

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

Fe **Eisen-Organische Verbindungen**

Teil B 3

Einkernige Verbindungen 3

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage
8th Edition

Fe Eisen-Organische Verbindungen

Teil B 3

Einkernige Verbindungen 3

Mit 5 Figuren

BEARBEITER
(AUTHORS)

Johannes Füssel, Adolf Slawisch, Herman Mihran Somer,
Christa Siebert (Maintal)

REDAKTEURE
(EDITORS)

Marianne Drößmar-Wolf, Adolf Slawisch

FORMELREGISTER
(FORMULA INDEX)

Edgar Rudolph

HAUPTREDAKTEUR
(CHIEF EDITOR)

Adolf Slawisch



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1979

Mitarbeiter dieses Bandes:

Kap. 1.1.4.7-1.1.4.7.1.1.7	J. Füßel
Kap. 1.1.4.7.1.2-1.1.4.7.1.2.2	A. Slawisch
Kap. 1.1.4.7.1.2.3-1.1.4.7.1.2.3.7 (in Englisch)	C. Siebert
Kap. 1.1.4.7.1.3-1.1.4.7.1.3.3.1	H.M. Somer
Kap. 1.1.4.7.1.3.3.2	C. Siebert
Kap. 1.1.4.7.1.3.3.3-1.1.4.7.1.3.11	H.M. Somer
Kap. 1.1.4.7.1.3.12	J. Füßel
Kap. 1.1.4.7.1.3.13	H.M. Somer
Kap. 1.1.4.7.2-1.1.4.8	A. Slawisch

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

H. J. KANDINER, SUMMIT, N.J.

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1977 AUSGEWERTET
IN VIELEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS
LITERATURE CLOSING DATE: END OF 1977
IN MANY CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93400-6 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93400-6 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1979

Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte, völlig neu bearbeitete Auflage

8th Edition

Organometallic Compounds in the Gmelin Handbook

Metall-Organische Verbindungen im Gmelin Handbuch

The following listing indicates in which volumes these compounds are discussed or are referred to:

Die folgende Aufstellung gibt eine Anleitung, in welchen Bänden diese Verbindungen behandelt wurden bzw. sich Hinweise befinden:

Ag	Silber B 5
Bi	Bismut-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 47)
Co	Kobalt-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 5) und 2 (Erg.-Werk, Bd. 6) sowie Kobalt Erg.-Bd. A, B 1 und B 2
Cr	Chrom-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 3)
Fe	Eisen-Organische Verbindungen A 1 (Erg.-Werk, Bd. 14), A 2 (Erg.-Werk, Bd. 49), A 3 (Erg.-Werk, Bd. 50), A 6 (Erg.-Werk, Bd. 41), B 1 (Erg.-Werk, Bd. 36), B 2 (1978), B 3 (1979) (vorliegender Band), B 4 (1978), B 5 (1978), C 1 (1979), C 2 (1979) und Eisen B
Hf	Hafnium-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 11)
Nb	Niob B 4
Ni	Nickel-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 16), 2 (Erg.-Werk, Bd. 17), Register (Erg.-Werk, Bd. 18) und Nickel B 3 und C
Np, Pu	Transurane C (Erg.-Werk, Bd. 4)
Pt	Platin C und D
Ru	Ruthenium Erg.-Bd.
Sn	Zinn-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 26), 2 (Erg.-Werk, Bd. 29), 3 (Erg.-Werk, Bd. 30), 4 (Erg.-Werk, Bd. 35), 5 (1978) und 6 (1979)
Ta	Tantal B 2
Ti	Titan-Organische Verbindungen 1 (Erg.-Werk, Bd. 40), 2 (1980)
V	Vanadium-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 2) und Vanadium B
Zr	Zirkon-Organische Verbindungen (Erg.-Werk, Bd. 10)

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

ACHTE AUFLAGE BEGONNEN

im Auftrag der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R.J. Meyer

FORTGEFÜHRT VON

E.H.E. Pietsch und A. Kotowski
Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissen-
schaften
Direktor: Ekkehard Fluck



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1979

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, *Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holtien), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. N.N. Greenwood (University of Leeds), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Dr. H. Moell (BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Prof. Dr. E.L. Muetterties (University of California, Berkeley, California), Prof. Dr. H. Nöth (Universität München), Prof. Dr. A. Rabenau (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. h.c. Ekkehard Fluck

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur
Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H.K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, J. Fischer, Dr. R. Froböse, J. Füßel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dr. U.W. Gerwarth, M.-L. Gerwien, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H.-P. Hente, H.W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. P. Kuhn, M. Langer, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rieth, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H.M. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschke, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, C. Wolff, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. I. Kubach, Dr. J.F. Rounsaville, Dr. K. Rumpf, Dr. R.P. Taylor, Dr. U. Trobisch

EM. WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED

(EMERITUS MEMBER OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER

(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock
Prof. Dr. Dr. Alois Haas,
Sc. D. (Cantab.)

Preface

This volume continues the series B on the mononuclear organoiron compounds. It describes the compounds with more than four carbonyl groups, covering the literature through the end of 1977, occasionally extending to 1978. The greatest part is devoted to $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and its chemical properties. The chapter on spectroscopic properties, 1.1.4.7.1.2.3 through 1.1.4.7.1.2.3.7, is in English. There is an empirical formula index, which begins on page 257, and a ligand formula index, which begins on page 259.

Five volumes have so far appeared in series B:

- "Organoiron Compounds" B 1, New Suppl. Ser. Vol. 36 (Compounds with σ bonds and compounds with up to three carbonyl groups, Chapters 1 through 1.1.4.4)
- "Organoiron Compounds" B 2, 1978 (Compounds with four carbonyl groups, Chapters 1.1.4.5 to 1.1.4.6)
- "Organoiron Compounds" B 3, 1979 (Compounds with more than four carbonyl groups, Chapters 1.1.4.7 through 1.1.4.8, this volume)
- "Organoiron Compounds B 4, 1978 (Isonitrile and carbene compounds, compounds with ligands bound through two carbon atoms (^2L ligands) to the iron atom, Chapter 1.1.5 through 1.2.3.2.3)
- "Organoiron Compounds" B 5, 1978 (Compounds with organic ligands that are bound through three carbon atoms (^3L ligands) to the iron atom, Chapters 1.3 through 1.3.6)

Further volumes will describe the mononuclear organoiron compounds with organic ligands bound through four or more carbon atoms (^4L , ^5L , and ^6L ligands) to the iron atom.

Series A is devoted to the ferrocenes, while Series C treats the organoiron compounds having two or more atoms in a molecule.

The special symbols, the nomenclature, and the manner in which the formulas are written have been elaborated in the prefaces to "Kobalt-Organische Verbindungen" 1 (New Suppl. Ser. Vol. 5) and "Nickel-Organische Verbindungen" 1 (New Suppl. Ser. Vol. 16). The page numbers, tables, and figures mentioned in the text always refer to the present volume. The τ values of the ^1H NMR spectra and the δ values of the ^{13}C NMR spectra are relative to $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ unless otherwise stated.

Frankfurt am Main, October 1979

Adolf Slawisch

Vorbemerkungen

Der vorliegende Band setzt die Serie B „Eisen-Organischen Verbindungen“ fort. Er erfaßt die Literatur bis Ende 1977, teilweise bis 1978.

Der vorliegende Band beschreibt einkernige Eisenverbindungen mit mehr als vier Carbonylgruppen. Den überwiegenden Raum nimmt die Beschreibung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und sein chemisches Verhalten ein. Die Kapitel 1.1.4.7.1.2.3 bis 1.1.4.7.1.2.3.7 (Spektroskopische Eigenschaften) sind in englischer Sprache abgehandelt.

Der Band enthält ein Summenformelregister (S. 257) und ein Ligandenformelregister (S. 259).

In der Serie B der einkernigen „Eisen-Organischen Verbindungen“ sind bisher erschienen:

„Eisen-Organische Verbindungen“ B 1, Erg.-Werk, Bd. 36 (δ -Verbindungen und Verbindungen mit einer bis drei Carbonylgruppen, Kapitel 1 bis 1.1.4.4).

„Eisen-Organische Verbindungen“ B 2, 1978 (Verbindungen mit vier Carbonylgruppen, Kapitel 1.1.4.5 bis 1.1.4.6).

„Eisen-Organische Verbindungen“ B 3, 1979 (Verbindungen mit mehr als vier Carbonylgruppen, Kapitel 1.1.4.7 bis 1.1.4.8, vorliegender Band)

„Eisen-Organische Verbindungen“ B 4, 1978 (Isonitril- und Carbenverbindungen, Verbindungen mit organischen Liganden, die über zwei C-Atome (^2L -Liganden) an das Eisen gebunden sind, Kapitel 1.1.5 bis 1.2.3.2.3).

„Eisen-Organische Verbindungen“ B 5, 1978 (Verbindungen mit organischen Liganden, die über drei C-Atome (^3L -Liganden) an das Eisen gebunden sind, Kapitel 1.3 bis 1.3.6).

Weitere Bände der Reihe B werden einkernige eisen-organische Verbindungen behandeln, deren organische Liganden über mehr als drei C-Atome an das Eisen gebunden sind (^4L -, ^5L -Liganden usw.).

Die Reihe A der „Eisen-Organischen Verbindungen“ behandelt die Ferrocene. Zwei- und mehrkernige eisen-organische Verbindungen werden in der Reihe C behandelt.

Bezüglich der Formelschreibweise und der verwendeten Symbole wird auf die Vorbemerkungen in „Kobalt-Organische Verbindungen“ 1 und „Nickel-Organische Verbindungen“ 1 (Erg.-Werk, Bd. 5 und 16) verwiesen.

Die Hinweise auf Seiten, Tabellen und Figuren beziehen sich nur auf den vorliegenden Band.

Die als τ -Werte zitierten chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Spektren beziehen sich ebenso wie die δ -Werte der ^{13}C -NMR-Spektren – wenn nicht anders angegeben – auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Frankfurt am Main, Oktober 1979

Adolf Slawisch

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
Radiolyse, 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 Hydridndonoren	122

	Seite
Reaktionen mit P-, As- und Sb-Verbindungen	123
Reaktionen mit Hydridendonoren	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 3. 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 Polymerisationen	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 $[(\text{CO})_5\text{FeX}]_X$	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

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

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

Allgemeine Literatur:

- 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.
Preparation

Ältere Angaben (Literatur bis etwa 1928) s. in „Eisen“ B2, 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“ B2, 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. 111152). — [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. 21529). — [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. Verblivskii, 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]

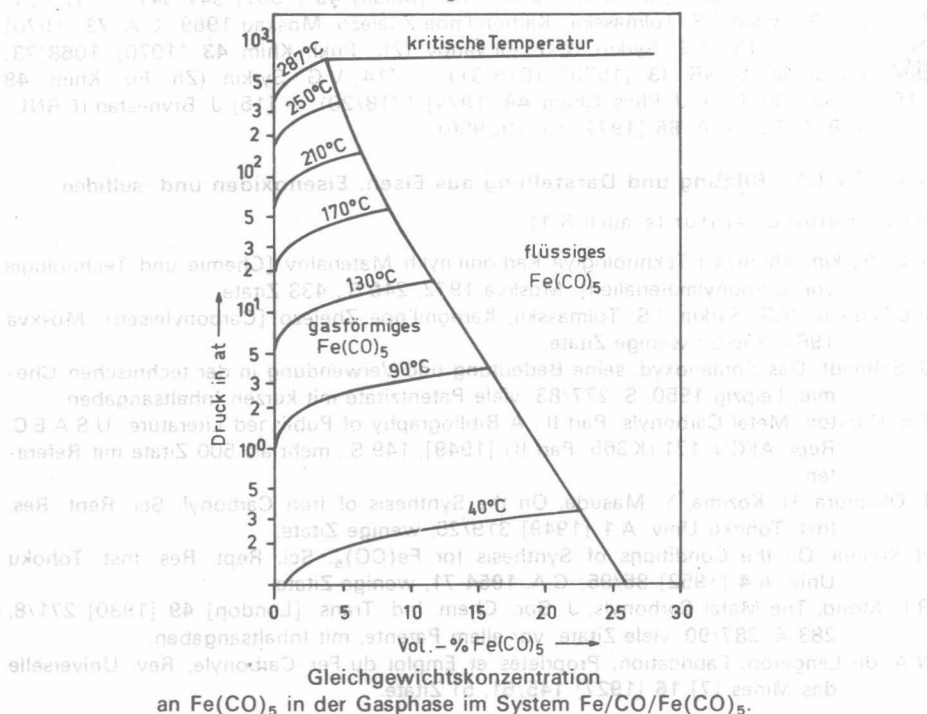
$\lg K_p = 10206/T - 30.42$ unter Verwendung der in [14] zusammengestellten thermodynamischen Literaturdaten in [15] formuliert

$\lg K_p = 9970/T - 30.3$ 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken nicht berücksichtigt.

Für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -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. 28027. – [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 (ORNL-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 Patentzitate 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