am. Chem. Soc. **65** [1943] 2414/5). — [7] W. Hieber (in: FIAT Rev. Ger. Sci. **24** II [1948] 108/45, 113/5). — [8] W. Hieber, G. Brendel (Z. Anorg. Allgem. Chem. **289** [1957] 338/44). — [9] Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G., H. Kindler, H.G. Trieschmann (D.P. 1 088 038 [1959/61]; C.A. **1961** 20263). — [10] W. Hübel, E.H. Braye (J. Inorg. Nucl. Chem. **10** [1959] 250/68).
- [11] F. Seel (in: G. Bauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 2, Stuttgart 1962, S. 1509/10). — [12] E. Koerner v. Gustorf, M.-J. Jun, G.O. Schenck (Z. Naturforsch. **18b** [1963] 767/8). — [13] W. Hieber, E.H. Schubert (Z. Anorg. Allgem. Chem. **338** [1965] 37/47). — [14] Montecatini-Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano (Ital. P. 728 074 [1965/66]; C.A. **69** [1968] Nr. 44 951). — [15] I. Wender, P. Pino (Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Bd. 2, New York 1977).
- [16] G.P. Chiusoli, F. Guerrieri (Chim. Ind. [Milan] **49** [1967] 858). — [17] R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri (Chem. Commun. **1967** 927/8). — [18] E.N. Frankel, S. Metlin (J. Am. Oil Chemists' Soc. **44** [1967] 37/9; C.A. **66** [1967] Nr. 67 026). — [19] I. Wender, P. Pino (Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Bd. 1, New York 1968). — [20] E. Koerner v. Gustorf (unveröffentlicht) nach J.C. Hogan (Diss. Boston College 1969, S. 19; Diss. Abstr. Intern. B **30** [1969/70] 4012).
- [21] F.-W. Grevels (Diss. Bochum 1970, S. 53/4, 166/7, 241/3). — [22] J.M. Landesberg, L. Katz, C. Olsen (J. Org. Chem. **37** [1972] 930/6). — [23] G. Natile, C. Bor (J. Organometal. Chem. **35** [1972] 185/93, 193). — [24] V.G. Syrkin (Khimiya i Tekhnologiya Karbonil'nykh Materialov, Moskva 1972). — [25] J. Grobe, J. Kaufmann, F. Kober (Z. Naturforsch. **28b** [1973] 691/2).
- [26] E. Lindner, H. Behrens, D. Uhlig (Z. Naturforsch. **28b** [1973] 276/81). — [27] F.A. Cotton, J.M. Troup (J. Am. Chem. Soc. **96** [1974] 3438/43). — [28] S.A.R. Knox, J.W. Koepke, M.A. Andrews, H.D. Kaesz (J. Am. Chem. Soc. **97** [1975] 3942/7). — [29] L.P. Yur'eva (Metody Elementoorg. Khim. Tipy Metalloorg. Soedin. Perekhodnykh Metal. **1** [1975] 384/514; C.A. **84** [1976] Nr. 31 166). — [30] F.A. Cotton (Progr. Inorg. Chem. **21** [1976] 1/28).
- [31] C.S. Cundy, M.F. Lappert, J. Dubac, P. Mazerolles (J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976** 910/4). — [32] P. Chini, B.T. Heaton (Top. Current Chem. **71** [1977] 1/70).

11/12). – [33] U.K. Dietler, G. Bor, P. Pino (8th Intern. Conf. Organometal. Chem., Kyoto 1977, Nr. 2B-07).

1.1.4.7.1.1.4 Probleme der unerwünschten Bildung

Allgemeine Literatur:

J. Brynestad, Iron or Nickel Carbonyl Formation in Steel Pipes and Its Prevention – Literature Survey, ORNL-TM-5499 [1976]; C.A. **86** [1977] Nr. 192906.

*Problems
of Un-
desired
Formation*

Im vorliegenden Kapitel wird auf einige Probleme kurz hingewiesen, eine vollständige Literaturrefassung ist jedoch nicht beabsichtigt. Weitere Literatur s. in den zitierten Arbeiten, ältere Angaben auch in „Eisen“ B 2, S. 486/9.

Mit der Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ muß stets dann gerechnet werden, wenn CO-haltige Gase im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und beginnender Rotglut mit Fe-haltigen Materialien in Kontakt kommen. Im Zusammenhang damit entstehen bei vielen technischen Prozessen Probleme, z.B. durch die Korrosion der Fe-haltigen Gefäß- und Rohrmaterialien, durch störende Abscheidungen von Fe oder Fe-Oxiden als Zersetzungs- und Oxidationsprodukte, durch unerwünschte katalytische Wirkungen des bei der Zersetzung gebildeten Carbonyleisens, durch Materialverlust an Fe-haltigen Katalysatoren und durch die Toxizität des $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Außerdem bewirkt die durch Carbonyleisen stark katalysierte exotherme Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (s. „Kohlenstoff“ C3, S. 27/33) störende Rußabscheidungen und lokale Überhitzungen.

Um die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu vermindern, sind hohe CO-Partialdrücke, Temperaturen zwischen 100 und 250 °C, große Kontaktflächen, lange Kontaktzeiten und die Anwesenheit von S oder Sulfiden zu vermeiden. – Eine große Rolle spielt auch die Frage nach geeigneten Gefäßmaterialien. Legierte Stähle sind gegen CO meist korrosionsfester als unlegierte [22], besonders korrosionsfest sind Stähle mit hohem Cr-Gehalt [17, 22, 32, 44, 83]. Für Autoklaven werden Auskleidungen mit Cu- und Ag-Legierungen empfohlen [20]. Eine umfassende Literaturübersicht über die Beständigkeit von Werkstoffen gegen CO geben Rabald, Bretschneider [47].

Zur Anzeige störender $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentrationen wurden Monitore (z.B. Glasbrenner) entwickelt. Näheres s. in der unten zitierten Literatur, allgemein anwendbare Analysenmethoden s. auch in 1.1.4.7.1.3.12.

Sofern sich in einem Prozeß störende Mengen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bilden, muß das Carbonyl entweder generell in Großanlagen oder gezielt vor gefährdeten Geräten abgetrennt werden.

In technischen Gasen. Störende Mengen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden gefunden in Kokerei- und Stadtgas [1, 3, 16, 30, 50, 60, 61, 62], in Steinkohlenschwefelgas [18], in Wasser-gas [2], in CO-Gasflaschen aus Stahl [14, 37, 39, 77], bei der Unterspeicherung von Kokerei- und Stadtgas, besonders in Gasspeichern vom Aquifer-Typ [50, 53, 58, 59, 67, 71, 72, 78, 80, 82] und bei der Unterspeicherung von Raffineriegas (trotz eines CO-Gehaltes von nur 0.6 Vol.-% bei 41 at Gesamtdruck) [54], ältere Angaben über die Bildung in technischen Gasen s. in [11, 19].

Bei der Methanolsynthese soll durch die Verwendung geeigneter Werkstoffe [4, 9, 17, 21, 26, 29, 32, 40, 41, 44, 75] und eine günstige Prozeßführung [26] die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ weitgehend verhindert werden, zur Abtrennung des Carbonyls aus Rohmethanol s. S. 14/5.