

120. Theodor Weichselfelder: Einiges über das Nickelhydrid NiH_2 (Nach Versuchen mit Max Kossodo).

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

(Eingegangen am 30. Januar 1929.)

I. Über die Bildung des Nickelhydrids.

Wie schon früher beschrieben¹⁾, bildet sich das Nickelhydrid NiH_2 , wenn man wasser-freies NiCl_2 mit Phenyl-magnesiumbromid und Wasserstoff gleichzeitig in Reaktion bringt. Dabei werden pro Atom Ni 2 Mol. H_2 aufgenommen. Zur Erklärung dieser Tatsache wurde bereits damals die Annahme gemacht, daß als Zwischenprodukt das sehr unbeständige Nickeldiphenyl, $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, auftritt, und daß dieses durch 2 Mol. H_2 in NiH_2 und $2\text{C}_6\text{H}_6$ zerlegt wird.

Wenn auch die Darstellung des Nickeldiphenyls noch nicht durchgeführt ist, so konnte doch die obige Auffassung der Reaktion wesentlich gestützt werden durch Versuche, welche ich mit meinem Mitarbeiter angestellt habe. Leider konnte derselbe das zur Vervollständigung der Versuche erforderliche, noch größere Opfer an Zeit nicht bringen, und so bedürfen die letzteren noch nach mancher Richtung hin, besonders in quantitativer Beziehung, wesentlicher Ergänzungen. Im folgenden sei deshalb unter Zurückstellung ausführlicher Angaben lediglich kurz über unsere wichtigsten Ergebnisse berichtet.

Wenn man bei der Reaktion zwischen NiCl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ den Wasserstoff ausschließt, so erhält man durch Zerfall des anzunehmenden Nickeldiphenyls metallisches Nickel neben Diphenyl. Läßt man nach etwa 4-stdg. Versuchsdauer Wasserstoff hinzutreten, so gehen noch etwa 70% des Nickels in Nickelhydrid über, während kein Wasserstoff mehr zur Benzol-Bildung verbraucht wird. Das Nickeldiphenyl ist also bereits nach dieser Zeit anscheinend völlig in Nickel und Diphenyl zerfallen. Nach 2-stdg. Versuchsdauer konnten wir noch etwa 80% des Nickels in Nickelhydrid überführen, aber bereits $\frac{1}{3}$ des dabei noch aufgenommenen Wasserstoffs hatte zur Benzol-Bildung gedient. Nach 1-stdg. Dauer der Reaktion ohne Wasserstoff bildeten sich wieder etwa 75% Nickelhydrid, dagegen war schon etwa die Hälfte des insgesamt aufgenommenen Wasserstoffs in Benzol übergegangen.

Daß die Bildung des Nickelhydrids bei späterer Wasserstoff-Zugabe nicht mehr quantitativ erfolgt, hat seinen Grund vermutlich in der ziemlich raschen Zusammenballung des aus dem Zerfall des Nickeldiphenyls zunächst atomar hervorgehenden Nickels, wonach es an Reaktionsfähigkeit dem Wasserstoff gegenüber zum Teil wesentlich verloren haben dürfte.

Weiterhin war bei unseren Versuchen das Interesse auf den Einfluß gerichtet, den eine Beschränkung der zur Reaktion gelangenden Wasserstoff-Menge auf ihren Verlauf und ihr Ergebnis haben könnte. Zu diesem Zweck wurde auch die Abnahme des H_2 -Drucks im Reaktionsgefäß verfolgt.

Sind gleich beim Reaktionsbeginn genau 2 Mol. H_2 pro Ni anwesend, so verläuft die Reaktion durchaus normal; natürlich erreicht sie ihr Ende

¹⁾ W. Schlenk und Th. Weichselfelder, B. 56, 2230 [1923]; Th. Weichselfelder, A. 447, 64 [1926].

sehr viel später, als wenn mit großem H₂-Überschuß gearbeitet wird. Jedoch sinkt die Wasserstoff-Tension schließlich auf 0 mm herab. Diese Beobachtung erweist, daß dem Nickelhydrid bei Zimmer-Temperatur keine nennenswerte Wasserstoff-Tension zukommen kann.

Erheblich schueller wird der Druckwert 0 mm erreicht, wenn etwa 5% weniger als 2 H₂ pro Ni zugegen sind, so daß also das Nickel in geringem Überschuß bleibt.

Ist dagegen zu Anfang der Reaktion nur 1 H₂ pro Ni vorhanden, so verschwindet der Wasserstoff sehr rasch vollständig; Nickelhydrid und Benzol bilden sich dabei in etwa gleichem Betrage. Läßt man das zweite Mol. H₂ gleich nach Verbrauch des ersten zur Reaktion gelangen, so wird dasselbe trotzdem nur mehr etwa zur Hälfte verbraucht.

II. Über das Verhalten des Nickelhydrids gegen Äthylen.

Daß das Nickelhydrid bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel eine wichtige Rolle spielen muß, haben W. Schlenk und Th. Weichselfelder schon seinerzeit (l. c.) betont. Sie berichteten damals auch die merkwürdige Tatsache, daß fertiges Nickelhydrid in Äther zwar eine Substanz wie Benzal-aceton nicht oder vielleicht nur äußerst langsam hydriert, daß es aber nach Zusatz von viel Alkohol, also im Zustand fast völliger Zersetzung, eine sehr rasche und glatte Hydrierung obiger Substanz zu bewirken vermag.

Was damals mit Benzal-aceton nicht beobachtet werden konnte, trat bei unseren Versuchen mit Äthylen aufs deutlichste in Erscheinung: Das Nickelhydrid ist imstande, trocken oder in Äther suspendiert, also in völlig intaktem Zustande, seinen Wasserstoff schon bei Zimmer-Temperatur an Äthylen abzugeben. Unsere Versuche zeigen aber auch wiederum, daß das Nickelhydrid im Zustande teilweiser, ja selbst weitgehendster Zersetzung mit Alkohol bzw. Wasser eine viel schnellere Hydrierung des Äthylens gestattet.

Es ist uns vielleicht nicht gelungen, in unseren verschiedenen Versuchen das Nickelhydrid in ganz gleichem Zustande der Verteilung oder der Oberflächen-Beschaffenheit zu erhalten, so daß die Versuchs-Ergebnisse den Zahlenwerten nach weder exakt reproduziert, noch auch untereinander verglichen werden könnten. Denn verschiedene Teilchengröße bzw. Oberflächen-Entwicklung und wechselnde Reinheit der Oberfläche sind Faktoren, welche erhebliche Unterschiede in Geschwindigkeit und Vollständigkeit unserer Äthylen-Hydrierungen verursachen mußten. Es sollen deshalb auch diese Resultate vorläufig nur auszugsweise wiedergegeben und die Angabe von Versuchsdaten bis zu deren Vervollständigung und der notwendigen wesentlichen Vermehrung verschoben werden.

Das bisherige Ergebnis ist folgendes: Das Nickelhydrid NiH₂ ist imstande, in Äther suspendiert, bei Zimmer-Temperatur in wenigen Tagen einen bedeutenden Teil seines Wasserstoffs an überschüssiges Äthylen abzugeben. Dabei ist es gleichgültig, ob das NiH₂ nahezu den theoretischen H₂-Gehalt besitzt, oder ob es nur die Hälfte davon oder noch weniger enthält. Nie verliert es den Wasserstoff ganz; wahrscheinlich reagiert eben zunächst verhältnismäßig rascher der an seiner Oberfläche oder nahe derselben ge-

bundene Teil des Wasserstoffs; den in der Tiefe des Einzelteilchens gebundenen dagegen verliert das Nickelhydrid nicht oder vielleicht nur sehr viel langsamer.

Nickelhydrid mit z. B. 80% des theoretischen H_2 -Gehalts führt in ätherischer Suspension ein Gemisch von H_2 und C_2H_4 vielmal schneller, nämlich schon in einigen Stunden, in Äthan über. Es ist hierzu vermutlich deshalb imstande, weil das an der Oberfläche dehydrierte Metall den verlorenen Wasserstoff in diesem Falle sofort wieder zu ergänzen vermag.

Nickelhydrid, das in Äther durch Zugabe von etwa 1 Mol. Alkohol pro Atom Ni anscheinend etwa 25% oder mehr von seinem Wasserstoff verloren hat, bewirkt die fast völlige Vereinigung von Äthylen mit Wasserstoff bereits in wenigen Minuten.

Diese Tatsache vermögen wir zurzeit noch nicht genügend zu erklären; vielleicht befindet sich das Nickelhydrid unter diesen Bedingungen in einem besonderen Zustande, etwa von der Art einer Dissoziation.

Deutlich langsamer scheint dagegen durch Wasser praktisch völlig zersetztes Nickelhydrid auf ein Äthylen-Wasserstoff-Gemisch zu wirken; trotzdem nimmt die Hydrierung auch in diesem Falle einen glatten Verlauf.

Eine Bindung von Äthylen durch wasserstoff-freies Nickel, wie es durch Zerfall des Nickeldiphenyls entsteht, oder eine bemerkenswerte Adsorption desselben durch das Nickel glauben wir nach unseren Beobachtungen nicht in Rechnung ziehen zu müssen.

121. Ludwig Wolf und Hermann Schmager: Beiträge zur Kenntnis des Phosphortrioxyds.

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

(Eingegangen am 1. Februar 1929.)

Die chemische Literatur über die Gewinnung und Eigenschaften des Phosphortrioxyds ist reich an Widersprüchen und Ungenauigkeiten. So wird z. B. ein dem Gegenstand fernstehender trotz mancherlei Vorschriften zur Darstellung von Phosphortrioxyd im allgemeinen bei Versuchen, diese Verbindung präparativ zu gewinnen, recht unbefriedigende Erfahrungen machen.

Die Erklärung dafür, daß für die Darstellungs-Vorschriften des Phosphortrioxyds etwas noch nicht ganz „in Ordnung ist“, suchten wir, und zwar, wie sich zeigte, mit Recht, in dem Umstand, daß die Eigenschaften und Existenz-Bedingungen des Phosphortrioxyds noch nicht hinlänglich bekannt waren, um wirklich günstige Darstellungs-Bedingungen zu ermitteln. Demzufolge haben wir nach Erkundung einer Methode, welche uns wenigstens vorläufig genügend Experimentiermaterial an die Hand gab, zunächst die Existenz-Bedingungen des Phosphortrioxyds genauer erforscht als es bisher der Fall war, und erst im Anschluß daran dann systematisch den Weg gesucht, der mit vollbefriedigenden Ergebnissen zum reinen Phosphortrioxyd führt.

Dementsprechend wird auch in dieser Darstellung das abschließende Ergebnis am Schluß gebracht und eine kritische Darstellung anderer Versuche, durch welche erst die Gründe des Mißlingens bzw. Gelingens des