

12. H. A. Bahr und Th. Bahr: Einige Reaktionen des bei niedriger Temperatur hergestellten Nickelcarbides Ni_3C .

(Eingegangen am 29. November 1929.)

Das Nickelcarbid Ni_3C war bis vor kurzem ein in reiner Form schwer zugänglicher Stoff. Über seinen Charakter war daher in der Literatur kaum etwas zu finden. Da das Nickelcarbid nun, wie inzwischen ermittelt worden ist¹⁾, aus Nickel und Kohlenoxyd bei niedriger Temperatur leicht hergestellt werden kann, mögen im folgenden einige Daten über diese Verbindung mitgeteilt werden.

Das nach dem angegebenen Verfahren gewonnene Nickelcarbid stellt ein grauschwarzes bis schwarzes, äußerst feines Pulver dar, das infolge seiner überaus feinen Verteilung und der Beladung mit dem brennbaren Reaktionsgas Kohlenoxyd auch nach dem Erkalten stark pyrophor ist. Man kann ihm diese Pyrophorität nehmen und es für weitere Untersuchungen an der Luft zugänglich machen, indem man es bei erhöhter Temperatur, etwa 250° , mit sauerstoff-freiem Stickstoff längere Zeit behandelt, das Kohlenoxyd also durch Stickstoff verdrängt, und dann im Stickstoffstrom erkalten läßt. Man erhält auf diese Weise ein an der Luft durchaus beständiges Pulver, das auch auf 110° erhitzt werden kann, ohne sich zu oxydieren. Diese Stabilisierung vermindert allerdings gleichzeitig die Reaktionsfähigkeit des Carbids auch gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff. Sehr wahrscheinlich tritt neben der Verdrängung des Kohlenoxyds durch den inerten Stickstoff gleichzeitig eine Inaktivierung der Oberfläche ein.

Das stabilisierte Nickelcarbid nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf — bis 0.6%, wie gefunden wurde —, gibt diese aber beim Erwärmen wieder ab. 43 Stdn. im Trockenschrank bei $70-110^\circ$ gehalten, erwies es sich durch seine Gewichtskonstanz als durchaus beständige Verbindung. Gegen den Hufeisen-Magneten zeigt es schwachen Magnetismus. Da metallisches Nickel stark magnetisch ist, so läßt sich der Kohlungsprozeß bei der Darstellung des Carbides sehr gut an der Abnahme der magnetischen Eigenschaften verfolgen. Die Bildungswärme des Carbids hat Roth²⁾ zu -9.2 ± 0.8 Kcal bestimmt. Das spez. Gewicht des Präparates fand er zu 7.97 bei 18° .

Das Nickelcarbid ist bei der Erhitzung in inerte Atmosphäre bis etwa $380-400^\circ$ beständig, darüber hinaus beginnt es, unter Abscheidung von elementarem Kohlenstoff zu zerfallen. Eine allgemein gültige Zerfalls-Temperatur läßt sich nicht angeben, da der Zersetzungspunkt von Präparat zu Präparat je nach den Herstellungs-Bedingungen schwankt. So zeigte ein Präparat, 1 Stde. bei 415° im Stickstoffstrom erhitzt, noch keine Zersetzung, bei Steigerung der Temperatur auf $420-425^\circ$ trat aber Zersetzung ein. Ein anderes Präparat lieferte schon bei 380° die ersten Anteile freien Kohlenstoffs und freien Nickels. Die Zersetzungs-Geschwindigkeit ist in der Nähe der Zersetzungs-Temperatur gering, wächst aber naturgemäß bei Temperatur-Steigerung. Doch ließ sich in einem 14 Stdn. auf 500° erhitzten Nickelcarbid immer noch das Vorhandensein geringer Mengen unzersetzten Carbides nachweisen.

¹⁾ B. 61, 2177 [1928].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 983 [1929]. — Hr. Prof. Roth war so liebenswürdig, die Bildungswärme eines ihm übersandten Präparates zu bestimmen. Wir danken ihm hierfür auch an dieser Stelle.

Das Nickel gilt als spezifischer Methan-Kontakt. Unserer Auffassung über die Methan-Synthese haben wir vor kurzem³⁾ Ausdruck gegeben: als Zwischenprodukt ist das Ni_3C anzusehen. Es hängt jedoch ganz von den Hydrierungs-Bedingungen ab, in welcher Weise der Kohlenstoff des Carbid sich mit dem Wasserstoff vereinigt. Man hat bei der Hydrierung des Carbid-Kohlenstoffs zwischen zwei Reaktionen zu unterscheiden: einmal der primär eintretenden Bindung des Wasserstoffs an den Kohlenstoff, und ferner der sekundär folgenden Polymerisation der durch Hydrierung entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffreste. Nur in dem einen Sonderfall, daß die Hydrierungs-Geschwindigkeit gegenüber der Polymerisations-Geschwindigkeit sehr groß ist, führt die Reaktion zur Entstehung von Methan. Eine Polymerisation kann in diesem Falle nicht eintreten. Aus diesen Verhältnissen folgt, daß man aus dem Charakter der bei einer Carbid-Zersetzung entstehenden Kohlenwasserstoffe nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Konstitution des betreffenden Carbides ziehen kann.

Leitet man molekularen Wasserstoff von Atmosphären-Druck über Nickelcarbid, so läßt sich bei reaktionsfähigeren Präparaten etwa von 180° an das Eintreten der Hydrierung beobachten. Bei 250° verläuft die Reaktion häufig schon rasch. Wie die nebenstehende Gas-Analyse zeigt, führt die Hydrierung mit molekularem Wasserstoff überwiegend zum Methan, doch treten auch nennenswerte Mengen höhere Kohlenwasserstoffe, als Äthan gerechnet, auf. Nach den obigen Ausführungen überwiegt hier also die Hydrierung die Polymerisation außer-

CO_2	0.3
s. Kw.	0.2
O_2	0.0
CO	0.2
H_2	2.1
CH_4	28.6
C_2H_6	3.2
N_2	65.1 (als Spülgas)
	100.0

ordentlich stark. Immerhin läßt sich eine schwache Polymerisation feststellen, die zur Verknüpfung von wenigstens 2 Kohlenstoffatomen führt. Ebenso wie bei der Wärme-Zersetzung hängt auch bei der Einwirkung von Wasserstoff die Reaktions-Temperatur von der Vorbehandlung des Carbids ab. So reagierte z. B. ein Carbid, das längere Zeit bei höherer Temperatur mit Stickstoff stabilisiert worden war, mit molekularem Wasserstoff erst bei etwa $250-300^\circ$. Ein Carbid, das bei 250° leicht hydrierbar war, zeigte nach 2-stdg. Erhitzen im Stickstoffstrom erst bei 360° wieder Gewichtsabnahme und Methan-Bildung im Wasserstoffstrom.

Die Druck-Hydrierung in einem Messingrohr bei 20 Atm. zeigt dasselbe Bild, nur wird hierbei die Polymerisation anscheinend stärker gefördert als die Hydrierung. So zeigte das Reaktionsgas einer Hydrierung bei 200° und 20 Atm. neben 1% CH_4 bereits 0.4% Äthan. Eine andere Probe lieferte bereits bei 180° an höheren Kohlenwasserstoffen 0.4% Äthan und 0.4% Propan.

Wesentlich anders verläuft die Hydrierung des Carbid-Kohlenstoffs, wenn man nicht molekularen Wasserstoff einwirken läßt, sondern nascenten. Die folgenden Verbindungen wurden für diese Versuche verwandt: Wasserdampf, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff.

Überhitzter Wasserdampf wirkte bei 250° nicht ein. Das bei 300° erhaltene Gas zeigte die Zusammensetzung: 22.9% CO_2 , 63.5% H_2 und

³⁾ B. 61, 2465 [1928].

13.6% CH_4 . Die Umsetzung scheint also vorwiegend nach: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ zu verlaufen. Eine gewisse Hydrierung des Kohlenstoffs und anscheinend auch eines Teiles der Kohlensäure findet statt, wie der Methan-Gehalt zeigt. Methan-Homologe ließen sich nicht nachweisen.

Zwischen gasförmigem Ammoniak und dem Carbid trat bis 420° keine Veränderung ein. Über 420° entwickelt sich Reaktionsgas, am Rohrende schlagen sich weiße, lange Nadeln nieder. Ihre Menge genügte nicht zur Identifizierung. Da das Reaktionsgas nach Blausäure roch, so könnte es sich um Ammoniumcyanid gehandelt haben. Bei $500-540^\circ$ vermehrt sich die Menge an Reaktionsgas erheblich. Das Reaktionsgas enthielt nach der Absorption des Ammoniaks 67.5% H_2 , 2.8% CH_4 und 0.4% Äthan, ferner 26.0% N_2 . Freier und gebundener Wasserstoff zusammen stehen zum Stickstoff im Verhältnis 2.9:1, also in dem durch NH_3 gegebenen Verhältnis. Die Methan-Bildung ist gering. Höhere Kohlenwasserstoffe treten kaum auf. Wahrscheinlich liegt die Zersetzungstemperatur des Ammoniaks zu hoch, um die Entstehung von höheren Methan-Homologen noch möglich zu machen.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Gas auf das Nickelcarbidgebiet vollzieht sich bereits bei niedrigeren Temperaturen. Bei 200° trat zuerst Reaktionsgas auf, bei 240° zeigten sich Öltröpfchen, die sich am kalten Rohrende abschieden. Methan und gasförmige Kohlenwasserstoffe waren im Reaktionsgas nicht faßbar, doch roch die zur Absorption des Schwefelwasserstoff-Gases vorgelegte Waschflasche mit Kalilauge deutlich nach Kohlenwasserstoffen. Demnach scheint CH_4 überhaupt nicht zu entstehen. Welcher Art die entstandenen Öle und die von der Kalilauge aufgenommenen Kohlenwasserstoffe waren, wurde nicht weiter untersucht.

Gasförmiger Chlorwasserstoff führte bei $290-300^\circ$ zur Ölbildung und schwach riechendem Gas. Das Öl erstarrte zu einer gelblichen Masse. Im Reaktionsgas zeigten sich 1.6% schwere Kohlenwasserstoffe.

Säuren in wäßriger Lösung zersetzen das Nickelcarbidgebiet in ähnlicher Weise, wie man es vom Eisencarbidgebiet her kennt. Konzentrierte und auch schon verdünnte (3-n.) Salzsäure greifen das Carbidgebiet schon bei Zimmer-Temperatur langsam, in der Hitze rasch unter Gasentwicklung an. Eine Abscheidung freien, elementaren Kohlenstoffs tritt nicht ein, die entstehende Lösung ist vielmehr klar. Im Gegensatz zum Eisencarbidgebiet Fe_3C wird also beim Nickelcarbidgebiet Ni_3C der gesamte Kohlenstoff schon durch verd. Salzsäure in Kohlenwasserstoffe übergeführt. Die Kohlenwasserstoffe haben den von der Lösung von carbidgebiet-haltigem Eisen her bekannten Geruch nach Terpenen. Durch Auffangen und Messen des bei der Zersetzung mit HCl entstehenden Gases wurde festgestellt, daß etwa 67% des carbidgebietischen Kohlenstoffs in gasförmige Kohlenwasserstoffe und demnach etwa 33% in flüssige Kohlenwasserstoffe übergehen. Das Verhältnis des in gasförmige Kohlenwasserstoffe übergeführten Anteils zu dem in flüssige Kohlenwasserstoffe übergeführten Anteil Carbidgebiet-Kohlenstoffes ist also sehr genau 2:1. Feste Kohlenwasserstoffe, wie sie von der Zersetzung des Fe_3C her bekannt sind, wurden bei der Zersetzung des Ni_3C nicht beobachtet. Überhaupt besteht beim Nickelcarbidgebiet im Vergleich zum entsprechenden Eisencarbidgebiet die ausgesprochene Neigung zur Bildung kleiner Kohlenwasserstoff-Moleküle. Wassergas z. B. gibt über Eisen-Kontakten flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, Nickel unter gleichen Umständen Methan. Eisencarbidgebiet gibt

bei der Zersetzung durch Salzsäure⁴⁾ vorwiegend flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, gasförmige Kohlenwasserstoffe treten nur in geringem Umfange auf. Sie bestehen vorwiegend aus Propylen und Butylen. Beim Nickelcarbid überwiegt dagegen der gasförmige Anteil, und dieser wiederum besteht aus niedrig molekularen Gliedern. Die durchschnittliche C-Zahl⁵⁾ betrug 2.04—2.21. Die Kondensations-Analyse nach Tropsch und Ditttrich⁶⁾ lieferte die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte:

Tabelle 1.

Temp.	ccm	Vol.-% d. Gases	Verbrenn.- CO ₂ in ccm	mg C	% des gas- förmig. Ges.-C	Durchschn. C-Zahl
bis —180°	45.1	40.4	52.9	28.3	23.12	1.17
„ —120°	61.0	54.7	156.0	83.6	68.17	2.56
„ —90°	2.2	1.97	8.0	4.3	3.49	3.64
über—90°	3.3	2.95	12.0	6.4	5.24	3.64

Das Gas besteht also bis zu 95% aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, die sich aus Methan, Äthan, Propan, bzw. Äthylen, Propylen und Butylen, zusammensetzen. Wie sich aus der Kohlenstoff-Zahl der Hauptfraktion (—180° bis —120°) ergibt (54.7% des Gesamtgases), liegt die Hauptmenge der gebildeten Kohlenwasserstoffe zwischen dem Kohlenstoffwert von Äthan und Propan. Für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Eisencarbid-Zersetzung wird angegeben, daß sie vorwiegend aus Propylen und Butylen bestehen.

Auch in verd. Salpetersäure löst sich Ni₃C restlos auf. Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.2 beginnt bereits in der Kälte einzuwirken, die Geschwindigkeit der Auflösung nimmt infolge Selbsterwärmung zu und wird allmählich lebhaft. Die braungefärbte Lösung hinterläßt einen Rückstand von braun bis rotbraun gefärbten Teilchen, die sich in konz. Säure bisweilen lösen. Anscheinend handelt es sich um Nitroprodukte der primär gebildeten Kohlenwasserstoffe. Elementarer Kohlenstoff war nicht erkennbar. Mit konz. Salpetersäure geht die Lösung des Carbides unter Verpuffen lebhaft von statten.

Anders als Salzsäure und Salpetersäure verhält sich verd. Schwefelsäure. Hier trat niemals restlose Lösung des Carbides ein; stets schied sich ein Teil des carbidischen Kohlenstoffs in Form elementaren Kohlenstoffs aus der Lösung ab.

⁴⁾ Mylius, Foerster u. Schoene, B. 29, 2991 [1896]; Schenck u. Stenckhoff, Ztschr. anorgan. Chem. 161, 287 [1927]; Schenck, Giesen u. Walter, Ztschr. anorgan. Chem. 127, 101 [1923].

⁵⁾ Als C-Zahl wird das Verhältnis CO₂/Kontraktion bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

⁶⁾ Wir sind Hrn. Dr. E. Ditttrich für die Ausführung der Kondensations-Analyse zu Dank verpflichtet.