

UNTERSUCHUNG HYDROLYSIERBARER CARBIDE V.*

EINIGE BEMERKUNGEN ZUR HERSTELLUNG DES GADOLINIUM-DICARBIDS UND ZU SEINER ZERSETZUNG MIT WASSER

V. BROŽEK^a, M. POPL^b, B. ŘEHÁK^c und B. HÁJEK^a^a Institut für anorganische Chemie,^b Institut für synthetische Brennstoffe und Erdöl,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6,^c Forschungsinstitut für Eisenhüttenwesen, Prag 1

Eingegangen am 26. Februar 1970

Es wurde die Reduktion des Gadolinium(III)-oxids mit Kohlenstoff untersucht und Proben des Gadoliniumdicarbids wurden hergestellt. In den bei Zersetzung mit Wasser entstandenen gasförmigen Produkten wurden Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe der C₂-, C₄-, C₆-, C₈- und C₁₀-Reihe festgestellt, deren gegenseitiges Verhältnis sich mit der Zeit ändert, wobei jedoch das Atomverhältnis des Wasserstoffs zum Kohlenstoff dauernd 1,5 beträgt, eine Tatsache, die mit der Bildung von Acetylen und Wasserstoff als primäre Hydrolysenprodukte in Zusammenhang steht. Es wurde der Einfluß der bei der Herstellung der Proben herrschenden Temperatur auf die Zusammensetzung des Gasgemisches sowie der Einfluß der katalytischen Einwirkung der festen Phase des sich zersetzenden Gadoliniumdicarbids auf das entstehende Gasgemisch, hauptsächlich durch Beeinflussung des Hydrierungsgrades, nachgewiesen.

In den bisher publizierten, die Gadoliniumdicarbidhydrolyse beschreibenden Arbeiten^{1,2} sind die Ergebnisse ziemlich unterschiedlich. Die bei der GdC₂-Hydrolyse entstehende Gasphase enthält nach Pollard und Mitarbeitern¹ mindestens 16 Komponenten und das Atomverhältnis des Wasserstoffs zum Kohlenstoff ist gleich 1,48. Nach Kosolapova und Mitarbeitern² enthält das Gemisch nur 5 Komponenten und das Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenstoff in den Produkten beläuft sich auf 1,71. Die Unterschiede können den unterschiedlichen Versuchsbedingungen und vielleicht der Ungleichartigkeit der Ausgangssubstanzen zugeschrieben werden.

Im Sinne unserer vorangegangenen Arbeiten³⁻⁵ wird von uns der Hydrolysenverlauf der Carbide der zur III. Nebenuntergruppe gehörenden Elemente untersucht, um klarzustellen, welchen Einfluß beispielsweise der Typ und die Struktur des Carbids, die Art der Zersetzungsflüssigkeit, der Überschuß an fester Phase, die „Wärmevergangenheit“ der Probe, die stöchiometrische und Phasenreinheit u.ä. auf die Carbidhydrolyse ausüben und wie sie die Zusammensetzung der Endprodukte beeinflussen.

* IV. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 1537 (1971).

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Herstellung des Gadoliniumdicarbids diente Gadolinium(III)-oxid von 99,9%iger Reinheit (Fa. Koch-Light, Großbritannien) und granulierter Ruß von 99,99%iger Reinheit (Fa. Pramet, Šumperk). Einzelheiten hinsichtlich der Herstellung der Präparate, deren röntgenographische Untersuchung und Art der Hydrolyse wurden bereits früher³⁻⁵ beschrieben. Der Verlauf der Gadolinium(III)-oxidreduktion mittels Kohlenstoffs wurde unter Zuhilfenahme des Exhalographen EA-1 (Fa. Balzers A.G., Liechtenstein) untersucht. Die gasförmigen Hydrolysenprodukte wurden mittels des Gaschromatographen „Chrom-2“ (Fa. Laboratorní přístroje, Prag) analysiert, die Analyse wurde durch Messen der Massenspektren mit Hilfe des Spektrometers LKB 9000 (Fa. LKB Produkter, Stockholm) bei der Beschleunigungsspannung von 10 oder 14 eV ergänzt. Die Elutionsdauer der Kohlenwasserstoffe an der verwendeten Kolonne mit einer Füllung von an Chromosorb verankertem Dimethylsulfolan und Polypropylenglykol wurden, wie bereits in den vorausgegangenen Arbeiten angeführt wurde, mit Hilfe von Standardstoffen sowie von Infrarot- und Massenspektren nachgeprüft. Das Verhältnis von Äthan zum Äthylen wurde durch nachträgliche Analyse mit Hilfe des Janákschen Chromatographen⁶ unter Verwendung einer mit Silicagel gefüllten Kolonne kenntlich gemacht, der Wasserstoffgehalt wurde mit dem gleichen Apparat an einer Kolonne mit Aktivkohlenfüllung bestimmt.

Die Gadoliniumdicarbidzersetzung wurde mit Hilfe des diesem Zweck angepaßten UV-Spektrophotometers „Unicam SP 800 B“ untersucht. Die 40 mm lange Quarzküvette, die die geöffnete Kapsel mit der Probe des im Ofen des Exhalographen EA-1 hergestellten Gadoliniumdicarbids enthielt, wurde in einem Spezialhalter im Meßraum des Apparats untergebracht und der Halter mit der Küvette wurde durch Wasserzirkulation aus dem Höppler-Thermostaten auf die konstante Temperatur von 20°C oder 70°C erwärmt. Durch einen Gummistopfen wurde in die Küvette auf 20°C oder 70°C erhitztes destilliertes Wasser eingespritzt und in Zeitintervallen wurden die Ultravioletspektren aufgenommen sowie die Extinktionswerte für einige Wellenlängen gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Reduktionsverlauf der Einwaagen von 10^{-5} mol Gadolinium(III)-oxid und 10^{-4} mol Kohlenstoff in Graphitkapseln des Exhalographen EA-1 ist in Tabelle I angeführt. Auf Grund der Ergebnisse wird die Aktivierungsenergie der Reaktion im Temperaturintervall von 1800°–2000°C kleiner als 10 kcal mol^{-1} geschätzt; dies deutet ähnlich wie der Reaktionsverlauf als solcher darauf hin, daß der Leitvorgang vor allem in der Diffusion zu erblicken ist. Das Aussehen der in der Graphitkapsel entstandenen Produkte zeugt von der vorhergehenden Bildung einer wäßrigen Phase im Reaktionsverlauf.

Selbst trotz des merklichen Graphitüberschusses wurde das Produkt in Übereinstimmung mit den Angaben von Spilling und Mitarbeitern⁷ mit Hilfe der Debye-Scherrerschen Pulvermethode als das Dicarbid GdC_2 mit tetragonalem Gitter und den Parametern $a = 3,71 \text{ \AA}$, $c = 6,24 \text{ \AA}$ identifiziert.

Zuerst wurde der Einfluß der „Wärmevergangenheit“ der Probe auf die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte bei der Zersetzung mit Wasser untersucht. Wie aus den in Tabelle II angeführten Ergebnissen hervorgeht, ändert sich die Zusammensetzung des Gasgemisches, die Unterschiede in den Werten der einzelnen

Komponenten betragen bis 15 Rel.% bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen und mehr als 30 Rel.% bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Gasmisch aus der Hydrolyse des bei 1800°C hergestellten Produktes enthält mehr Paraffin-

TABELLE I

Abhängigkeit des Grades der Gadolinium(III)-oxidreduktion von der Zeit bei konstanter Temperatur (in %)

Einwaagen 10^{-5} mol Gd_2O_3 und 10^{-4} mol C in den Graphitkapseln des Exhalographen EA-1.

Zeit, min	Temperatur, °C			
	1 800	1 900	2 000	2 100
2	7	19	25	30
5	15	46	74	81
10	34	70	98	100
15	46	87	100	—
20	56	96	—	—
30	72	100	—	—
40	87	—	—	—
50	97	—	—	—
60	100	—	—	—

TABELLE II

Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches (in Vol.%) nach der Hydrolyse der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten GdC_2 -Präparate

Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, höher als C_4 , wurden nicht bestimmt.

Komponente	Temperatur bei der GdC_2 -Herstellung, °C		
	1 800	1 900	2 000
Acetylen	77,40	74,50	75,20
Äthan + Äthylen	18,60	20,60	17,90
n-Butan	0,52	0,45	0,45
1-Buten	1,29	1,60	3,24
<i>trans</i> -2-Buten	0,32	0,25	0,51
<i>cis</i> -2-Buten	0,55	0,60	0,91
1,3-Butadien	0,17	0,12	0,31
1,2-Butadien	0,04	0,05	0,05
1-Butin	1,11	0,85	1,43
Vinylacetylen	0,15	0,10	0,15

TABELLE III

Extinktionswerte der gasförmigen, bei der GdC_2 -Hydrolyse anfallenden Produkte im UV-Bereich 40 mm lange Quarzküvetten, Volumen 15 cm^3 , Probe $2 \cdot 10^{-5}$ mol GdC_2 , hergestellt bei 1900°C

λ , nm	191	193	195	197	199	200	202	204	210	216
<i>A</i>	0,42	0,35	0,37	0,30	0,28	0,27	0,24	0,23	0,21	0,19

TABELLE IV

Zusammensetzung des Gasgemisches (in Vol.%) nach der GdC_2 -Zersetzung mit Wasser

Küvette des UV-Spektrophotometers, analysiert 60 Minuten nach Hydrolysenbeginn; Kohlenwasserstoffe, höher als C_4 , nicht bestimmt.

Komponente	Zersetzungs- temperatur		Komponente	Zersetzungs- temperatur	
	20°C	70°C		20°C	70°C
Acetylen	61,40	67,20	1,3-Butadien	0,31	0,17
Äthan + Äthylen	17,40	18,60	1,2-Butadien	0,05	0,04
n-Butan	0,45	0,52	1-Butin	1,43	1,11
1-Buten	3,24	1,29	Vinylacetylen	0,23	0,20
<i>trans</i> -2-Buten	0,51	0,32	Wasserstoff ^a	14,50	10,00
<i>cis</i> -2-Buten	0,91	0,55			

Atomverhältnis H : C $\sim 1,47 \sim 1,49$

^a Wasserstoff wurde separat mittels des Janákschen Chromatographen bestimmt.

komponenten, woraus auf die Höhe des bei der Hydrierung der primären Hydrolysenprodukte bestehenden, vielleicht durch die höhere katalytische Wirkung der weniger gesinterten Gadoliniumcarbidoberfläche bedingten Grades geschlossen werden kann. Der Kapselinhalt wurde mit einem Überschuß an Wasser hydrolysiert und die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde unmittelbar nach der Zersetzung analysiert.

Bei den weiteren Versuchen wurden die Ultraviolettpektren der Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit im Wellenlängenintervall von 190–250 nm gemessen. Wie festgestellt wurde, ändert sich die Zusammensetzung des Gasgemisches im Hydrolysenverlauf ein wenig. Die Änderungen in der Zusammensetzung der einzelnen Kohlenwasserstoffe konnten nicht voll ausgewertet werden, da die leichteren Kohlenwasserstoffe im Bereich

unter 190 nm die größte Lichtabsorption aufweisen und in unserem Spektrum nicht erfaßt werden konnten. Zu Informationszwecken sind in Tabelle III die Extinktionswerte der Ultraviolettpektren der gasförmigen Produkte nach vollständiger Zer-

TABELLE V

Zusammensetzung des Gemisches von Kohlenwasserstoffen (in Vol.%) und des Wasserstoffs nach der Zersetzung des bei 2 100°C hergestellten GdC₂
Kohlenwasserstoffe, höher als C₄, sind nicht angeführt.

Komponente	Entnahme		Komponente	Entnahme	
	sofort	nach 24 Std.		sofort	nach 24 Std.
Wasserstoff	16,00	6,50	<i>trans</i> -2-Buten	0,36	0,59
Methan	0,00	0,00	<i>cis</i> -2-Buten	0,73	1,28
Acetylen	65,30	63,00	1,3-Butadien	0,15	0,12
Äthylen	8,50	13,50	1,2-Butadien	0,05	0,00
Äthan	4,40	10,60	1-Butin	1,90	1,25
n-Butan	0,90	1,20	Vinylacetylen	0,10	0,10
1-Buten	1,41	1,95			

Atomverhältnis H : C 1,48, 1,53

TABELLE VI

Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches (in Vol.%) nach der Zersetzung des Überschusses der festen CdC₂-Phase mit der minimalen Wassermenge in Abhängigkeit von der Zeit der Probenahme des Gases

Kohlenwasserstoffe, höher als C₄, sind nicht angeführt.

Komponente	Zeit der Probenahme des Gases, Std.			
	0,1	1,0	2,0	24,0
Acetylen	75,00	73,00	71,00	72,50
Äthan + Äthylen	21,50	23,00	24,80	23,10
n-Butan	0,43	0,50	0,55	0,80
1-Buten	1,50	1,30	1,72	1,87
<i>trans</i> -2-Buten	0,23	0,31	0,31	0,23
<i>cis</i> -2-Buten	0,46	0,49	0,64	0,62
1,3-Butadien	0,08	0,11	0,09	0,05
1,2-Butadien	0,02	0,03	0,03	0,01
1-Butin	0,98	1,12	1,00	0,78
Vinylacetylen	0,33	0,40	0,34	0,25

TABELLE VII

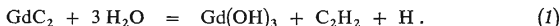
Auswertung des Massenspektrogramms der gasförmigen Produkte nach der Zersetzung des bei 2100°C hergestellten GdC₂-Präparats mit der minimalen Wassermenge

LKB 9 000; Beschleunigungsspannung 14 eV.

Molekülmasse	Komponente	Höhe des Piks mm	(I/I ₀) 100
26	C ₂ H ₂	160,0	53,40
28	C ₂ H ₄ + N ₂	64,0	21,30
30	C ₂ H ₆	10,0	3,33
32	O ₂	2,0	0,66
40	C ₃ H ₄	1,0	0,33
42	C ₃ H ₆	0,1	0,03
44	C ₃ H ₈ + CO ₂	0,2	0,06
50	C ₄ H ₂	0,4	0,12
52	C ₄ H ₄	0,9	0,30
54	C ₄ H ₆	10,0	3,33
56	C ₄ H ₈	15,0	5,00
58	C ₄ H ₁₀	0,6	0,20
68	C ₅ H ₈	0,3	0,10
70	C ₅ H ₁₀	0,2	0,06
72	C ₅ H ₁₂	0,1	0,03
78	C ₆ H ₆	1,15	0,38
80	C ₆ H ₈	7,0	2,33
82	C ₆ H ₁₀	3,70	1,24
84	C ₆ H ₁₂	1,7	0,57
86	C ₆ H ₁₄	0,5	0,17
96	—	0,1	0,03
104	C ₈ H ₈	0,2	0,06
106	C ₈ H ₁₀	1,4	0,47
108	C ₈ H ₁₂	2,5	0,83
110	C ₈ H ₁₄	1,6	0,53
112	C ₈ H ₁₆	0,3	0,10
122	C ₉ H ₁₄	0,2	0,06
124	C ₉ H ₁₆	0,1	0,03
130	C ₁₀ H ₁₀	0,1	0,03
132	C ₁₀ H ₁₂	0,2	0,06
134	C ₁₀ H ₁₄	0,5	0,17
136	C ₁₀ H ₁₆	0,6	0,20
138	C ₁₀ H ₁₈	0,3	0,10
140	C ₁₀ H ₂₀	0,1	0,03
148	?	0,3	0,10
158	?	0,2	0,06

setzung von $2 \cdot 10^{-5}$ mol GdC_2 in der 40 mm langen Quarzküvette angeführt. Nach Beendigung der Hydrolyse in den Quarzküvetten bei der im Makrosystem herrschenden Gesamttemperatur von 20°C und 70°C wurde mittels des Gaschromatographen die Zusammensetzung des Gasgemisches bestimmt; die Ergebnisse sind in Tabelle IV angeführt. Bei den bei höheren Temperaturen zersetzten Produkten ist eine Erhöhung des Gehaltes an gesättigten Kohlenwasserstoffen ersichtlich.

In der letzten Versuchsserie wurde eine komplette Analyse des Gasgemisches nach der Hydrolyse des bei 2100°C hergestellten Gadoliniumcarbids durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle V angeführt und ist mit dem vergleichbar, das für die Zersetzung des Lanthandicarbonids in den Mitteilungen^{3,4} festgestellt wurde. Methan wurde in keinem Fall festgestellt, womit der Hauptnachweis erbracht ist, daß es sich um das reine Dicarbonid handelt. Das Atomverhältnis des Wasserstoffs zum Kohlenstoff $\text{H} : \text{C}$ zeigt wiederum den Wert 1,5; dies zeugt von der vorausgesetzten stöchiometrischen Gadoliniumdicarbonidzersetzung primär zu Acetylen und Wasserstoff nach der Gleichung



Um den Einfluß des Überschusses an fester Phase auf die Zusammensetzung des Gasgemisches beurteilen zu können, wurde das Verhältnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Berührungsdauer des Gasgemisches mit der festen Phase ausgewertet. Das Ergebnis ist in Tabelle VI angeführt. Wie beim Lanthan- und Yttriumdicarbonid wurde auch beim Gadoliniumdicarbonid eine katalytische Einwirkung des festen Rückstandes auf das Gasgemisch bei der Hydrolyse, hauptsächlich eine starke Beeinflussung der kalten Hydrierung, festgestellt. Besonders markant ist das Anwachsen des Äthan-, Äthylen- und n-Butangehaltes und das Absinken des Acetylen- und 1-Butingehaltes mit der Zeit.

Wie aus den Angaben des Massenspektrums (Tab. VII), das 15 Minuten nach Zersetzungsbeginn aufgenommen wurde, hervorgeht, enthält das Gasgemisch nach der Gadoliniumdicarbonidzersetzung hauptsächlich Kohlenwasserstoffe mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen in der Kette, und zwar bis zu den festgestellten C_{10} -Verbindungen. Außer den intensiven Pik-Werten, die den Molekülmassen der Kohlenwasserstoffe der C_2 - und C_4 -Reihe entsprechen, zeigten sich im Massenspektrum verhältnismäßig sehr intensive Pike für die Molekülmassen 78–86 (Kohlenwasserstoffe der C_6 -Reihe) und weiter für die Molekülmassen 106–112 (Kohlenwasserstoffe der C_8 -Reihe), während die Kohlenwasserstoffe der C_7 -Reihe mit den Molekülmassen von 94–100 vollständig fehlen. Von Kohlenwasserstoffen der C_9 -Reihe kamen nur schwache Spuren von Stoffen mit der Molekülmasse 122 und 124 in Betracht. Von den Kohlenwasserstoffen der C_{10} -Reihe fanden sich deutlich identifizierte Produkte mit der Molekülmasse 132 bis 140 in Mengen bis zu 0,2 Vol.% vor und darüberhinaus wurden gleichintensive Linien für die Molekülmassen 148 und 158 festgestellt.

LITERATUR

1. Pollard F. H., Nickless G., Evered S.: *J. Chromatog.* *15*, 211 (1964).
2. Kosolapova T. J., Kaminskaja O. V., Kovalenko N. A., Pustovoit L. T.: *Ž. Neorgan. Chim.* *10*, 2453 (1965).
3. Hájek B., Brožek V., Popl M.: diese Zeitschrift *35*, 1832 (1970).
4. Popl M., Brožek V., Hájek B.: diese Zeitschrift *35*, 3529 (1970).
5. Brožek V., Popl M., Hájek B.: diese Zeitschrift *35*, 2724 (1970).
6. Janák J.: *Chem. listy* *47*, 817 (1953).
7. Spedding F. H., Gschneidner jr. K., Daane A. H.: *J. Am. Chem. Soc.* *80*, 4499 (1958).

Übersetzt von F. Grundfestová.