

aufgenommene Menge Wasserstoffs pro Volumeneinheit Nickel (1 l = 8900 g) berechnen. Wir benötigen hierzu die Kenntnis von c , der Konzentration des Wasserstoffs im Gasraum. Stellt sich der Wasserstoffdruck nach Erreichen des Gleichgewichtes auf p' ein und beträgt die Versuchstemperatur T' , so ist das Gewicht der Volumeneinheit (1 l) Wasserstoff bei

$$T' \text{ und } p' \text{ in mg } = \frac{89.5 \cdot p' \cdot 273}{760 \cdot T'}$$

(= c)

Durch Einsetzen von c in die obige Gleichung berechnet sich sodann die Konzentration C (mg) des von der Volumeneinheit Nickel (1 l = 8900 g) aufgenommenen Wasserstoffs.

511. M Mayer und V. Altmayer: Methan-Synthesen mit Calciumhydrür.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Die von Mayer und Henseling durchgeführte Synthese des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Nickel gab Veranlassung, die Wirkung des Katalysators näher zu betrachten. Sabatier nimmt die Bildung einer Zwischenverbindung — Nickelhydrür — an; die von Mayer und Altmayer gemachten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff haben ergeben, daß die Absorption von Wasserstoff durch Nickel entsprechend dem Henryschen Gesetz erfolgt, das besagt, daß zwar der Annahme der Bildung von Nickelhydrür nichts im Wege steht, daß aber Letzteres nicht als selbständige Phase auftritt.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich nun mit der Einwirkung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenstoff auf Calciumhydrür, um festzustellen, ob Hydrüre überhaupt befähigt sind, Wasserstoffübertragung herbeizuführen.

Darstellung von Calciumhydrür.

Von Methoden zur Darstellung des Calciumhydrürs seien erwähnt die von Lengyel¹⁾ und von Moissan²⁾. Ersterer stellt Calcium-

¹⁾ Lengyel, Math.-naturw. Ber. Ungarn **14**, 180 [1898].

²⁾ Moissan, Compt. rend. **127**, 29 [1898]; Ann. chim. phys. [7] **18**, 259; Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 876.

hydrür dar, indem er bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff auf metallisches Calcium leitet. Moissan dagegen erhält Calciumhydrür durch Behandlung von metallischem Calcium mit Wasserstoff bei Dunkelrotglut. Das bei den nachstehenden Versuchen verwandte Calciumhydrür wurde folgendermaßen dargestellt.



Fig. 1.

Metallisches Calcium wurde in feinen Spänen abgedreht und in ein Reaktionsrohr von schwer schmelzbarem Glas gebracht. Die Gestalt des Rohrs ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Das Reaktionsrohr wurde in einen elektrischen Horizontalofen gebracht und mit Wasserstoff ausgespült. Nachdem sämtliche Luft entfernt war, wurde mit dem Erhitzen begonnen. Die Absorption von Wasserstoff fängt bei etwa 240° an und nimmt mit steigender Temperatur beträchtlich zu. Solange die Wasserstoffaufnahme lebhaft ist, wird mit dem Erhöhen der Temperatur gewartet. Gegen Ende der Reaktion ist die Wasserstoffaufnahme sehr träge; man ist jedoch, um das metallische Calcium möglichst vollständig in Hydrür überzuführen, gezwungen, noch längere Zeit Wasserstoff überzuleiten. Es wurden einige Versuche gemacht, bei denen die Temperatur rasch auf über 300° gesteigert wurde; die Absorption war dabei äußerst stürmisch, und es trat mitunter eine solch erhebliche Temperaturzunahme ein, daß ein Teil des Wasserstoffs wieder abgespalten wurde. Messungen mit dem Le Chatelier'schen Thermolement ergaben, daß hierbei die Temperatur weit über 600° stieg. Dies stimmt mit Beobachtungen von Gautier¹⁾ überein, der die Dissoziationstemperatur des Calciumhydrürs zu 675° gefunden hat. Man wird daher zweckmäßig bei der Darstellung des Calciumhydrürs die Temperatur von 270° ab ganz langsam steigern.

Auf diese Weise hergestelltes Calciumhydrür besitzt graue Farbe und läßt sich leicht pulverisieren. An der Luft zerfällt es in kurzer Zeit zu Pulver; mit Wasser und verdünnten Säuren wird es unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Die zu den Versuchen benutzten Reaktionsgefäße besitzen die in der Fig. 1 abgebildete Gestalt. Sie sind aus schwer schmelzbarem Glas angefertigt. Der mittlere Teil derselben dient zur Aufnahme des metallischen Calciums und besitzt etwa 2 cm Durchmesser. Der linke Teil des Reaktions-

¹⁾ Gautier, Compt. rend. **134**, 1108 [1902].

gefäßes, durch den die Gase eintreten, ist 0.5 cm weit, um die Metallspäne bequem einführen zu können. Dagegen ist der rechte Teil capillar gehalten, damit die Endgase den Ofen schnell verlassen. Das Reaktionsrohr liegt, wie bereits erwähnt, in einem elektrischen Horizontalofen im Gebiet der Temperaturkonstanz; die Temperatur wird mit einem Thermoclement gemessen, das unmittelbar am Reaktionsrohr anliegt. Nach Verlassen des Rohrs passieren die Gase einen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Blasenähler und werden mit Hilfe eines Capillarsystems in einer Pipette über Quecksilber aufgefangen (unter Atmosphärendruck)¹⁾. Analysiert wurden die Reaktionsgase über Quecksilber; nach Zumischung von Luft wurde explodiert, die Kontraktion nach der Explosion gemessen, das Gas mit Kalilauge behandelt und die so entstandene Volumänderung abgelesen. Aus dem Gasrest wird mit Pyrogallol und Kalilauge der unverbrauchte Sauerstoff entfernt; damit erhält man die Kenntnis des verbrauchten Sauerstoffs. Der feste Reaktionsrückstand wurde immer qualitativ untersucht, die Ergebnisse dieser Analysen sind in einer besonderen Tabelle am Schluß dieser Arbeit zusammengefaßt.

Es wurden einige Vorversuche angestellt, bei denen ein und dasselbe Calciumhydrür benutzt wurde. Bei den übrigen Versuchen wurde für jede Temperatur ein neues Reaktionsrohr mit frischem Calciumhydrür angewandt, um bei den jeweils eingehaltenen Temperaturen die entstehenden Reaktionsprodukte festlegen zu können.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Calciumhydrür.

Frisch hergestellte Calciumdrehspäne wurden direkt in Calciumhydrür verwandelt und Kohlenoxyd übergeleitet. Zwischen 300 und 400° ist eine Reaktion nicht zu bemerken. Erst von 400° ab findet Methan-Bildung statt. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse einiger Vorversuche:

Tabelle 1. Einwirkung von CO auf CaH₂ (Vorversuche).

Nr.	Temperatur in °C.	Geschwindigkeit ccm/Min.	Zusammensetzung des Endgases			
			% CH ₄ ²⁾	% H ₂	% CO	% N ₂
1	470—550	3.2	32.93	58.12	1.7	7.25
2	600	3.2	25.07	69.30	1.2	4.43
3	700	3.2	3.0	94.2	—	2.8
4	800	3.2	2.6	95.5	—	1.9

¹⁾ cfr. Versuchsanordnung von Mayer und Altmayer beim Methan-Gleichgewicht. Diese Berichte **40**, 2135 [1907].

²⁾ Geringe Mengen Methan-Homologer sind bei der Schwierigkeit, sie zu bestimmen, einfach als Methan berechnet worden.

Man sieht, daß erhebliche Mengen Methan gebildet werden, und daß die Ausbeuten mit steigenden Temperaturen abnehmen; dem Methan-Gleichgewicht¹⁾ entsprechende Werte wurden aber nicht erreicht.

Die Versuche der Tabelle 2 sind durchgeführt unter genauer Einhaltung der Temperatur bei 500°, 550° und 600°; für jede Temperaturstufe wurde frisches Calciumhydrür verwandt.

Tabelle 2. Einwirkung von CO auf CaH₂.

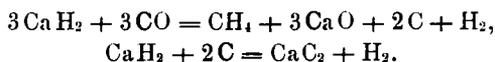
Nr.	Temperatur in °C.	Geschwindigkeit ccm/Min.	Zusammensetzung des Endgases			
			% CH ₄	% H ₂	% CO	% N ₂
1	500°	0.5	42.75	51.86	—	5.39
2		0.3	52.43	46.15	1.17	0.25
3		1.0	60.71	35.37	—	3.92
4	550°	1.0	65.66	29.46	—	4.88
5		0.6	55.84	40.43	—	3.73
6		1.0	60.08	36.91	—	3.01
7	600°	1.3	39.04	56.96	—	4.00
8		1.3	28.87	69.52	—	1.61
9		0.3	26.26	71.58	—	2.16

Kohlenoxyd ist in den Reaktionsgasen nur in einem Falle nachweisbar; mit Temperaturzunahme fallen die Methangehalte. Es tritt die merkwürdige Tatsache auf, daß bei derselben Temperatur mit steigender Gasgeschwindigkeit die Methanmengen wachsen. Dieser Vorgang kann nur dadurch erklärt werden, daß Kohlenoxyd mit Calciumhydrür in verschiedener Weise zu reagieren vermag; z. B. kann Kohlenoxyd direkt zu Methan reduziert werden, oder, worauf der abgeschiedene Kohlenstoff resp. das gebildete Carbid deutet, kann die Reaktion so gedacht werden, daß Calciumhydrür durch Kohlenoxyd in Calciumoxyd, Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt wird, wobei der angeschiedene Kohlenstoff sekundär unter Bildung von Methan und außerdem von Carbid reagiert. Endlich auch könnte noch Kohlenoxyd nach der Gleichung $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ gespalten werden. Je nach den Bedingungen wird die eine oder andere Reaktion vorwiegend ablaufen.

Die Farbe des Rückstandes ist grau bis schwarz. Beim Übergießen mit Wasser wird lebhaft Wasserstoff und Acetylen entwickelt. Desgleichen tritt starker Geruch nach Ammoniak auf, entstanden durch Zersetzung von Calciumnitrid.

¹⁾ Vergl. Fußnote 1 auf S. 3076.

Der Rückstand wurde demzufolge zuerst mit Wasser behandelt und die entstandenen Gase durch ammoniakalische CuCl_2 -Lösung geleitet, wobei ein kräftig roter Niederschlag von Acetylenkupfer auftrat. Der graue Rückstand wurde dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, der größte Teil, aus Calciumoxyd bestehend, geht in Lösung. Es entstehen dabei geringe Mengen von Kohlensäure. Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand war schwarz und bestand aus reinem Kohlenstoff, wie sich aus dem vollständigen Verbrennen auf dem Platinblech ergab. Ameisen- und oxalsaures Calcium konnten nicht nachgewiesen werden. Calciumnitrid bildet sich durch Einwirkung von Stickstoff (Verunreinigung des Kohlenoxyds) auf Calciumhydrür. Man kann die Reaktionen folgendermaßen zusammenfassen:



Einwirkung von Kohlensäure auf Calciumhydrür.

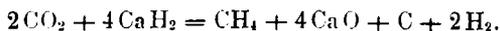
In derselben Weise wie mit Kohlenoxyd wurden Versuche unter Einwirkung von Kohlensäure auf Calciumhydrür im Temperaturintervall von 500–600° ausgeführt. Die Resultate finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3. Einwirkung von CO_2 auf CaH_2 .

Nr.	Temperatur in °C.	Geschwindigkeit ccm/Min.	Zusammensetzung des Endgases				
			% CH_4	% H_2	% CO	% CO_2	% N_2
1	500	0.6	60.24	29.48	—	7.33	2.95
2	500	0.8	35.98	32.72	—	—	31.30
3	550	1.0	43.33	54.96	—	—	1.71
4	600	0.7	31.17	66.03	—	—	2.80
5	600	0.9	38.93	48.62	1.86	—	10.59

Die Versuche zeigen, bis auf einen Fall, daß die Kohlensäure gänzlich verschwunden ist; bei Versuch 5 entstand etwas Kohlenoxyd. Wie selbstverständlich, sinkt der Methangehalt mit steigender Temperatur.

Der Verlauf der Reaktion läßt sich in der Gleichung zusammenfassen:



Die Untersuchung der Rückstände ergibt, daß auch die Kohlensäure verschieden reagiert haben muß. Es finden sich dieselben Stoffe

wie bei der Einwirkung von Kohlenoxyd, jedoch in anderem Mengenverhältnis. Calciumcarbid ist viel weniger vorhanden, während kohlen-saures Calcium naturgemäß sich reichlich gebildet hat. Außerdem konnten Spuren von ameisen-saurem und oxalsaurem Calcium nachgewiesen werden. Aus Versuch 5 geht hervor, daß die Kohlensäure teilweise zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Einwirkung von Kohlenstoff auf Calciumhydrür.

Frisch bereitete Calciumhydrürspäne wurden in einer Reibschale mit Ruß (hergestellt nach A. Frank) innig zerrieben und in das Reaktionsrohr gebracht. Der Ruß war vorher durch Glühen im Platintiegel von eingeschlossenen Gasen befreit worden. Jeder einzelne Versuch wurde mit einer besonderen Probe angestellt. Nachdem die Luft aus dem Reaktionsrohr mit Wasserstoff verdrängt war, wurde mit dem Anheizen des Ofens begonnen; die Resultate sind mit oder ohne Durchleiten von Wasserstoff erhalten.

Tabelle 4. Einwirkung von Kohlenstoff auf CaH_2 .

Nr.	Bemerkungen	Temperatur in °C.	Geschwindigkeit ccm/Min.	Zusammensetzg. des Endgases		
				% CH_4	% H_2	% N_2
1	ohne Wasserstoff	270	—	—	96.78	3.22
2	» »	430	—	11.44	84.74	3.82
3	mit »	430	0.8	18.22	78.76	3.02
4	ohne »	500	—	40.68	56.71	2.61
5	mit »	500	0.7	19.02	77.80	3.18
6	» »	550	0.7	5.66	91.39	2.95
7	» »	700	2.0	2.40	92.61	4.99
8	» »	800	2.0	1.13	97.15	1.72

Die Untersuchung des Reaktionsgases bei 270°, entstanden durch Erhitzen des Gemisches von Ruß und Calciumhydrür, zeigt nur die Anwesenheit von Wasserstoff und Stickstoff. Oberhalb 270° erhält man Methan und Wasserstoff, Kohlenstoff wird also durch Calciumhydrür kräftig zu Methan reduziert. Die Untersuchung der Rückstände ergab neben unverändertem Kohlenstoff große Mengen von Calciumcarbid.

Es folgt in der Tabelle 5 eine Zusammenstellung der Untersuchungen der Rückstände, die bei der Einwirkung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenstoff auf Calciumhydrür entstehen. Die Beobachtungen sind lediglich qualitativer Art.

Tabelle 5. Untersuchung der Rückstände bei Behandlung von CaH_2 mit CO , CO_2 und Kohlenstoff.

Versuch ausgeführt mit	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.	Erhitzungsdauer in Stunden	Angewandte Gasmenge in cem	Rückstand		CaH_2	CaC_2	Kohlenstoff	Ca_3N_2	CaCO_3	Bemerkungen
				Aussehen	Geruch						
$\text{CaH}_2 + \text{CO}$	500	17	3000	schwarz mit wenig grau gemischt	schwach nach Acetylen	viel	viel	viel	} gut nachweisbar	Spur	Mit Wasser lebhafter Gasentwicklung, starker Geruch nach Acetylen, später nach Ammoniak, Selbsterhitzung d. Inhalts
	600	15 1/2	3000			viel	viel	viel		Spur	
$\text{CaH}_2 + \text{CO}_2$	500	18	4000	schwarz mit wenig grau gemischt	geruchlos	viel	} gut nachweisbar	viel	} gut nachweisbar	} gut nachweisbar	Mit Wasser erst beim Erhitzen Gasentwicklung; schwacher Geruch nach Acetylen. Mit verdünnter Salzsäure Kohlensäureentwicklung
	600	18 1/2	4000			viel		viel			
$\text{CaH}_2 + \text{Kohlenstoff}$	500	18	—	schwarz	nach Acetylen	viel	viel	sehr viel	} gut nachweisbar	—	Mit Wasser (kalt) sehr heftige Gasentwicklung, zuerst starker Acetylengeruch, dann Ammoniak. Inhalt des Kolbens erhitzt sich sehr stark
	600	20	—			viel	viel	sehr viel		—	