

Herstellung von Metallcarbonylen über die Amalgame

Von

Peter Ettmayer und Gerhard Jangg

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Bei der destillativen Abtrennung von Quecksilber aus Nickel- bzw. Eisenamalgam bei niedrigen Temperaturen verbleiben feine Metallpulver, die mit Kohlenoxyd zu den Metallcarbonylen reagieren. Vergleichsversuche mit auf übliche Weise aus den Oxalaten durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltenen Pulvern ergaben, daß das aus Nickelamalgam erschwelte Pulver dem aus Nickeloxalat gewonnenen in seiner Reaktivität bedeutend überlegen ist, Eisenpulver aus Amalgam aber langsamer reagiert als das aus dem Oxalat. Die geringere Kornfeinheit des „Amalgameisenpulvers“ ist durch eine Alterung des Amalgams während der Schwelbehandlung, die ein Kornwachstum der in Quecksilber suspendierten Eisenteilchen zu Folge hat, zu erklären. Nickel dagegen wird besonders fein erhalten, da sich das Metall erst bei der Abtrennung des Quecksilbers aus den im Amalgam vorliegenden NiHg_4 -Teilchen bildet.

Metallcarbonyle lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Häufig setzt man Kohlenoxyd direkt mit feinverteiltem Metall um, das üblicherweise durch Reduktion geeigneter Metallverbindungen gewonnen wird.

Besonders günstig scheint es, zur Herstellung der für die Carbonylierung benötigten Metallpulver von den Amalgamen auszugehen. Die Amalgame vieler Metalle, wie auch des Eisens und Nickels, stellen nämlich Suspensionen von kleinsten Teilchen in Quecksilber dar. Im Falle des Eisenamalgams sind Teilchen von α -Eisen¹ mit Korngrößen von 1–10 μ in Quecksilber suspendiert^{2, 3}. Bei Nickelamalgam liegt Nickel

¹ F. Lühl, Z. Metallkde. **44**, 160 (1953).

² M. Rabinowitsch und B. P. Zywotinsky, Kolloid-Z. **52**, 31 (1930).

³ G. Jangg, E. Fitzer, O. Adlhart und H. Hohn, Z. Metallkde. **49**, 11 (1958).

in Form von feinsten, suspendierten NiHg_4 -Teilchen^{1, 4} im Quecksilber vor. Wird das Quecksilber bei niedrigen Temperaturen abdestilliert, verbleibt ein feines Pulver oder ein hochporöser Metallschwamm, die sich durch große spezifische Oberflächen und höchste Reaktionsbereitschaft auszeichnen. Auch Nickelamalgam liefert den quecksilberfreien Schwamm, da die Nickel-Quecksilber-Verbindung schon bei relativ niedrigen Temperaturen zerfällt. Amalgame als Zwischenprodukte der Gewinnung von Carbonylen erscheinen darüber hinaus dadurch interessant, daß sich die des Eisens und Nickels sehr billig und einfach durch elektrolytische Abscheidung an Quecksilberkathoden herstellen lassen und auch die Aufarbeitung zu den feinen Metallpulvern ohne wesentlichen Aufwand gelingt.

Erstaunlicherweise ist der Weg über die Amalgame zur Carbonylherstellung bisher fast nicht begangen worden. Lediglich ein älteres Patent⁵, in dem aber alle näheren Angaben über Reaktionsbedingungen fehlen, behandelt diese Möglichkeit.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und den aus Amalgamen erhaltenen Metallpulvern. Um die Reaktionsfähigkeit der Amalgam-Schwelrückstände mit der von Metallpulvern anderer Provenienz zu vergleichen, wurden auch Nickel- und Eisenpulver, die durch Reduktion von Nickel- bzw. Eisenoxalat⁶ erhalten wurden, unter gleichen Versuchsbedingungen carbonyliert. In allen Fällen wurde als Reaktionstemperatur 65°C gewählt. Bei dieser Temperatur besitzen einerseits, wie aus Abb. 1 zu ersehen, die Gleichgewichtskonstanten der Carbonylbildung noch günstige Werte, andererseits ist die Bildungsgeschwindigkeit schon genügend groß. Die Daten der Abb. 1 sind aus den von *Mittasch*⁷ und anderen Forschern angege-

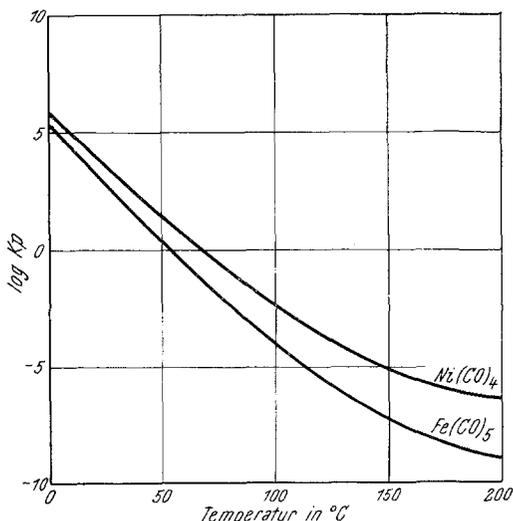


Abb. 1. Die Gleichgewichtskonstanten der Nickel- bzw. Eisencarbonylbildung in Abhängigkeit von der Temperatur

⁴ N. Kato, J. chem. Soc. Jap. **62**, 29 (1941).

⁵ Cat. Research Corp., U. S. Pat. 1 975 076 (1. 12. 1932).

⁶ L. Vanino, Handb. präparativ. Chemie, Bd. I, 3. Aufl., Stuttgart 1925.

⁷ A. Mittasch, Z. Phys. Chemie **40**, 1 (1902).

benen Werten für die Bildungswärmen des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^{8, 9} bzw. des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ¹⁰⁻¹² errechnet.

Durchführung der Versuche

Herstellung der Amalgame

Nickel- und Eisenamalgame wurden auf übliche Weise¹³ durch elektrolytische Abscheidung der Metalle an Quecksilber aus schwach angesäuerter Ni- bzw. Ferrosulfatlösung gewonnen. Es wurde mit Stromdichten von $0,1 \text{ A/cm}^2$ und mit Anoden aus Platinnetz gearbeitet. Bei der Elektrolyse des Eisens mußte, um anodische Oxydation der Ferroionen zu verhindern, ein Ton-Diaphragma eingesetzt werden.

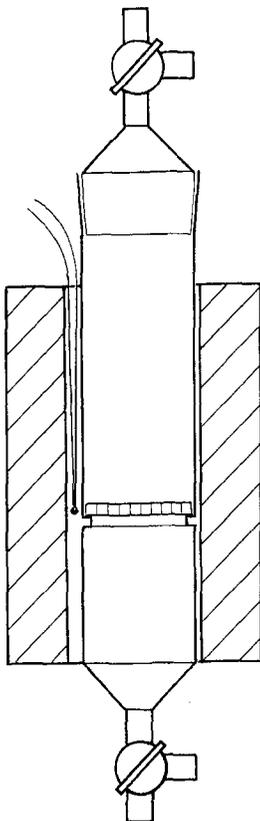


Abb. 2. Reaktionsgefäß

Versuchsanordnung

Um reproduzierbare und vor allem vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, mußte eine Versuchsanordnung gefunden werden, die es gestattete, unter völligem Ausschluß von Sauerstoff zu arbeiten, dessen Anwesenheit die Reaktionsfähigkeit der Metalloberflächen entscheidend vermindert. Das verwendete, einfache Reaktionsgefäß, das dieser Anforderung genügte (Abb. 2) besteht aus einem zylindrischen Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, das sich unten trichterförmig verjüngt, während am oberen Teil ein eingeschliffrer Stopfen aufsitzt. Etwa im unteren Drittel ist der Glaszylinder etwas eingezogen, auf dem Wulst sitzt eine Sinterplatte auf. Sobald das Amalgam bzw. Oxalat in das Reaktionsgefäß eingeführt ist, wird die im Glas befindliche Luft durch gereinigten Wasserstoff verdrängt. Nach Unterbrechung des Wasserstoffstromes wird evakuiert und der Reaktionsbehälter mit Hilfe eines Röhrenofens auf die gewünschte Temp. gebracht. Nach etwa 6 Stdn. ist alles Quecksilber aus den Amalgamen entfernt. Die Zersetzung der Oxalate erfolgt ganz analog, nur daß stets Wasserstoff mit Normaldruck übergeleitet wird. Die Aktivität der bei verschiedenen Schwel- bzw. Reduktionstemperat-

turen erhaltenen Pulver wurde dann durch die Bestimmung der Carbonylierungsgeschwindigkeit verglichen.

⁸ B. Zeyer, Diss. T. H. München (1956).

⁹ B. L. Crawford und P. C. Cross, J. chem. Phys. **6**, 525 (1938).

¹⁰ W. Hieber und A. Wörner, Z. Elektrochem. **40**, 587 (1928).

¹¹ H. Pichler und H. Walenda, Brennstoffchem. **21**, 133 (1940).

¹² A. Stoffel, Z. anorg. Chem. **84**, 56 (1914).

¹³ N. M. Irvin und A. Smith-Russel, J. chem. Soc. [London] **1932**, 891.

Carbonylierung

Nach Beendigung dieser Vorbereitungen wird zunächst das gesamte Leitungssystem unter Überbrückung des eigentlichen Reaktionsraumes zur Vertreibung von Luftresten ausreichend mit gereinigtem Kohlenoxyd gespült. Dann erst kann der Weg durch das Reaktionsgefäß freigegeben werden. Das Kohlenoxyd beginnt sofort mit dem Metallpulver zu reagieren. Nicht umgesetztes Gas strömt unten ab und nimmt das gebildete Carbonyl mit sich. Wegen des hohen Dampfdruckes der Carbonyle bei Zimmertemp. wurde auf eine Isolierung verzichtet. Statt dessen gelangt das Gasgemisch in Intensivwaschflaschen, die mit rauch. HNO_3 oder Bromwasser gefüllt sind, wo die Carbonyle zersetzt werden.

Durch Bestimmung des Metallgehaltes der Absorptionsflüssigkeit nach verschiedenen Zeiten kann der Verlauf der Carbonylierung ohne Schwierigkeiten verfolgt werden.

Ergebnisse der Carbonylierungsversuche

1. Carbonylierung von Nickelpulver

Nach *Vanino*⁶ wird höchst aktives Nickelpulver aus dem Oxalat bei einer Reduktionstemp. von 350°C erhalten. Vergleicht man so hergestelltes Pulver hinsichtlich seiner Aktivität mit einem bei gleicher Temp. aus Amalgam erschwelten Nickelpulver, so kann man beim „Amalgamnichel“ gegenüber dem „Oxalatnickel“ eine wesentlich höhere Carbonylierungsgeschwindigkeit beobachten. Wie Tab. 1 lehrt, läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit von Nickelcarbonyl noch stark erhöhen, wenn man die Temp. bei der Schwelung des Amalgams senkt. Die vollständige Abtrennung des Quecksilbers wird auch bei niedriger Temp. durch Anwendung von Vak. durchaus erreicht. Erst bei 200°C war es unter unseren Bedingungen (0,1 Torr) nicht mehr möglich, das Ni restlos von Quecksilber zu befreien. Dagegen läßt sich das Oxalat unter 300°C nicht mehr reduzieren.

Tab. 1 stellt die unter sonst gleichen Bedingungen beobachteten Carbonylbildungsgeschwindigkeiten für Amalgam- und Oxalatnickel in Abhängigkeit von der Schwel- bzw. Reduktionstemperatur einander gegenüber. Die Temp. während der Carbonylierung betrug stets 65°C , die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxydgases wurde auf 1,8 l/Stde. konstant gehalten.

Tabelle 1. Einfluß der Schwel- bzw. Reduktionstemperatur auf die Nickelcarbonylbildung

Temperatur $^\circ\text{C}$	Bildungsgeschwindigkeit	
	aus Amalgamnichel g $\text{Ni}(\text{CO})_4$ /Stde.	aus Oxalatnickel g $\text{Ni}(\text{CO})_4$ /Stde.
250	0,610	—
300	0,410	0,061
350	0,115	0,027

Man erkennt, daß die Bildung der Carbonyle aus dem Amalgamnichel wesentlich gegenüber der aus Oxalatnickel begünstigt ist und daß sie rascher verläuft, wenn die Pulver bei niedrigerer Temp. gewonnen werden. Noch höhere Bildungsgeschwindigkeiten wären zu erwarten, wenn die Zersetzungstemp. der Nickel-Quecksilber-Verbindung durch Arbeiten im Hochvak. weiter herabgesetzt würde.

Die Beobachtung der Carbonylbildungsgeschwindigkeit über längere Zeiträume ließ weiter die interessante Tatsache erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsdauer abnimmt. Diese Erscheinung tritt sowohl beim Amalgamnichel als auch beim Oxalatnickel auf, doch ist die Abnahme beim Oxalatnickel viel stärker. Die Gegenüberstellung der Bildungsgeschwindigkeiten in Tab. 2 macht dies deutlich sichtbar.

Tabelle 2. Einfluß der Reaktionsdauer auf die Nickelcarbonylbildung

Schwel- bzw. Reduktionstemp.: 350° C; Carbonylierungstemp.: 65° C;
Gasströmungsgeschwindigkeit: 1,8 l/Stde.

Reaktions- dauer Stdn.	Bildungsgeschwindigkeit			
	aus Amalgamnichel		aus Oxalatnickel	
	g Ni(CO) ₄ /Stde.	Anfangs- geschwind. = 100	g Ni(CO) ₄ /Stde.	Anfangs- geschwind. = 100
0	0,115	100	0,027	100
8	0,109	95	0,027	100
14	0,106	92	0,024	89
21	0,107	93	0,019	71
45	0,100	87	0,0056	21
69	0,087	76	0,0020	7,4

Die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß Sauerstoffspuren im Kohlenoxyd allmählich die Oberfläche des Nickelpulvers vergiften. Eine Stütze hierfür ist die Beobachtung, daß sich die Reaktionsfähigkeit von länger mit Kohlenoxyd behandeltem und inaktiv gewordenem Nickelpulver durch Überleiten von Wasserstoff bei 300° C wieder voll regenerieren läßt. Wenn man weiter annimmt, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Carbonyls in erster Linie von der aktiven Oberfläche des Nickels abhängt, findet auch die unterschiedliche Abnahme der Reaktionsfähigkeit von Amalgam- und Oxalatnickel eine einfache Deutung. Es ist einleuchtend, daß gleiche Sauerstoffmengen das Amalgamnichelpulver, das offenbar eine größere spezifische Oberfläche besitzt, da es schneller reagiert, verhältnismäßig weniger vergiften als die gleiche Menge Oxalatnickelpulver mit der geringeren spezif. Oberfläche.

Obwohl man hätte erwarten können, daß die Reaktivität der Metallpulver auch über längere Zeit erhalten bleibt, wenn man dem Kohlenoxyd Wasserstoff in geringer Menge beimischt, wurden bei entsprechenden Versuchen jedoch den Erwartungen widersprechende Ergebnisse erhalten. Sowohl beim Amalgamnichel als auch beim Oxalatnichel sind, wie Tab. 3 zeigt, die erreichten Bildungsgeschwindigkeiten bei Wasserstoffbeimischung um fast eine Zehnerpotenz geringer als bei reinem Kohlenoxyd. Die Wasserstoffbeimischung betrug nur 6,6 Vol%; eine Verschiebung des Gleichgewichtes der Carbonylbildungsreaktion durch Erniedrigung des Kohlenoxyd-Partialdruckes kann also nicht als Ursache der Verminderung der Bildungsgeschwindigkeit angesprochen werden. Bei Betrachtung von Tab. 3 fällt weiterhin auf, daß die Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit durch Wasserstoffbeimischung bei Amalgamnichel und Oxalatnichel etwa gleich ist. Dies deutet darauf hin, daß Wasserstoff die Oberfläche des Nickelpulvers blockiert.

Tabelle 3. Einfluß von Wasserstoffbeimischung auf die Nickelcarbonylbildung

Schwel- bzw. Reduktions- temp. °C	Bildungsgeschwindigkeit in g Ni(CO) ₄ /Stde.			
	aus Amalgamnichel		aus Oxalatnichel	
	ohne H ₂ -Bei- mischung	6,6 Vol% Wasserstoff beigemischt	ohne H ₂ -Bei- mischung	6,6 Vol% Wasserstoff beigemischt
250	0,610	0,062	—	—
300	0,410	0,045	0,061	0,008
350	0,115	0,018	0,027	0,005

2. Carbonylierung von Eisenpulver

Wie bei den Versuchen mit Nickelpulver wurde auch bei der Carbonylierung des Eisens die Bildungsgeschwindigkeit bei 65° C gemessen. Eingesetzt wurden wie bei Nickel Pulver, erhalten durch Schwelung aus Eisenamalgam und durch Reduktion von Eisenoxalat, wobei wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen die Schwel- bzw. Reduktionstemp. variiert wurden. Auf Grund thermodynamischer Daten war zu erwarten, daß die Ausbeuten an Eisencarbonyl unter sonst gleichen Bedingungen geringer sein werden als die bei der Umsetzung von Nickelpulver. Dies wurde auch durch die Versuche bestätigt. Tab. 4 enthält die beobachteten Bildungsgeschwindigkeiten als Funktion der Schwel- bzw. Reduktionstemperaturen.

Tabelle 4. Einfluß der Schwel- bzw. Reduktionstemperatur auf die Eisencarbonylbildung

Temperatur °C	Bildungsgeschwindigkeit in g Fe(CO) ₅ /Stde.	
	aus Amalgameisen	aus Oxalateisen
250	0,006	—
300	0,005	0,060
350	0,003	0,047

Aus den in Tab. 4 gebrachten Versuchsergebnissen geht hervor, daß im Gegensatz zu den Versuchen mit Nickelpulver das aus Amalgam erschwelte Eisenpulver mit Kohlenoxyd wesentlich langsamer Eisenpentacarbonyl bildet als das durch Reduktion des Oxalates erhaltene. Dieses vorerst überraschende Ergebnis läßt sich jedoch deuten, wenn man sich die Erscheinungen vor Augen hält, die bei einer Wärmebehandlung von Eisenamalgam auftreten. Wie eingehende Untersuchungen von *Rabinowitsch* und *Zywotinsky*² erwiesen haben, kann schon bei Normaltemp. eine „Alterung“ des Eisenamalgams beobachtet werden, die in einem Wachstum der suspendierten Eisenteilchen besteht. Temperaturerhöhung intensiviert diesen Alterungsprozeß noch außerordentlich³ und führt damit zu einer bedeutenden Verminderung der spezifischen Oberfläche. Abb. 3, die die Kornverteilungen der Eisenpartikel in frisch vorbereitetem und bei 300° C getempertem Eisenamalgam einander gegenüberstellt, macht dieses Verhalten deutlich. Da diese Vorgänge selbstverständlich auch während des Schwelprozesses ablaufen, ist die geringe Aktivität des aus Amalgam erschwelten Eisenpulvers zu verstehen.

Nickel wird dagegen beim Schwelen feinstpulverig erhalten. Das Metall entsteht ja erst sekundär durch Zerfall der intermetallischen Verbindung NiHg₄; die Korngröße der Nickelteilchen ist somit unabhängig von der Größe der in Quecksilber suspendierten und natürlich auch alterungsfähigen NiHg₄-Teilchen. Eine nachträgliche Kornvergrößerung der Nickelteilchen tritt wegen der Abwesenheit von flüssigem Quecksilber nicht mehr ein. Anschliffe von mit Gießharz verfestigten Schwelrückständen aus Nickel- und Eisenamalgam, die unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden, zeigen sehr deutlich die unterschiedliche Kornfeinheit. Die hellen Gebiete der Aufnahmen stellen die Metallpartikel dar, der dunkle Hintergrund die Einbettmasse.

Die Korngröße der Kristallite des erschwelten Nickelpulvers (Abb. 4) beträgt durchschnittlich 1 μ ; es sind keinerlei Sinterungserscheinungen zu erkennen. In Abb. 5 ist deutlich die schwammartige, stärker zusammengesintert erscheinende Struktur des Schwelrückstandes von Eisenamalgam sichtbar. Einzelne Teilchen, wie beim Nickelpulver, sind nicht mehr zu erkennen.

In Einklang mit der Vorstellung, daß Amalgameisen wenig aktive Oberfläche besitzt, steht auch die Tatsache, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Eisencarbonyl aus Amalgameisen mit der Reaktionsdauer rasch abnimmt, und zwar wesentlich schneller als bei dem Versuch der Nickelcarbonylierung. Tab. 5, welche die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Carbonyle von der Reaktionsdauer angibt, ermöglicht den Vergleich durch die Umrechnung der jeweiligen Geschwindigkeit auf Prozente der Anfangsgeschwindigkeit.

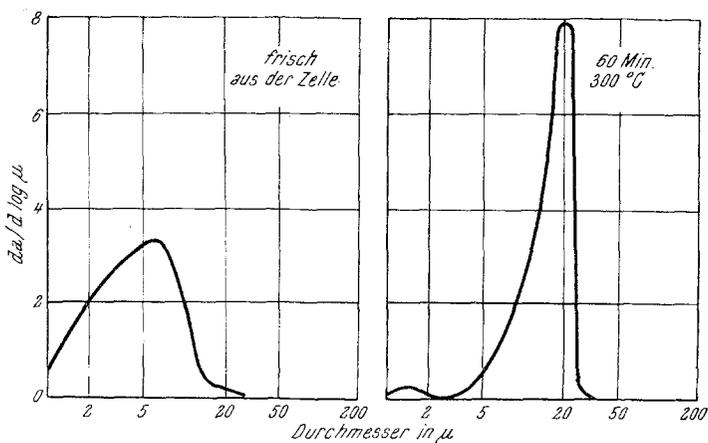


Abb. 3. Kornverteilung der Eisenpartikel in frischem und getempertem Eisenamalgam

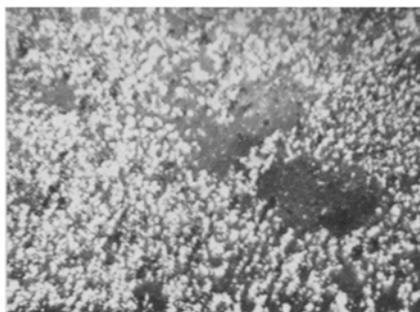


Abb. 4

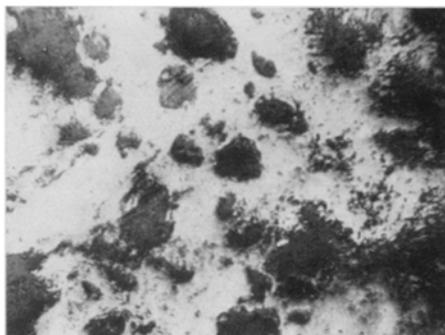


Abb. 5

Abb. 4. Schliffbild des Schwelrückstandes von Nickelamalgam. Geschwelt bei 300°C (×400)

Abb. 5. Schliffbild des Schwelrückstandes von Eisenamalgam. Geschwelt bei 300°C (×400)

Tabelle 5. Einfluß der Reaktionsdauer auf die Carbonylbildung aus den aus Amalgamen erschwelen Metallen

Reaktionsdauer, Stdn.	Bildungsgeschwindigkeit			
	aus Amalgameisen		aus Amalgamnichel	
	g Fe(CO) ₅ /Stde.	Anfangsgeschwind. = 100	g Ni(CO) ₄ /Stde.	Anfangsgeschwind. = 100
0	0,0056	100	0,115	100
8	0,0045	80	0,109	95
14	0,0039	69	0,106	92
21	0,0034	60	0,107	93
45	0,0025	45	0,100	87
69	0,0019	34	0,087	76

Wie bei der Carbonylierung von Nickelpulver wird auch bei der Umsetzung von Oxalateisenpulver die Bildungsgeschwindigkeit durch Zumischen von 10 Vol% Wasserstoff zum Kohlenoxyd vermindert. Doch ist die Herabsetzung beim Eisen (Tab. 6) wesentlich geringer als beim Nickel (Tab. 3).

Tabelle 6. Einfluß der Wasserstoffbeimischung auf die Eisen-carbonylbildung

Schweltemp. °C	Bildungsgeschwindigkeit in g Fe(CO) ₅ /Stde.	
	ohne Wasserstoff- beimischung	10 Vol% Wasserstoff beigemischt
300	0,050	0,032
350	0,033	0,025

Diese Tatsache weist wieder darauf hin, daß die Hemmung der Carbonylbildung durch Adsorption von Wasserstoff an der Metalloberfläche bedingt ist. Nickel adsorbiert bekanntlich viel stärker als Eisen, worauf schon die Wirksamkeit des Nickels als Hydrierungskatalysator hinweist¹⁴.

Als wichtigstes Ergebnis der hier beschriebenen Versuche kann ausgesagt werden, daß die aus Amalgamen bei niedrigen Temperaturen erschwelten Nickel- bzw. Eisenpulver außerordentlich groboberflächlich und aktiv sind. Sie sind zum Teil in ihrer Reaktivität den aktivsten nach anderen Methoden herstellbaren Pulvern überlegen. Besonders Nickelpulver, das bei der Entfernung des Quecksilbers durch Zerfall der Nickel-Quecksilber-Verbindung entsteht, weist günstige Eigenschaften auf. Bei der Herstellung von Eisenpulver aus dem Amalgam, das eine Suspension von elementaren Eisenteilchen in Quecksilber darstellt, wird die Gesamtoberfläche durch einen Alterungsprozeß während der Schwelbehandlung vermindert. Die hohe Reaktionsfähigkeit der aus den Amalgamen erschwelten Metallpulver läßt sie allgemein als Ausgangsprodukte für die Gewinnung verschiedener, sonst schwer erhältlicher Metallverbindungen sowie als Katalysatoren besonders geeignet erscheinen.

¹⁴ G. M. Schwab, Handb. Katalyse, Bd. III u. IV (1943).