

UNTERSUCHUNG HYDROLYSIERBARER CARBIDE IV.*
 HERSTELLUNG UND HYDROLYSE
 VON MISCHKRISTALLEN IM SYSTEM $\text{CaC}_2\text{-YC}_2$

B. HÁJEK, V. BROŽEK und M. POPL

*Institut für anorganische Chemie, und
 Institut für synthetische Brennstoffe und Erdöl,
 Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 22. April 1970

Es wurde die Bildung von Mischkristallen im System $\text{CaC}_2\text{-YC}_2$ untersucht und nachgewiesen. Die Mischkristalle $(\text{Ca, Y})\text{C}_2$ mit einem Gehalt von 33 und 66 mol % YC_2 wurden mittels destillierten Wassers zersetzt und die gasförmigen Hydrolysenprodukte wurden mit Hilfe der Gaschromatographie und Massenspektrometrie untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde die Hydrolyse eines intimen $\text{CaC}_2\text{-YC}_2$ -Gemisches einer Paralleluntersuchung unterzogen. Wie aus den gewonnenen Ergebnissen hervorgeht, wurde zum Unterschied von der Zersetzung des CaC_2 - und YC_2 -Carbids allein in den Produkten der Hydrolysenzersetzung der Mischcarbide ein höherer Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen festgestellt. Durch die sich zersetzende feste Carbidgephase wird die sekundäre Hydrierung des primär entstehenden Acetylen im höheren Maß beeinflusst. Wie weiter festgestellt wurde, kann in Abhängigkeit von der Art der Hydrolyse des CaC_2 allein bei der Zersetzung durch Wasser auch Bildung einer kleinen Diacetylenmenge unter gleichzeitigem Entstehen der gleichen Volummenge von Äthan und Äthylen erfolgen.

In den vorhergehenden Mitteilungen¹⁻⁶ beschäftigten wir uns mit der Hydrolyse einiger $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$ -Dicarbide. Die Zersetzung mit Wasser verläuft in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren^{7,8} in der Weise, daß freier Wasserstoff und ein Kohlenwasserstoffgemisch entsteht; beim reinen Dicarbid eines dreiwertigen Elements wurde von uns stets nur die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen mit einer geraden Kohlenstoffatomzahl in der Kette festgestellt, und zwar solcher, deren Entstehen mit Reaktionen erklärt werden kann, an deren Beginn sich der atomare Wasserstoff und C_2 -Gruppen, die eine etwas unter der Dreifachbindung liegende Bindung aufweisen, befinden. In den gasförmigen Produkten wurde von uns die Gegenwart sämtlicher Kohlenwasserstoffe der C_2 -Reihe und weiter der linearen Kohlenwasserstoffe der C_4 -, ggf. der C_6 -, C_8 - und C_{10} -Reihe nachgewiesen. Die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen mit einer ungeraden Kohlenstoffatomzahl wird offensichtlich durch die Gegenwart des Sesquicarbids, M_2C_3 , verursacht; in Gegenwart von Methan gestaltet sich die Angelegenheit komplizierter. Beide Fälle sind Gegenstand einer weiteren Untersuchung. Die Hydrolyse reiner $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$ -Dicarbide, wo M^{II} ein zweiwertiges Metall der zweiten Hauptuntergruppe des Periodensystems bezeichnet, gibt auf Grund der bisher gewonnenen Angaben stets als einziges gasförmiges Produkt Acetylen.

* III. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 2724 (1970).

Die Dicarbide sowohl der Elemente der zweiten Hauptuntergruppe, als auch die der dritten Nebenuntergruppe des Periodensystems kristallisieren insgesamt im gleichen Strukturtyp des CaC_2 -Gitters^{9,10}. Höchstwahrscheinlich können sich also das zwei- und dreiwertige Kation im Gitter vertreten, falls sich Differenzen in den Werten der Ionenhalbmesser in den für die Bildung von Mischkristallen zulässigen Grenzen zeigen.

In dieser Mitteilung wurde deshalb ein Versuch zur Herstellung von Mischkristallen im System $\text{CaC}_2\text{-YC}_2$ gemacht, da durch die Ionenhalbmesser von Ca^{2+} und Y^{3+} (nach Goldschmidt 1,06 Å und 1,06 Å, nach Pauling 0,99 Å und 0,93 Å, nach Ahrens 0,99 Å und 0,92 Å) die bereits beispielsweise im System $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ festgestellte Bildung von Mischkristallen ihrer Verbindungen ermöglicht wird. Wie aus unserer vorangegangenen Untersuchungen hinsichtlich $\text{M}^{\text{III}}\text{C}_2$ -Dicarbidzersetzen durch Wasser hervorgeht, ist die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte bei Einhaltung der gleichen Zersetzungsbedingungen mehr oder weniger die gleiche und erst durch Änderung der Hydrolysenbedingungen werden gewisse Veränderungen in der Vertretung der einzelnen Gase im gewonnenen Gemisch verursacht. Der beim Entstehen der einzelnen Kohlenwasserstoffe herrschende Mechanismus wird demnach vor allem von den im Augenblick der Zersetzung eines gewissen Teils des Kristallgitters verlaufenden Prozesses beherrscht und es sind daher ungesättigte Kohlenwasserstoffe neben freiem Wasserstoff im Gemisch zugegen. Es war daher bei der Verfolgung der Hydrolyse der Mischkristalle im System $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2\text{-M}^{\text{III}}\text{C}_2$ interessant festzustellen, ob beispielsweise bei der Substitution einer bestimmten Zahl von Ca^{2+} -Kationen durch das Y^{3+} -Kation im Gitter vom CaC_2 -Typ die Zusammensetzung des Gemisches die gleiche ist, als wenn beide Carbide von einander getrennt zersetzt würden oder ob sich der atomare Wasserstoff, der durch die Reaktion von Wassermolekülen nur mit dem Yttriumkation in der „niedrigeren“ Oxydationsstufe in Freiheit gesetzt wurde, an den Reaktionen mit den C_2 -Gruppen wesentlicher beteiligt. Zu Vergleichszwecken wurden parallel Versuche mit der Zersetzung eines intimen Yttrium-Calciumdicarbidgemisches unternommen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Herstellung der Carbidproben diente Y_2O_3 von 99,999% Reinheit (Lachema, Brno), desweiteren CaO , hergestellt durch Glühen von aus CaCl_2 gewonnenem Ca(OH)_2 (Lachema, Brno) und granulierter Ruß mit einem Gehalt von 99,999% C (Pramet, Šumperk). Zur Herstellung des Mischkristalls $\text{CaC}_2 : \text{YC}_2 = 0,66 : 0,33$ wurde ein Gemisch von 4,48 g CaO , 4,52 g Y_2O_3 und 4,56 g C (Gemisch A), zur Herstellung des Mischkristalls $\text{CaC}_2 : \text{YC}_2$ im Molverhältnis 0,33 : 0,66 wurde ein Gemisch von 1,40 g CaO , 5,65 g Y_2O_3 und 3,00 g C (Gemisch B) bereitgestellt. Die einzelnen Gemische wurden homogenisiert und bei einem Druck von 15 kp cm^{-2} zu Tabletten mit einem Durchmesser von 15 mm gepreßt. Die Gemische A und B wurden parallel in Graphittiegeln im Degussa-Ofen (Wolfgang bei Hanau), Typ Hvota 6,5/13 bei einer Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs von $100^\circ\text{C min}^{-1}$ und einer 180-minütigen Haltedauer nach Erreichen der Temperatur von 2300°C erhitzt. Das Erhitzen wurde unter vermindertem Druck bis $2 \cdot 10^{-3}$ Torr durchgeführt. Es wurden silberglänzende Produkte in Form von sphärischen Gußstücken ge-

wonnen. Zu Vergleichszwecken wurden auch CaC_2 und YC_2 als solche unter analogen Bedingungen aus den Ausgangsoxiden und Kohlenstoff in einer Menge von $2 \cdot 10^{-4}$ mol hergestellt.

Die Hydrolysenprodukte wurden einer röntgenographischen Analyse mittels des Apparats „Mikrometa“ (Fa. Chirana) bei CuK_α -Strahlung, des weiteren der chromatographischen Analyse mit Hilfe des Janákschen Chromatographen¹¹ und des Apparats „Chrom II“ (Fa. Laboratorní přístroje, Prag) mit Kolonnen, die mit an Chromosorb verankerter Füllung von Dimethylsulfolan und Polypropylenglykol versehen waren. Es wurden auch Massenspektren der gasförmigen Produkte mit Hilfe des Massenspektrometers LKB 9000 (LKB Produkter, Stockholm) angefertigt. Eine eingehendere Beschreibung der Meß- und Analysenverfahren ist in den Mitteilungen¹⁻⁴ angeführt. Zwecks Vergleichs der Ergebnisse der Mischcarbidhydrolyse wurde auch ein intimes Gemisch von 50 mol% CaC_2 und 50 mol% YC_2 hydrolysiert. Die durch mikroskopischen Test festgestellte Maximalgröße der gemahlten Teilchen betrug 5 μm .

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Versuche zur Herstellung von Mischkristallen im System CaC_2 - YC_2 in beiden untersuchten Molverhältnissen 33 und 66 mol% YC_2 führten zur Gewinnung homogener Produkte und die Existenz von Mischkristallen, die mit Rücksicht auf die Ionenhalbmessergöße beider Metalle vorausgesehen wurde, wurde experimentell überprüft. Wie aus dem Vergleich der Gitterparameterwerte der Dicarbide CaC_2

TABELLE I

Debyeogramme des CaC_2 , YC_2 und der Mischkristalle $(\text{Ca}, \text{Y})\text{C}_2$

CuK_α -Strahlung = 1,540 Å, Ni-Filter, Stromstärke 20 mA, Spannung 40 kV, Exposition 4 Std., Agfa-Laue-Film, Kapillare aus Lindemann-Glas.

hkl	CaC_2^a		$\text{CaC}_2\text{-YC}_2$ (66 : 33)		$\text{CaC}_2\text{-YC}_2$ (33 : 66)		YC_2 <i>d</i> , kX
	<i>d</i> , kX	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , kX	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , kX	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	
101	3,32	2	3,15	3	3,14	3	3,14
002	3,18	3	3,09	3	3,08	3	3,08
110	2,74	3	2,57	3	2,57	3	2,56
112	2,08	3	1,97	2	1,97	2	1,96
200	1,93	2	1,82	1	1,81	1	1,80
103	1,86	2	1,77	2	1,77	2	1,77
211	1,67	1	1,57	2	1,56	2	1,56
114	1,37	1	1,31	1	1,31	1	1,31
213	1,34	1	1,28	1	1,27	1	1,27
	<i>a</i> = 3,87 Å		<i>a</i> = 3,64 Å		<i>a</i> = 3,62 Å		<i>a</i> = 3,62 Å
	<i>c</i> = 6,38 Å		<i>c</i> = 6,16 Å		<i>c</i> = 6,06 Å		<i>c</i> = 6,05 Å

^a Angabe von Mirkin¹³.

($a = 3,87 \text{ \AA}$, $c = 6,38 \text{ \AA}$) und des YC_2 ($a = 3,62$, $c = 6,05 \text{ \AA}$, siehe³, bzw. $a = 3,664 \text{ \AA}$, $c = 6,161 \text{ \AA}$ siehe¹⁰) hervorgeht, ist die Differenz bei beiden Konstanten ungefähr $0,2 \text{ \AA}$. Die Entfernung der Kohlenstoffkerne in den C_2 -Gruppen ist wohl, ähnlich wie beim LaC_2 , größer als $1,20 \text{ \AA}$ (beim LaC_2 $1,28 \text{ \AA}$, siehe¹⁰) und es wird daher die ausgeprägte Verringerung der Elementarzellausmaße durch den anormalen Valenzzustand der Yttriumatome (-ionen) verursacht. Dieser Einfluß zeigt sich auch bei den Mischkristallen, wo der Gehalt an YC_2 – vor allem bei der Probe A (33 mol% YC_2) – einen wider Erwarten wesentlich größeren Einfluß auf die Zellausmaße hat, und es kann in diesem Fall keine, auch nur annähernde Vegard'sche Beziehung gefunden werden. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, hat die Elementarzelle des Mischcarbids bei 66 mol% die gleichen Ausmaße wie das Yttriumdicarbid allein und bei 33 mol% YC_2 ist die Vergrößerung der Zellausmaße nur sehr geringfügig. Sehr interessant wäre in diesem Zusammenhang die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Mischkristalle, denn Yttriumdicarbid ist, ähnlich wie die übrigen $\text{M}^{\text{III}}\text{C}_2$ -Carbide ein Elektrizitätsleiter, während es sich beim Calciumdicarbid um einen Isolierstoff handelt. Beim Versuch einer objektiven Messung der elektrischen Leitfähigkeit unserer Präparate stört die Tatsache, daß von uns im Sinn

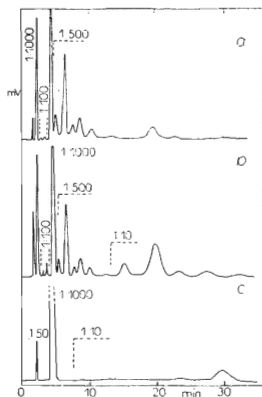


Abb. 1

Chromatogramme der Gasgemische nach der unmittelbaren Zersetzung der Mischkristalle (Ca , Y) C_2 mittels Wasserüberschusses (a 33 mol% YC_2 , b 66 mol% YC_2) und das Chromatogramm des Gemisches nach der CaC_2 -Zersetzung mit der minimalen Wassermenge (c)

der Sicherstellung der Bildung des an Kohlenstoff reichsten Carbids, in unserem Fall also des Dicarbids, die Herstellung der Präparate im Kohlenstoffüberschuß gewählt wird. Die Frage der Mischkristallbildung wird von uns auch bei weiteren geeigneten Dicarbiden untersucht, um exakter bestimmen zu können, ob man ähnlichen Unregelmäßigkeiten bei den Gitterparameterausmaßen und weiteren Eigenschaften auch in anderen Systemen begegnet.

Aus den vorhergehenden Ergebnissen³ ist das Verhalten des YC_2 bei der Hydrolyse mit Wasserüberschuß bekannt. Außer den mittels des Exhalographen EA-1 (Fa. Balzers) bei der Temperatur von $2100^\circ C$ und einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr hergestellten Proben konnten in größeren Mengen unter analogen Bedingungen keine Präparate hergestellt werden, die bei der Hydrolyse nur solche Produkte gäben, deren Entstehen mit Reaktionen des primär entstehenden Acetylen und Wasserstoffs erklärt werden kann, wie dies beispielsweise beim LaC_2 (siehe^{1,2}), GdC_2 (siehe⁴), NdC_2 (siehe⁵) oder CeC_2 (siehe⁶) der Fall ist. Selbst wenn das Entstehen der Kohlen-

TABELLE II

Zusammensetzung der bei der Zersetzung der Dicarbidpräparate mit Wasserüberschuß gewonnenen Kohlenwasserstoffgemische (in Vol.%)

Gaschromatograph „Chrom-2“; die über C_4 liegenden Kohlenwasserstoffe sind nicht angeführt. A Mischkristall 66 mol% CaC_2 : 33 mol% YC_2 , B Mischkristall 33 mol% CaC_2 : 66 mol% YC_2 , C reines YC_2 , hergestellt auf gleiche Weise wie $(Ca, Y)C_2$ bei $2300^\circ C$, D Werte des Vorkommensbereiches der einzelnen Kohlenwasserstoffe bei der YC_2 -Hydrolyse (es wurden die Ergebnisse aus Arbeit³ und die bisher nicht publizierten Angaben verwendet), E intimes Gemisch von 50 mol% CaC_2 + 50 mol% YC_2 (Fraktion < 5 μm), F theoretische Zusammensetzung des gasförmigen Kohlenwasserstoffgemisches nach Zersetzung des intimen Carbidgegemisches von 50 ml% CaC_2 und 50 ml% YC_2 .

Komponente	A	B	C	D	E	F
Methan	1,80	2,50	1,30	0,01— 0,50	1,06	0,65
Äthan + Äthylen	20,60	23,40	31,00	22,00— 33,00	23,50	15,50
Acetylen	55,90	49,30	61,00	56,00— 65,00	67,75	80,50
Propan	0,03	0,03	0,01	0,00— 0,01	0,02	0,01
Propylen	0,10	0,07	0,02	0,00— 0,01	0,05	0,02
n-Butan	2,40	3,20	0,80	0,95— 4,20	0,64	0,40
1-Buten	8,15	11,10	3,00	1,30— 2,40	4,00	1,50
trans-2-Buten	1,80	1,96	0,50	0,40— 0,90	0,50	0,25
cis-2-Buten	3,75	4,75	1,20	0,90— 1,50	1,60	0,60
1,3-Butadien	0,93	1,24	0,20	0,50— 0,80	0,20	0,10
1,2-Butadien	0,10	0,11	0,02	0,10— 0,40	0,01	0,01
1-Butin	4,20	2,18	1,00	0,70— 6,00	0,70	0,50
Vinylacetylen	0,13	0,16	0,05	0,04— 0,60	0,01	0,02

wasserstoffe der C_3 -Reihe, hauptsächlich des Propylens und Propans, mit dem Spalten der im Hydrolysenprodukt von YC_2 nachgewiesenen C_6 -Ketten begründet werden könnte, bleibt die Frage der Gegenwart von Methan in den Hydrolysenprodukten des YC_2 ungelöst. Eine der Möglichkeiten besteht in der Annahme, daß sich eine kleine Menge des Sesquicarbids oder eines anderen Yttriumcarbids geltend macht. Durch Herstellung des Mischkristalls des Yttriumdicarbids mit dem typischen Acetylid, wie es das CaC_2 vorstellt, bei dem andere Möglichkeiten der strukturellen und insbesondere der hydrolytischen Alternative nicht gegeben sind, wollten wir einerseits den Einfluß der Metallsubstitution auf die Zusammensetzung der gasförmigen Hydrolysenprodukte untersuchen, andererseits die Yttriumdicarbidbildung verstärken.

Aus Tabelle II ist die Zusammensetzung des Gemisches von bei der Hydrolyse der Mischkristalle A (33 mol% YC_2) und B (66 mol% YC_2) gewonnenen Kohlenwasserstoffen ersichtlich. In Abb. 1a und 1b sind die Chromatogramme der gasförmigen Produkte der Hydrolyse dieser Mischcarbide angeführt. Durch Vergleich mit der Zusammensetzung der gasförmigen Produkte beim unter gleichen Bedingungen hergestellten und zersetzten Yttriumdicarbid allein kommt man vor allem zur überraschenden Feststellung, daß aus dem Mischcarbid eine größere Methanmenge entstand. Gerade durch die Bildung des Mischkristalls $(Ca, Y)C_2$ wollten wir

TABELLE III

Die bei der Analyse der gasförmigen Produkte der $(Ca, Y)C_2$ -Hydrolyse gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe des Janákschen Chromatographen (in Vol.%)

Komponente	$(Ca, Y)C_2$ 66 : 33	$(Ca, Y)C_2$ 33 : 66	YC_2	CaC_2
Wasserstoff	2,10	4,00	5,50	—
Methan	0,20	2,50	1,10	—
Äthan	7,80	8,10	9,60	—
Äthylen	20,00	17,50	19,80	—
Acetylen	54,70	50,60	58,20	99,10
Übrige Kohlenwasserstoffe	15,20	17,30	5,80	—
Atomverhältnis				
H : C	1,46	1,53	1,54	1,00
Theoretisches Atomverhältnis				
H : C	1,17	1,33	1,50	1,00

möglichst viel Yttriumdicarbid stabilisieren und erwarteten daher die Abwesenheit von Methan und Kohlenwasserstoffen mit einer ungeraden Kohlenstoffatomzahl. Die Gegenwart einer großen Menge von Butenen ist eine weitere interessante Erscheinung, die unter anderem den Beweis liefert, daß die Mischcarbide keine Produkte mit dem äquivalenten Verhältnis der ursprünglichen reinen Carbide geben.

Wie aus Tabelle III hervorgeht, überwiegt bei den Mischcarbiden $(Ca, Y)C_2$ merklich der Einfluß der YC_2 -Phase, da sich das Verhältnis $H : C = 1,46 : 1$ dem des durch Zersetzung des YC_2 allein gewonnenen Verhältnis nähert, während sich bei den Produkten der CaC_2 -Hydrolyse das Verhältnis $H : C = 1 : 1$ zeigt. Diese Feststellung stimmt mit den Ergebnissen der Strukturanalyse gut überein, bei der beide Mischcarbide (Proben A und B) Gitterparameter, sehr nahe denen des reinen YC_2 , aufweisen, während sich der Einfluß des CaC_2 -Gitters im sehr beschränkten Maß geltend macht. Ein gewisser kleiner Einfluß des CaC_2 ist im niedrigeren Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen der C_4 -Reihe und im höheren Gehalt an Acetylen in der Probe A ersichtlich.

Zu Vergleichszwecken wurde von uns auch die Hydrolyse des CaC_2 allein untersucht. Es wurde festgestellt, daß sowohl die CaC_2 -Probe, die von uns aus analysereinen Rohstoffen in Mengen von $2 \cdot 10^{-4}$ mol im Graphittiegel hergestellt wurde als

TABELLE IV

Informative Auswertung der Massenspektren, gewonnen aus den gasförmigen Produkten der Hydrolyse des Präparats A $(Ca, Y)C_2$ (66 : 33)

LKB 9 000, Beschleunigungsspannung 10 eV.

Massenzahl	Höhe des Piks	Komponente	Massenzahl	Höhe des Piks	Komponente
16	50	CH_4, O	54	20	C_4H_6
18	90	H_2O	56	45	C_4H_8
24	40		58	15	C_4H_{10}
26	3 000	C_2H_2	64	15	
28	5 200	C_2H_4, N_2	72	10	
30	1 450	C_2H_6	78	6	C_6H_6
32	1 050	O_2	80	6	C_6H_8
34	20		82	8	C_6H_{10}
36	25		84	12	C_6H_{12}
40	127	C_3H_4	86	5	C_6H_{14}
42	22	C_3H_6	90	6	
44	20	C_3H_8	92	4	
46	15		100	4	
50	12	C_4H_2	110	6	C_8H_{14}
52	14	C_4H_4			

auch das handelsübliche technische Calciumcarbid bei der Hydrolyse nicht immer ausschließlich Acetylen geben und daß bei der Hydrolyse unter gewissen Bedingungen auch weitere Kohlenwasserstoffe entstehen können. Bei Wasserüberschuß entsteht ausschließlich Acetylen, sämtliche weitere, fallweise anwesende gasförmige Bestandteile bei der Zersetzung des technischen Produktes (hauptsächlich Phosphin) sind auf Verunreinigungen zurückzuführen. Das sehr reine, aus analysenreinen Chemikalien hergestellte Präparat gibt ausschließlich Acetylen. Wie jedoch von uns festgestellt wurde, bilden sich bei der mit einer minimalen Wassermenge durchgeführten Zersetzung, während welcher das Freiwerden der ersten Acetylenmoleküle von einer lokalen Carbidüberhitzung an der Stelle der Zersetzung begleitet wird, offensichtlich solche Hydrolysenbedingungen, die denen der thermischen Dehydrierung, kombiniert mit gleichzeitig verlaufender Hydrierung – allerdings an einer anderen Stelle der Carbidoberfläche – vergleichbar sind, und zwar deshalb, weil in ähnlichen Fällen stets neben mehr als 99% Acetylen auch Diacetylen, C_4H_2 , entstand, wobei gleichzeitig am Elutions-Gaschromatogramm die gleiche Volummenge Äthan und Äthylen festgestellt wurde. Etwas Ähnliches wurde bereits von Villelume¹² bei der CaC_2 -Zersetzung mittels überhitzten Wasserdampfes beobachtet. Äthan und Diacetylen wurden auch mit Hilfe des Massenspektrums nachgewiesen, die Gegenwart von Äthylen mit der Molekülmasse 28 wurde aber leider von einer Linie des Luftstickstoffs etwas abgeblendet. In Abb. 1c ist das Chromatogramm des gasförmigen Produktes nach Zersetzung von 0,5 g CaC_2 in Form eines kompakten Calciumcarbidstückes mit einem einzigen Wassertropfen angeführt. Die Volummenge des Diacetylens und der Kohlenwasserstoffe der C_2 -Reihe (außer Acetylen) bewegt sich unter der Grenze von 0,4 Vol. %, eine Beobachtung, die ohne Hilfe eines hochempfindlichen Chromatographen und Massenspektrometers nur mit Schwierigkeiten feststellbar wäre. Die Elutionsdauer des Diacetylens an der verwendeten Kolonne belief sich bei Temperaturen von 35–38°C auf 29–32 Minuten.

Wie durch die Zersetzungsergebnisse des intimen Gemisches von 50 mol% CaC_2 und 50 mol % YC_2 (Tab. II) bestätigt wird, wird bei Gegenwart von YC_2 in beliebiger Form – also nicht nur als Einbau in die Struktur des Mischcarbids – bei der Hydrolysenzersetzung die Hydrierung des Acetylens zu Äthan und Äthylen erhöht. Die übrigen, durch Zersetzung der intimen Gemisches entstandenen Kohlenwasserstoffe entsprechen hinsichtlich ihrer Menge der theoretischen Berechnung, die aus der Zersetzung von reinen Dicarbiden als solchen im entsprechenden Molverhältnis abgeleitet wird. Durch die Gegenwart des Yttriumdicarbids wird demnach die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus dem durch Zersetzung von Calciumcarbid in Freiheit gesetzten Acetylen nicht wesentlich beeinflusst.

Ähnlich wie beim reinen YC_2 in der Arbeit³, so auch bei der Hydrolyse aller in dieser Arbeit erwähnten Präparate wurden die Massenspektren der gasförmigen Produkte bei einer Beschleunigungsspannung von 10 eV angefertigt. Wie die Ergebnisse bestätigten, waren bei allen, Yttriumdicarbid enthaltenden Präparaten

neben den in Tabelle II angeführten Kohlenwasserstoffen auch Kohlenwasserstoffe der C₆- und C₈-Reihe in einer Gesamtmenge bis zu 1 Vol.% zugegen. Das nach Zersetzung des Präparats A beobachtete Spektrum der Produkte ist zu Informationszwecken in Tabelle IV ausgewertet. Bei der Hydrolyse des Mischcarbids entstehen, wie sich aus dem Vergleich der Massenspektren der Produkte nach der Hydrolyse reiner Ausgangscarbide ergab, darüberhinaus keine neuen Kohlenwasserstoffe.

Abschließend sprechen wir Herrn J. Adam vom Forschungsinstitut für Pulvermetallurgie, Šumperk, für die Hilfe bei der Carbidherstellung unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Hájek B., Brožek V., Popl M.: diese Zeitschrift 35, 1832 (1970).
2. Popl M., Brožek V., Hájek B.: diese Zeitschrift 35, 3527 (1970).
3. Brožek V., Popl M., Hájek B.: diese Zeitschrift 35, 2724 (1970).
4. Brožek V., Popl M., Řehák B., Hájek B.: diese Zeitschrift, im Druck.
5. Brožek V., Hájek B., Mostecký J.: Sammelchrift, Technische Hochschule für Chemie, Prag, im Druck.
6. Janko M.: *Diplomarbeit*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1970.
7. Pollard F. H., Nickless G., Evered S.: *J. Chromatog.* 15, 211 (1964).
8. Greenwood N. N., Osborn A. J.: *J. Chem. Soc.* 1775 (1961).
9. von Stackelberg H.: *Z. Elektrochem.* 37, 542 (1931).
10. Spedding F. H., Gschneidner Jr. K., Daane A. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4499 (1958).
11. Janák J.: *Chem. listy* 47, 817 (1953).
12. Villélume J.: *Compt. Rend.* 231, 1497 (1950).
13. Mirkin L. I.: *Spravočnik po Rentgenostrukturnomu Analizu Polikristallov*, S. 476. MF, Moskau 1961.

Übersetzt von F. Grundfestová.