

205. Siegfried Hilpert und M. Ornstein: Über eine einfache Darstellung von Molybdän- und Wolfram-carbiden.

[Aus dem Anorgan.-chemischen Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. April 1913.)

Definierte Molybdän- und Wolfram-Carbide sind bisher nur durch Schmelzen der Metalle oder ihrer Sauerstoffverbindungen bei Gegenwart von Kohle im elektrischen Lichtbogenofen dargestellt worden¹⁾. Die hierbei erhaltenen Produkte entsprachen den Zusammensetzungen MoC und Mo₂C bzw. WC und W₂C. Speziell die Darstellung der kohlenstoffreicheren Carbide gestaltet sich nach dem angegebenen Verfahren ziemlich umständlich. Da z. B. beim Schmelzen von Wolfram mit Kohle nur das Carbid W₂C entstand, mußte durch Zusatz einer großen Menge von Eisen der Schmelzpunkt der Masse herabgesetzt werden. Unter diesen Umständen wurden natürlich Doppelcarbide von Eisen und Wolfram gebildet, und man muß es beinahe als Zufall betrachten, wenn bei der Aufarbeitung solcher Metallschmelzen wirklich ein Produkt von der Zusammensetzung WC erhalten werden konnte.

Da wir eine Untersuchung der Metallcarbide in rein chemischer Hinsicht beabsichtigen, waren unsere Bemühungen zunächst darauf gerichtet, einfache und sichere Darstellungsmethoden zu finden. Bei Wolfram und Molybdän gelang uns dies durch Behandeln der pulverförmigen Metalle mit Methan oder Kohlenoxyd bei höheren Temperaturen.

Nebenbei beabsichtigen wir auch Beobachtungen über die Art und Weise zu sammeln, wie sich der Kohlenstoff aus solchen Gasen abscheidet. Methan zersetzt sich bekanntlich bei höheren Temperaturen in Kohlenstoff und Wasserstoff nach der umkehrbaren Gleichung $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$. Die hier in Betracht kommenden Gleichgewichtsverhältnisse sind besonders von Mayer und Altmayer²⁾ untersucht worden; nach deren Angaben sind über Kohlenstoff folgende Gemische von Methan und Wasserstoff stabil (Tabelle 1).

Tabelle 1.

T.	600	700	800
% CH ₄	31.7	11.1	4.4
% H ₂	68.3	88.9	95.6

¹⁾ Vergl. über Molybdäncarbide Moissan, C. r. **120**, 1320, **125**, 839; Moissan und Hoffmann, B. **37**, 3324 [1904]. Über Wolframcarbide: Moissan, C. r. **123**, 13 [1896]; Williams, C. r. **126**, 1722 [1898].

²⁾ B. **40**, 2143 [1907].

Freilich mußte zur Feststellung eines Endzustandes die Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalysatoren (Ni, Co) gesteigert werden. Nun ist gerade bei synthetischen Versuchen die Wirksamkeit solcher Katalysatoren wenig durchsichtig. Die Reaktion soll sich eigentlich nur zwischen dem Kohlenstoff und der Gasphase abspielen. Der metallische Katalysator wäre dann ganz unbeteiligt, da er mit der Kohle direkt jedenfalls nicht reagiert, wenn nicht die große Wahrscheinlichkeit bestände, daß das Metall gleichzeitig in Carbid verwandelt wird. Unter diesen Umständen ist es schwer entscheidbar, ob sich die bestimmten Gleichgewichte auf den freien Kohlenstoff oder den Carbidkohlenstoff beziehen.

Mit Sicherheit kann man jedenfalls annehmen, daß schon oberhalb 600° das Methan eine starke Tendenz zur Zersetzung hat, die jedoch für gewöhnlich nicht genügt, um den Kohlenstoff zur Abscheidung zu bringen. Von ungebundenem Kohlenstoff freie Carbide können dann entstehen, wenn die Abscheidung des Kohlenstoffs direkt in die Verbindung mit dem Metall leichter vor sich geht, als die Bildung elementaren Kohlenstoffs. Es hat sich nun gezeigt, daß dies in der Tat bei einer Reihe von Metallen der Fall ist. Naturgemäß wird man die Abscheidung von freier Kohle um so leichter vermeiden können, je niedriger man die Reaktionstemperatur wählt. Da aber hier häufig die Reaktionsgeschwindigkeiten zu klein sind, haben wir, um doch bei höherer Temperatur arbeiten zu können, die Dissoziation des Methans durch Beimischung eines gleichen Volums Wasserstoff zurückgedrängt. Doch ist es auch mit diesem Gasgemisch nicht ratsam, dauernd über 900° zu arbeiten.

Das Kohlenoxyd zersetzt sich nach der Gleichung $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$. Hier nimmt aber umgekehrt wie beim Methan die Tendenz zur Kohlenstoffabscheidung mit steigender Temperatur ab. Die in Betracht kommenden Gleichgewichtsverhältnisse sind u. a. von Boudouard¹⁾ untersucht worden. In der Tabelle 2 sind für einige Temperaturen die Kohlenoxyd-Kohlensäuregemische des Gleichgewichts angegeben. Das Kohlenoxyd bietet demnach günstigere Arbeitsbedingungen als Methan. Wir haben bei Temperaturen zwischen 700° und 1000° niemals die Abscheidung von freiem Kohlenstoff beobachtet, während die Bildung von Carbid rasch vor sich ging. In diesem Fall wirkt also das Metall als Zersetzungskatalysator nur bis zur Grenze der Carbidbildung, nicht aber darüber hinaus.

Tabelle 2.

T.	600	800	900	1000
% CO	23	90	96	99.3

¹⁾ C. r. 130, 132.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterialien dienten zumeist die pulverförmigen Metalle, wie sie bei der langsamen Reduktion der Sauerstoffverbindungen durch Wasserstoff erhalten werden. Daneben benutzten wir aber auch die käuflichen Präparate von Kahlbaum. Es erwies sich übrigens, daß kleine Verunreinigungen mit Fremdmetallen keinen merkbaren Einfluß ausübten. So verhielt sich z. B. ein Kahlbaumsches Molybdän, das nach der Analyse 3.3 % Eisen enthielt, ebenso wie das reine Metall. Erhitzt wurde in Nickeldraht-Widerstandsöfen. Die Substanz befand sich in Porzellanschiffchen, über welche die Carburierungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit hinweggeführt wurden. Ihre Menge war so bemessen, daß stets ein erheblicher Überschuß an verfügbarem Kohlenstoff vorhanden war. Kohlenoxyd und Methan wurden in der üblichen Weise hergestellt und gereinigt, das Mischen des Methans mit Wasserstoff in einem Gasometer vorgenommen. Die Kohlenstoffaufnahme wurde festgestellt, indem ca. 0.4 g Substanz in einem Rohr aus Jenaer Glas bei mittlerer Rotglut in feuchtem Sauerstoff verbrannt wurden¹⁾. Die Alkalilöslichkeit des Rückstandes gab die Kontrolle für vollständige Verbrennung. Im allgemeinen dauerte die Operation nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stunde. Das einfache Zurückwägen des Schiffchens zur Bestimmung des Metalls erwies sich als nicht angängig, da namentlich die Flüchtigkeit des Molybdäntrioxyds bei diesen Temperaturen zu hoch ist. Zur Metallbestimmung wurde jedesmal in Salpetersäure gelöst und mit Mercuronitrat gefällt. Über Versuche zur Trennung von Carbid und freiem Kohlenstoff vergleiche weiter unten. Merkwürdigerweise sind beide Metalle im Kohlenoxydstrom bei 1000° ziemlich flüchtig. Sie überziehen das Porzellan mit einer metallisch grauen, schwer zu entfernenden Schicht.

Ergebnisse.

Molybdän und Kohlenoxyd: Wie schon auseinandergesetzt, nimmt beim Kohlenoxyd mit sinkender Temperatur die Neigung zur Abscheidung von Kohlenstoff zu. Umgekehrt nimmt aber die Reaktionsgeschwindigkeit ab, so daß ein Maximum der Kohlenstoffaufnahme bei mittlerer Temperatur liegen muß. Dem entsprechen unsere Versuchsergebnisse, die in Tabelle 3 zusammengefaßt sind. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen 8 Stunden mit gleichen Gasmengen carburiert, und um wirklich die Aufnahmegrenzen für Kohlenstoff festzustellen, nahmen wir nur 0.5 g Metall.

¹⁾ Moissan benutzte die umständliche Methode, aus dem Carbid das Metall durch Erhitzen in Chlorstrom zu vertreiben und den zurückbleibenden Kohlenstoff nach Ausglühen mit Wasserstoff zu verbrennen. Dies Verfahren wird auch sonst öfters benutzt, ist aber nicht ungefährlich, da die Befreiung der Kohle von Halogen schwer gelingt. Hierüber sind augenblicklich Versuche im Gange, die nach ihrem Abschluß mitgeteilt werden sollen.

Tabelle 3.

Temp.	600°	700°	800°	1000°
% C	6.0	10.5	11.7	5.65

Das Maximum der Kohlenstoffabnahme lag demnach etwa bei 800°. Durch die weiteren Versuche wurden nun die Endzustände bei den einzelnen Temperaturen durch Variierung der Versuchsdauer festgestellt. Am klarsten definiert sind die Resultate, die wir bei 1000° erzielt haben (vergl. Tabelle 4). Die Zeit ist in Stunden angegeben, während deren wirklich die Temperatur von 1000° herrschte.

Tabelle 4.

Zeitd.	4 ^h 20'	4 ^h 50'	5 ^h 30'	8 ^h 15'
% C	5.8	5.7	5.9	5.63

Der Endzustand wird demnach recht schnell erreicht und der Kohlenstoffgehalt entspricht dann genau dem des Carbid Mo_2C (berechnet C 5.88). Die erhaltenen Produkte besaßen hellgraue Farbe und waren auch krystallisiert, wenn auch der Habitus wegen der Kleinheit der Krystalle nicht bestimmbar war. Wasser zersetzt nach einiger Zeit oberflächlich unter Bildung von blauem Oxyd. Nicht oxydierende Säuren sind ohne Wirkung, dagegen lösen Königswasser, Salpetersäure usw. unter Abscheidung von Kohlenstoff.

Weniger scharf definiert sind die Resultate, welche wir bei 800° erhalten haben (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Dauer	4 ^h 15'	6 ^h	8 ^h	13 ^h	16 ^h	19 ^h
% C	8.9	13.5	11.7	15.2	12.85	14.37

Unter gleichen Bedingungen entstanden also Produkte mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt, der jedoch bei längerer Reaktionsdauer nie unter 11% fiel und 15.2% nicht überstieg. 11.1% C entspricht dem Carbid MoC , 14.28% C der Zusammensetzung Mo_3C_4 und 15.8% einem Carbid Mo_2C_3 . Man kann also die Versuchsergebnisse dahin zusammenfassen, daß bis zur Zusammensetzung MoC ziemlich rasch carburiert wird, daß aber die weitere Kohlenstoffaufnahme von nicht kontrollierbaren Einflüssen abhängt, und daß die Zusammensetzung Mo_2C_3 nicht mehr ganz erreicht wird. Es kann jedenfalls mit Sicherheit geschlossen werden, daß Carbide existieren, die noch mehr Kohlenstoff enthalten als MoC , und als oberste Grenze wird man Mo_3C_4 ansehen dürfen. Eigentümliche Hemmungen der Kohlenstoffabscheidung haben wir besonders bei Mangancarbiden beobachtet, über die später berichtet werden wird.

Die Resultate der Versuchsreihen bei 600° und 700° sind aus der Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6.

Temp.	600°	600°	700°	700°.
Dauer	5 ^h	8 ^h	4 ^h	8 ^h
% C	6.07	6.00	6.5	10.5

Demnach erreicht man bei 600° der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen die gleiche Stufe wie bei 1000°, dem Carbid Mo_2C entsprechend. Oberhalb 700° beginnt ein weiteres Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes, das wir der langen Reaktionsdauer wegen nicht weiter verfolgt haben.

Die gleichen Produkte, wie aus dem Metall, ließen sich auch direkt aus dem Trioxyd durch Reduktion mit Kohlenoxyd herstellen. So erhielten wir bei 800° in 19 Stdn. ein schön krystallisiertes Produkt mit 12.85 % C. Die einzelnen Individuen waren bis zu 1 mm groß. Es ist jedoch nicht ganz ausgeschlossen, daß es sich hier um Pseudomorphosen der beim Erhitzen leicht krystallisierenden Molybdänoxyde handelt.

Wolfram und Kohlenoxyd: Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Temp.	860°	860°	1000°	1000°	1000°
Dauer	3 ^h	4 ^h	3 ^h	6 ^h	13 ^h
% C	5.15	6.31	7.62	7.8	7.64

Demnach verläuft die Carburierung des Wolframs anders als die des Molybdäns, indem nämlich augenscheinlich bei tieferen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird. Hier wird erst bei 1000° das Maximum der Kohlenstoffaufnahme erreicht, und zwar entspricht die Zusammensetzung der Formel W_2C_4 (ber. 8.00 % C). Das Carbid WC (ber. 6.12 % C) ist demnach nicht das an Kohlenstoff reichste. Auch beim Wolfram konnten wir feststellen, daß es im Kohlenoxydstrom etwas flüchtig ist. Das Carbid besaß die Farbe des angewandten Metallpulvers, grau bis schwarz, und unterschied sich in seinen chemischen Reaktionen nicht von denen des reinen Metalls.

Beim Versuch, aus Wolframtrioxyd mit Kohlenoxyd Carbid herzustellen, erhielten wir ein schön krystallisiertes Produkt, das nach der Analyse jedoch aus fast reinem Metall bestand und nur Spuren von Kohlenstoff enthielt. Man kann daraus schließen, daß der Prozeß der Reduktion und Carburierung in 2 Phasen verläuft. Die geringe Kohlenstoffaufnahme ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Wolfram zu gering ist, um das grobe Metallkorn ganz durchsetzen zu können.

Versuche mit Methan-Wasserstoff-Gemischen.

Am eingehendsten haben wir die Einwirkung des Methans auf Wolfram untersucht. Während beim Behandeln mit Kohlenoxyd niemals freier Kohlenstoff abgeschieden wurde, geschah dies bei den Gemischen von Wasserstoff und Methan bereits bei 1000° sehr rasch. Bei 800° und 900° überwog dagegen die Geschwindigkeit der Carbidbildung bei weitem.

Tabelle 8. (Angewandte Substanz 1.5 g.)

Temp.	800°	800°	800°	850°	900°	900°
Dauer	3h	7h 15'	7h 15'	5	4	4
% C.	6.28	6.53	6.41	6.02	6.5	7.7 (05 g Sbst.)

Demnach wurde bis zur Zusammensetzung WC (ber. 6.12% C) sehr schnell carburiert; die weitere Kohlenstoffaufnahme verlief dann recht langsam und wurde erst oberhalb von 900° bemerkbar. Der Knickpunkt ist jedenfalls ausgeprägt.

Bei 1000° dagegen war das Suchen nach einer Diskontinuität in der Kohlenstoffaufnahme ganz erfolglos. Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes erfolgte annähernd proportional der Reaktionsdauer, so daß einmal nach 43-stündiger Einwirkung ein Produkt von 47% C resultierte, was selbstverständlich nur auf die Anwesenheit von viel freiem Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Derselbe hatte sich jedoch so fest mit dem Metall vereinigt, daß es auch nach dem Zerreiben und Schlämmen mit Bromoform, Kaliumjodmercuriat-Lösung usw. nicht gelang, eine Trennung herbeizuführen. Die Abscheidung auf dem Porzellan ließ sich dagegen mit der Hand abwischen. Merkwürdigerweise gelang es uns ein Mal bei 1000°, aus Wolframsäure mit Methan-Wasserstoff das reine Carbid WC herzustellen. Das Produkt sah hellgrau aus. Solche Zufälle treten namentlich auf, wenn ein ganz frischer Ofen zur Verwendung kommt. Will man jedoch sichere Resultate erzielen, so muß man die Temperatur unter 1000° halten.

Versuche mit Molybdän zeigten, daß schon zwischen 700° und 800° bequem reine Carbide mit 7—8% Kohlenstoff hergestellt werden können.

Bei den oben mitgeteilten Versuchen ließ sich die Frage, ob freier Kohlenstoff vorhanden war, ziemlich leicht beantworten. Schwieriger ist die Entscheidung, ob es sich um Verbindungen oder feste Lösungen handelt. Im allgemeinen wird man annehmen können, daß hier wirklich chemische Verbindungen vorhanden sind. Ebenso ist eine definitive Entscheidung über den Charakter der Zwischenstufen nicht möglich, da gesättigte Mischkrystalle in ihren Eigenschaften den Verbindungen fast gleichen. Da jedoch in den vorliegenden Fällen Diskontinuitäten in

der Kohlenstoffaufnahme bei einfachen stöchiometrischen Verhältnissen festgestellt worden sind, kann man auch hier Verbindungen annehmen.

Zusammenfassung.

1. Molybdän- und Wolframcarbid ließen sich durch Behandeln der feinpulverigen Metalle mit Kohlenoxyd oder Methan-Wasserstoff-Gemischen herstellen. Dabei wurden Grenzen in der Kohlenstoffaufnahme gefunden, die einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen.

2. Die Grenzwerte lagen beim Behandeln von Molybdän mit Kohlenoxyd bei Mo_2C (für 600° und 1000°). Bei 800° schwankte die Zusammensetzung zwischen MoC und Mo_2C_3 .

3. Wolfram wird bei 1000° durch Kohlenoxyd in das Carbid W_3C_4 , bei 800° durch Methan-Wasserstoff (1:1) in das Carbid WC übergeführt.

4. Die Carbide entstehen auch, wenn man statt der Metalle die Trioxyde verwendet.

206. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner: Über die gegenseitige Verdrängung der Metalle aus ihren Phenyl-Verbindungen.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. April 1913.)

Abgesehen von einigen speziellen Reaktionen des Quecksilbers, kommen für die Darstellung metallorganischer Verbindungen nur zwei Wege in Betracht: entweder die direkte Herstellung der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Einwirkung der Alkyl- resp. Arylhalogenide auf Metalle, oder der indirekte Weg, indem man auf bereits vorhandene metallorganische Verbindungen andere Metalle oder ihre Halogenverbindungen einwirken läßt. Bei dieser indirekten Darstellung findet also eine gegenseitige Verdrängung der Metalle statt, und zwar ist die Reaktionsrichtung ganz davon abhängig, ob Halogen zugegen ist oder nicht. Es soll hier zunächst der letztere Fall betrachtet werden. Durch einfachen Austausch des Quecksilbers sind in der Alkylreihe die Derivate von Beryllium (?¹⁾), Magnesium²⁾, Aluminium³⁾, Zink⁴⁾, in der Phenylreihe nur die von Magnesium⁵⁾ und Aluminium⁶⁾ dargestellt worden. Die Leichtigkeit, mit der das Quecksilber hier durch elektropositive Metalle verdrängt wird, legt den Gedanken nahe,

¹⁾ Cahours, J. 1873, 520 (?). ²⁾ Löhr, A. 261, 79 [1891].

³⁾ Beilstein, III. Aufl., I., 1526 f. ⁴⁾ Beilstein, III. Aufl., I., 1522 ff.

⁵⁾ Fleck, A. 276, 138 [1893].

⁶⁾ Hilpert und Grüttner, B. 45, 2828 [1912].