

Tabelle III.

Vers. Nr.	Reaktionsdauer Stdn.	Temperatur, °C	Nickelcarbonyl		Acetylen		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	Austrag		Ausbeute							
			ccm	Mol.	Ltr.	Aufnahme des Ni(CO) <sub>4</sub>		Mehraufnahme Ltr.	%	Gew. g	Mol-Säure	Estergehalt Mol-%	Mol im Ansatz	Säure gebildet	% des Co	Mol gebildet	Estar % des Co
K 11	12 1/2	40	1140	8,72	864	785	79	10	9600	18,2	50,2	31,5	14,0	4,2	12,05	29,2	83,7
K 12	13	40	1475	11,25	1215	1012	203	20	10503	18,9	56,4	34,6	18,0	0,9	2,00	35,4	78,7
K 13	18 3/4	40	1570	12,00	1464	1080	384	35,82	12750	22,5	38,4	30,1	22,0	0,5	1,04	37,4	78,0
K 14	14 1/2	40	1850	14,13	1846	1270	576	31,2	14400	26,4	45,2	31,4	24,0	2,4	4,24	44,2	78,2
K 15	28 1/4	40	2445	18,7	2231	1665	546	24,5	21050	36,5	65,7	31,2	25,0	1,5	2,05	64,7	86,5
K 16	14 1/4	40	1183	9,05	880	815	65	7,39	10260	18,3	31,6	30,9	13,0	0,6	9,89	30,6	84,0
K 17	16	40	1450	11,1	1039	999	40	3,86	12700	24,2	38,5	30,3	22,0	2,2	4,95	37,5	84,5
K 18	15	40	1595	12,2	1328	1090	138	10,4	15392	27,75	45,2	29,4	25,8	1,95	4,0	44,2	90,6
K 19	16	40	1480	11,3	1227	1017	210	17,1	13590	25,9	40,6	29,9	25,0	0,9	8,65	39,6	87,7
K 20	17 1/4	40	1480	11,3	1205	1017	188	15,6	13250	25,3	40,8	30,8	22,0	3,3	7,5	39,8	88,0
K 23	18	40	1450	11,1	1133	999	134	11,8	13100	24,5	39,7	30,3	22,0	4,5	10,1	39,7	87,2
K 24	20 1/4	20	1600	12,25	1659	1100	558	32,7	15980	29,1	44,2	27,7	26,0	3,1	6,32	45,2	88,2
K 25	17 1/2	20	1540	11,75	1517	1057	460	30,3	13550	25,9	39,9	29,5	22,0	1,9	4,04	38,9	82,8
K 26	20	40	1830	14,0	1426	1260	166	11,6	16100	30,4	49,6	30,8	26,0	4,4	7,85	48,6	86,8

Die Rohlösungen wurden, wie in den früheren Laborberichten beschrieben, über Wasserdampfkolonnendestillation, Waschkolonnendestillation und Reindestillation aufgearbeitet.

Bei der Reindestillation, die zunächst mit einer WIDMER-Spirale durchgeführt wurde, wurden nach der Acrylsäureäthylesterfraktion noch höhersiedende Anteile erhalten, die weiter unten besprochen werden.

Die erhaltenen Acrylsäureäthylester wurden auf Polymerisationsfähigkeit geprüft (Dr. FIKENTSCHER/Dr. RUNKEL). Dabei zeigte sich zunächst eine Differenz zwischen der Polymerisationsausbeute und dem durch Esterzahl und Hydrierzahl festgestellten Estergehalt (vgl. Tabelle IV, z.B. K 11 E b, K 13 E d). Daraus war zu entnehmen, dass entweder der Acrylsäureester nicht vollständig durchpolymerisierte oder aber dass noch ein anderer Ester in der Fraktion vorhanden war, der nicht polymerisierte. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache interessant, dass die k-Werte der Polymerisate bei den am Anfang übergelassenen Esterfraktionen höher liegen als bei den stärker ausdestillierten Esterfraktionen (Tabelle IV, K 11 E b und K 11 E c; K 12 E b und K 12 E c). Es muss also schon ein Teil der höhersiedenden polymerisationsverzögernden Substanz mit dem Acrylester überdestilliert sein. Die Fraktionierung der WIDMER-Spirale reichte zur guten Trennung nicht aus. Bei der Fraktionierung an einer JANTZEN-Kolonne zeigte sich, dass nun sowohl Polymerisationsausbeute als auch k-Wert anstiegen, dass also der erhaltene Acrylsäureäthylester reiner war. Gleichzeitig stimmten Esterzahl und Hydrierzahl einerseits und Polymerisationsausbeute andererseits besser miteinander überein (vgl. Tabelle IV, K 16 E b und K 17 E d).

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Kolonne	Fraktion		SZ	VZ	EZ	HZ	Mol Ester nach EZ	Mol. Gew. aus EZ	Mol Ester wenn Acetyl-ester	Mol H <sub>2</sub>	Mol Ester zu 1 Mol H <sub>2</sub>	Ausbeute %	Polymerisation k-Wert in Aceton	Analyse gefunden			
		Kp	g												C	H	O	
K 11 E	WIDER	a	75-96°	1390	393	393	147	9,75	70,1	70,1	10,12	73,4	86	71	61,22	8,39	30,2	
		b	98-100°	407	529	529	192	3,84	106,0	94,2	3,91	96,1	86	66	61,15	8,41	30,5	
		c	101-103°	575	527	527	189	5,14	106,5	94,0	5,42	94,6						
K 12 E	"	a	80-96°	437	482	482	171	3,75	85,7	85,7	3,73	85,5	88	71	61,67	8,33	29,6	
		b	99-100°	530	519	519	180	4,91	108	92,6	4,77	90,0						
		c	100-102°	1150	522	522	185	10,8	107,5	94,0	10,64	92,6	86	62	62,26	9,24	28,2	
K 13 E	"	a	78-96°	228	503	503	179	2,04	89,7	89,7	2,04	89,7						
		b	96-98°	283	447	447	161	2,25	79,7	79,7	2,28	80,6						
		c	99-100°	315	493	493	171	2,77	88,0	88,0	2,58	85,2	84	62				
		d	100-102°	858	509	509	177	7,79	110	90,8	7,6	88,6						
K 14 E	"	a	78-96°	692	404	403	147	4,97	71,8	71,8	5,09	73,6						
		b	95-102°	1353	504	503	173	12,12	99,5	89,5	11,85	87,5						
K 14 E	LANTZEN	d	93-96°	438	515	515	185	7,84	109	91,7	7,83	91,6	86	64	62,18	8,14	29,4	
		e	98-101°	855	515	515	185	7,84	109	91,7	7,83	91,6						
		a	76-87°	159	360	380	137	1,07	67,5	67,5	1,09	68,5						
		b	87-96°	235	419	418	144	1,75	134	74,5	1,69	71,9	90	70				
		c	96-100°	1277	520	519	176	11,8	108	92,5	11,2	87,7						
K 15 E	"	d	100°	153	526	525	179	1,43	106,5	95,7	1,37	89,6	90	80	62,25	8,25	29,6	
		b	94-98°	1249	527	527	191	11,7	106,3	93,8	11,9	95,5						
		c	100-114°	50														
K 17 E	"	c	93-96°	213	467	466	133	177	83,1	83,1	1,42	66,6	96	78	60,62	8,87	30,2	
		d	96-100°	1213	548	547	176	11,83	102,5	97,5	10,68	87,7						
		b	83-96°	269	401	400	140	10,5	105,3	95,2	9,95	90,0	94	76	61,43	8,05	29,7	
K 18 E	"	c	96-100°	1106	533	532	180	3,23	100,3	99,5	3,03	93,2						
		d	100°	325	550	559	187	3,23	100,3	99,5	3,03	93,2						
															berechnet			
															60,00	8,00	32,00	

1 0 1

1/1

Nach diesen Feststellungen war es von besonderem Interesse, die höhersiedenden Rückstände kennenzulernen. Durch mehrfache Fraktionierung konnte eine Fraktion vom Kp. 140 bis 143° isoliert werden, was mit der bereits im Laborbericht B.176 erwähnten Substanz übereinstimmt.

Es wurde nachgewiesen, dass diese Substanz Vinylpropionsäure-äthylester ist.

Analyse Nr. 33/45570.

	C	H	O	Mol.Gew.
K 16 E e II	gef. 65,64	9,33	25,0	126
Vinylpropionsäure- reäthylester	ber. 65,6	9,37	25,0	128
Aus der erhaltenen Esterzahl errechnet sich				128,2,
aus der erhaltenen Hydrierzahl errechnet sich				133,5.
Die Hydrierzahl ergibt 1,92 g H <sub>2</sub> für 128 g Substanz.				

Die Bildung des Vinylpropionsäureäthylesters ist folgendermassen denkbar:

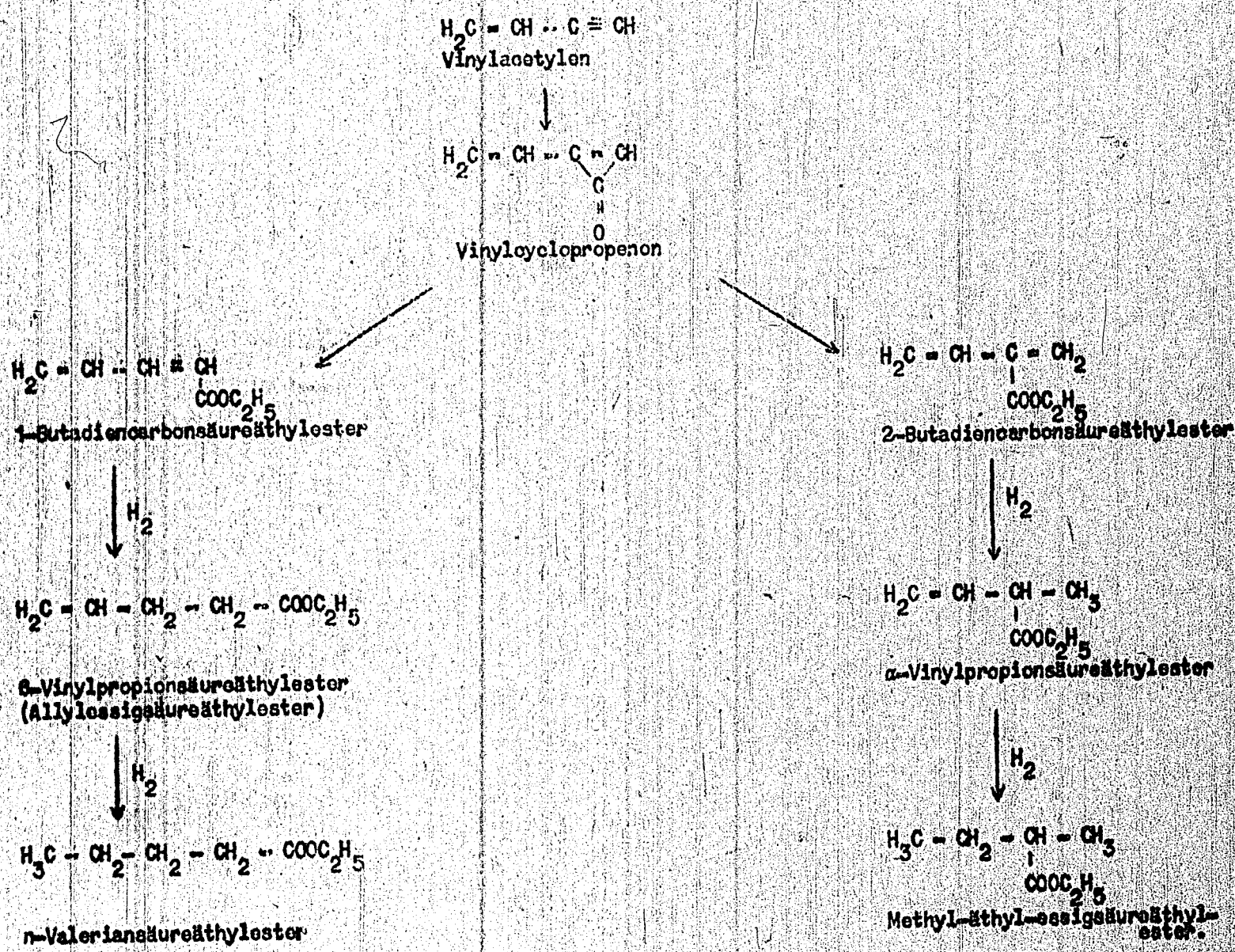
Aus dem Acetylen bildet sich zunächst Vinylacetylen, was unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sehr gut möglich ist (vgl. Patente zur Darstellung von Vinylacetylen). Das Vinylacetylen bildet mit Nickelcarbonyl Vinylcyclopropenon, das dann unter Anlagerung von Alkohol zu Butadiencarbonsäureäthylester aufgespalten wird, wobei sowohl 1-Butadiencarbonsäureäthylester als auch 2-Butadiencarbonsäureäthylester entstehen kann.

Die in  $\alpha$ -Stellung befindliche Doppelbindung des Butadiencarbonsäureäthylesters ist sehr leicht hydrierbar und wird nun durch den Wasserstoff der Reaktion hydriert. Der Wasserstoff entsteht durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Nickelcarbonyl.

Durch diese Hydrierung wäre gleichzeitig die Frage nach dem Verbleib des Wasserstoffs der Reaktion gelöst. Dabei ist es durchaus möglich, dass unter bestimmten Bedingungen auch die zweite Doppelbindung der Butadiencarbonsäure hydriert wird. Es müsste dann Valeriansäureester entstehen.

-/-

Reaktionschema.



Die Konstitution des isolierten Vinylpropionsäureäthylesters ist noch nicht eindeutig geklärt. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass der erhaltene Vinylpropionsäureester der  $\beta$ -substituierte ist, da der Siedepunkt mit dem in der Literatur angegebenen Siedepunkt des Allylessigsäureäthylesters (Kp.  $142,5^\circ$ ) gut übereinstimmt. Diese Frage wird bearbeitet. Es werden sicher beide Isomere gebildet (vgl. B. 224 "Über die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit substituiertem Acetylen" Dr. SCHUSTER und Dr. SIMON). Doch wird wahrscheinlich der 2-Butadiencarbonsäure-äthylester sehr leicht polymerisieren, sodass eine Abtrennung nicht gelingt.

Der abgetrennte Vinylpropionsäureäthylester stellt nur einen Teil der höhersiedenden Fraktion dar. Es liegen Versuchsan deutungen vor, aus denen hervorgeht, dass sehr wahrscheinlich noch andere Nebenprodukte, wenn auch prozentual sehr wenig, -/-

entstehen, doch ist die Aufarbeitung des zum Teil polymerisierten Rückstandes ausserordentlich schwierig.

Mit der Isolierung des Vinylpropionsäureäthylesters gewinnt die oben und auch in den früheren Berichten erwähnte Acetylenmehraufnahme besonderes Interesse. Diese war bei reinem Acetylen und einer Reaktionstemperatur von 40° ca. 20%, bei 20° ca. 30%, bei Verdünnung des Acetylen mit Stickstoff und 40° ca. 10%. Diese Mehraufnahme von Acetylen würde durch die Bildung des Vinylacetylen eine Erklärung finden. Es wird versucht, durch Änderung der Reaktionsbedingungen, wie z.B. Stickstoffbeimischung, Temperatur,  $p_H$ -Wert u.s.w., die Bildung des Vinylacetylen weiter zurückzudrängen.

Mit dem Nachweis des Vinylpropionsäureäthylesters verliert die in Tabelle III berechnete Ausbeute an Acrylsäureäthylester etwas an Sicherheit, da die gefundene Esterzahl beide Ester umfasst und keine Unterscheidungsmöglichkeit gibt. Es muss eine direkte Bestimmung der beiden Ester aus der gewonnenen Rohlösung gefunden werden. An diesem Problem wird gearbeitet.

Da der Siedepunkt des Vinylpropionsäureäthylesters ungefähr 40° höher liegt als der des Acrylsäureäthylesters wird sicher schon ein Teil dieses Esters bei der Aufarbeitung der Rohlösung über die Wasserdampfkolonnendestillation und Waschkolonnendestillation von dem Acrylester abgetrennt und mit dem Waschwasser weggehen. Wie in dem Laborbericht B.175 zusammengestellt ist, geht bei diesen Destillationen immer ein gewisser Prozentsatz des Esters der Rohlösung verloren; gleichzeitig ist immer ein schmieriger Rückstand vorhanden. Dieser Esterverlust wäre durch die nicht quantitative Destillation des Vinylpropionsäureesters erklärt.

Nachdem nachgewiesen war, dass bei der Reaktion neben dem Acrylsäureäthylester auch Vinylpropionsäureäthylester gebildet wird, konnte ein Vergleich zwischen den verschiedenen Analysenwerten, wie sie in Tabelle IV zusammengestellt sind, gezogen werden. Wie dabei gezeigt wird, lässt sich damit die schon oben angeführte Differenz zwischen Esterzahl und Polymerisationsausbeute aufklären. Ebenso geht aus den Berechnungen hervor, dass mindestens ein Teil des Vinylpropionsäureäthylesters mit dem Acrylester zusammenpolymerisiert.

Für besondere Verwendungszwecke des Polymerisats würde sich dies günstig auswirken.

Für wenige Beispiele sei im folgenden die Analysen-Vergleichsberechnung angeführt:

Beispiel K 11 E b (vgl. Tabelle IV).

EZ. = 529, Polymerisationsausbeute = 86%, k-Wert = 71.

Nimmt man an, dass die Fraktion 100%iger Ester ist, dann errechnet sich aus der Esterzahl ein Molekulargewicht von 106. Da das Mol.-Gewicht des Acrylsäureäthylesters 100 ist und das des Vinylpropionsäureäthylesters 122. Fragt es sich nun, wieviel Prozent Acrylester müssen mit wieviel Prozent Vinylpropionsäureester gemischt werden, um zu einem Mol.-Gewicht = 106 zu gelangen. Auf Grund einer einfachen Zweisatzrechnung ergibt sich, dass 78,6% Acrylester gemischt mit 21,4% Vinylpropionsäureester eine entsprechende Mischung ergeben.

	C	H	O
Aus AcrylsäureAcrylsäureäthylester	60,0	8,0	32,0
Vinylpropionsäureäthylester	65,6	9,37	25,0
ber. sich für 78,6% Acrylester	47,1	6,29	25,15
" " " 21,4% Vinylpropionester	14,05	2,05	5,35
und damit für 100 % Gemisch	61,15	8,34	30,50
gef. wurde Analyse Nr.40/43791 K 11 E b	61,22	8,39	30,20

Aus dieser sehr guten Übereinstimmung der berechneten Werte und der gefundenen C-, H- und O-Werte geht hervor, dass die Acrylsäureäthylesterfraktion K 11 E b noch 21,4% Vinylpropionsäureäthylester enthält.

Die Probe K 11 E b polymerisierte mit einer Ausbeute von 86%. Da nach der obigen Berechnung auf Grund der Esterzahl in der Probe 21,4% Vinylpropionsäureäthylester sind, müssen also 7,4% dieses Esters mit dem Acrylester polymerisiert sein.

Beispiel K 18 E d (vgl. Tabelle IV).

EZ. = 559, Polymerisationsausbeute = 94%, k-Wert = 76.

Aus der Esterzahl errechnet sich ein Molekulargewicht von 100,3.

Entsprechend der oben durchgeführten Berechnung ergibt sich hieraus

	C	H	O
98,93% Acrylsäureäthylester	59,4	7,91	31,6
1,07% Vinylpropionsäureäthylester	0,72	0,09	0,26
100 % Gemisch	ber. 60,12	8,00	31,86
Analyse Nr.40/46463 K 18 E d gef.	60,22	8,32	31,6

Auch hier stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten überein. Die Acrylesterprobe enthält also nur 1,07% Vinylpropionsäureäthylester. Damit ist gezeigt, dass durch sorgfältig Fraktionierung ein reiner Acrylsäureäthylester zu erhalten ist.

Die Probe polymerisierte mit einer Ausbeute von 94%, d.h. sie wäre nach der Esterzahl und der obigen Berechnung nicht vollständig polymerisiert.

#### Zusammenfassung.

Das kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureäthylester aus Nickelcarbonyl, Acetylen und Alkohol ist mit den bisherigen Versuchsergebnissen beschrieben. Die Raum-Zeit-Ausbeute beträgt ungefähr 100 g Ester (= 1 Mol) pro 1 l Kreislaufvolumen und 1 Reaktionsstunde. 85 bis 90% des Kohlenoxyds aus dem Nickelcarbonyl, das sind 96 bis 98% des Nickelcarbonyls werden auf Grund der in der Rohlösung bestimmten Esterzahl zu Ester umgesetzt. Ein Teil des Kohlenoxyds bildet mit dem Wasser Acrylsäure. Bei schwachem Abgas werden 1 bis 2% des Nickelcarbonyls von diesem mitgerissen und müssen aus diesem zurückgewonnen werden, wenn nicht mit Kreisgas gefahren wird.

Die Aufarbeitung des Rohesters zu reinem Acrylsäureäthylester wurde weiter bearbeitet. Dabei wurde aus dem höhersiedenden Rückstand Vinylpropionsäureäthylester isoliert, der sich über das Vinylacetylen gebildet hat. Eine Möglichkeit, die Menge des gebildeten Vinylpropionsäureäthylesters in der Rohlösung zu bestimmen, muss noch gefunden werden.

-/-



Die Prüfung der erhaltenen Acrylsäureäthylester auf Polymerisationsfähigkeit zeigte gute Ergebnisse. Sie polymerisierten mit Ausbeuten bis zu 96% und hatten gute k-Werte = 80.

*Ergebnis*

*Carl Kupfers*

"Über das Nickelcarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub>."

(zusammengestellt von Dr. Karl M E R K E L ,Hauptlabor.)

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

- I. Physikalische Konstanten.
- II. Die Darstellung des Ni(CO)<sub>4</sub>.
  - 1) Aus den Elementen.
    - a) Im Laboratorium
    - b) In der Technik.
  - 2) Begünstigung oder Hemmung der Darstellung von Ni(CO)<sub>4</sub> nach II,1.
  - 3) Darstellung aus Ni-Verbindungen.
    - a) Im Laboratorium
    - b) In der Technik.
- III. Die Reaktionen des Ni(CO)<sub>4</sub>.
  - 1) Reaktionen mit gasf. und flüssigen Agentien
    - a) mit anorganischen Substanzen.
    - b) mit organischen Substanzen
  - 2) Der photochemische Zerfall.
  - 3) Der thermische Zerfall.
- IV. Messungen von Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten des Systems  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$ .
  - 1) Die Gleichgewichtsbedingungen.
    - a) Druck- und Temperaturabhängigkeit.
    - b) Einfluss des Bodenkörpers.
  - 2) Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung.
  - 3) Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.
- V. Konstitution des Ni(CO)<sub>4</sub>.
- VI. Zusammenstellung der Literatur.

Einleitung.

Die Bildung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist zuerst von MOND <sup>1)</sup> im Jahre 1888 beobachtet worden; es wurde dann in den folgenden Jahren von dem Entdecker systematisch untersucht und führte bald zur grosstechnischen Darstellung von reinem Nickel, der bis heute bei weitem wichtigsten technischen Verwendung des Carbonyls.

Es ist nur ein Carbonyl des Nickels - im Gegensatz zum Fe - bekannt, das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , ein Stoff, der weniger beständig ist als das  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , jedoch ausserordentlich leicht darstellbar. Im folgenden soll über das reine Nickelcarbonyl berichtet werden.

I. Physikalische Konstanten.

Molekulargewicht = 170,7.

Experimentell bestimmt aus:

der Dampfdichte zu 170,8 (bei 0°C und 17 oder 48 mm Hg Druck)<sup>2)</sup>

Die Werte der Molekulargewichte, nach dieser Methode gemessen, schwanken stark, da z.B. bei zu hohen Temperaturen (etwa bis 100°C) oder in H<sub>2</sub>-Atmosphäre und unter anderen Bedingungen teilweiser Zerfall von Ni(CO)<sub>4</sub> eintritt.

der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol zu 176,5<sup>3)</sup>.

Messungen nach A.W.HOFMANN:<sup>4)</sup>

t° C	17	35	78	129	182
P mm Hg	68	161	218	389; 366	349; 321; 356
Mol-Gew.	172,5	165	126	51; 48	43; 42; 44
Zersetzungsgrad in %	0	0,1	12	79; 86	98 bis 96.

Molvolumen.

Das Volumen des Ni(CO)<sub>4</sub>-Moleküls ist 4,2 mal grösser als das des CO<sup>5)</sup> (berechnet aus dem Verhältnis krit. Druck : krit. Temperatur von Ni(CO)<sub>4</sub> und CO)<sup>6)</sup>. Das Molvolumen der Flüssigkeit ist 136,04 cm<sup>3</sup> (durch Extrapolation des krit. Ausdehnungskoeffizienten auf 43° C erhalten).

Dichte (der Flüssigkeit).

t° C	= 0	4,8	14	20	25	30	36 <sup>7)</sup>
dt/4°	= 1,3561	1,3455	1,3245	1,3103	1,2983	1,2864	1,2713

Obige Daten lassen sich durch folgende Interpolationsformeln ausdrücken:

$d = 1,3561 - 0,002213 t - 0,054 t^2$  und

$V_t = 1 + 0,0016288 t + 0,056068 t^2 + 0,08505 t^3$  (für das Vol., bezogen auf das Vol. bei 0°C).

Kristallform.

Farblose, nadelförmige Kristalle. 8)

Oberflächenspannung:

gemessen mit der Steighöhenmethode für die Grenzfläche  
 $\text{Ni(CO)}_4$  fl. /  $\text{Ni(CO)}_4$  gasf.

$t^\circ \text{C} = 8 \quad 14 \quad 20$

$\gamma \text{ dyn/cm} = 17,22 \quad 16,6 \quad 15,9$

Für  $\text{Ni(CO)}_4$  berechnet sich der Parachor  $P_{(\text{Ni(CO)}_4)} = 259,9$ ,  
daraus  $P_{\text{Ni}} = 19,9$  9).

Absolute Viskosität.

0,15 (bei  $0^\circ \text{C}$ , bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$ ), d.h.  $\eta_0 \cdot 10^4 =$   
 $27 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$  10)

Adsorption.

Der Dampf wird durch feinverteiltes Ni adsorbiert. Mit  
steigender Temperatur wird rasche Verminderung der  
Adsorption festgestellt. 11)

Ausdehnungskoeffizient.

Mittlerer kritischer Ausdehnungskoeffizient :  $5,3 \cdot 10^{-5}$   
(zwischen  $0^\circ$  und  $36^\circ$ ) 12).

Flammpunkt.  $-15^\circ \text{C}$ .

Der Ausdehnungskoeffizient des ungesättigten Dampfes ist  
zwischen  $0^\circ$  und  $50^\circ \text{C}$  der eines regulären Gases.

Kritische Konstanten.

$t_K = \sim 195^\circ - 200^\circ \text{C}$ ; 13)  $p_K = \sim 30-40 \text{ atm}$ ; 14)

$d_K = \sim 0,46$  15).

Schmelzpunkt.

etwa  $-25^\circ \text{C}$ . 16)

Siedepunkt.

43° - 44° C (durch Extrapol. der Dampfdruckkurve erhalten; direkte Messung infolge leichter Carbonyl-Zersetzung nicht genau bestimmbar).

Spezifische Wärme (c) und Molwärme (C):

nur für festes Ni(CO)<sub>4</sub> bekannt;

c = 0,165 (zwischen -188° und -78° C), d.h. C = 28,2 17)

Schmelzwärme.

Verdampfungswärme.

6,52 Cal/Mol<sup>18)</sup> (berechnet aus der Dampfdruckkurve).

Bildungswärme.

51 - 52 Cal/Mol (des gasf. Ni(CO)<sub>4</sub> bei konst. Volumen)<sup>19)</sup>.

Dampfdruck (der Flüssigkeit) p in mm bei t° C (vgl. hierzu Figur 1)<sup>20)</sup>.

dynamisch:

t° C	=	2,05	7,56	15,27	20,20	24,26	29,52	34,29	39,97
p mm Hg	=	133,1	170,5	238,2	294,3	349,7	444,2	532,6	647,2

Obige von MITTASCH gemessenen Werte lassen sich formulieren durch:

lg p = 7,798 -  $\frac{1561}{T}$

statisch von DEWAR<sup>21)</sup>:

t° C	=	-9	-7	-2	0	+10	+16	+20	+30	43,2-43,3
p mm Hg	=	94,3	104,3	129,1	144,5	215,0	283,5	329,5	461,9	760

Aus diesen Messungen ergibt sich die Formel: lg p = 7,355 - 1415/T.

statisch nach ANDERSON<sup>22)</sup>:

t° C	=	-20	-10	0	+10	15	20	30	40	43,0
p mm Hg	=	48,3	82,4	133,7	209,9	260,6	320,6	474,2	685,5	760,0

Die Werte werden formuliert durch: lg p = 7,690 - 1519/T.

Dampfdruck über festem Ni(CO)<sub>4</sub>

t° C	=	-35	-30	-25
p mm Hg	=	16	23	36

-/-

Optische Daten:

Brechungsindex:

gemessen von MOND u. NASINI.<sup>23)</sup>:

für die Linien	Li	C(H $\alpha$ )	D(Na)	TI	F(H $\beta$ )	H $\gamma$
	$\lambda=670,3$	656,3	589,6	535,1	486,2	431,1 m $\mu$
bei 14°C n <sub>14</sub>	: 1,4469	1,4481	1,4556	1,4642	1,4754	1,4941
" 4,8°C n <sub>4,8</sub>	: 1,4531	1,4547	1,4619	-	1,4724	1,5015

gemessen von VERHAEGHE<sup>24)</sup>:

für d. Linien	C(H $\alpha$ )	D(Na)	Hg	Hg	Hg	F(H $\beta$ )	Hg	H $\gamma$
	$\lambda=656,3$	589,6	579,1	546,1	491,7	486,2	435,8	434,1
bei 17°C, n <sub>17</sub>	: 1,4473	1,4542	1,4556	1,4604	1,4720	1,4733	1,4900	1,4908

Molrefraktion.

35,0 (aus den Werten von MOND für die D-Linie bei 14°C nach

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

57,7 (für die H $\alpha$ -Linie von GLADSTONE).<sup>25)</sup>

Moldispersion:

3,01 = R (H $\gamma$ ) - R(H $\alpha$ ) (aus den Werten von MOND u. NASINI)<sup>26)</sup>.

Lichtabsorption.

Ni(CO)<sub>4</sub> zeigt nach MOND<sup>27)</sup> eine stetige Absorption von 392 m $\mu$  nach kürzeren Wellenlängen hin.

Im Ni(CO)<sub>4</sub>-Dampf wird die Absorption erst ab 335 m $\mu$  bei ca. 0,7 mm Hg-Druck merklich.

Messungen von  $\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} (\lg J_0 - \lg J_d)$  des gasf. Ni(CO)<sub>4</sub> bei 10°C<sup>28)</sup>:

$\lambda$ in $\mu$	3950	3900	3850	3800	3750	3700	3650	3600	3550	3500	3450	3400
$\epsilon$	0	$3 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

lg  $\epsilon$  ist etwa linear von  $\lambda$  abhängig.

Messungen in Lösungen wurden von THOMPSON und LIFSCHITZ unternommen.<sup>29)</sup>

-/-

Ramanspektrum:

Es ist nach DADIEN<sup>30)</sup> sehr intensiv; folgende Linien wurden von ihm gefunden (in Klammern die geschätzten Intensitäten):

80(20) ; 379(15) ; 456(10) ; 595(2) ; 916(0,5) ; 2039(10) cm<sup>-1</sup>

(vgl. die beiden letzten Linien mit der CO-Linie bei 2144 cm<sup>-1</sup>)

Genaue Messungen von DUNCAN<sup>31)</sup>:

82(100); 382(20); 463(8); 601(4); 718(0); 833(2); 872(2);

913(2); 1609(0); 2043(30); 2132(5) cm<sup>-1</sup>.

Die stärksten Linien bei 82, 382 und 2043 sind polarisiert. Auch ANDERSON hat Raman-Messungen ausgeführt<sup>32)</sup>.

Dielektrizitätskonstante:

2,2 von unverdünntem Ni(CO)<sub>4</sub>.<sup>33)</sup>

Aus Messungen in Lösungen konnte kein permanenter Dipol gefunden werden.

Elektrische Leitfähigkeit.

ca 1.10<sup>-9</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> 34)

Elektronenstreuung wurde von CROSS gemessen<sup>35)</sup>.

Magnetische Drehung.

Die VERDET'sche Konst. ω bei Zimmertemperatur<sup>36)</sup>:

λ	=	6700	5975	5395	5050	4800	4610	4290	4080	
ω	17.10 <sup>4</sup> =	496	674	893	1090	1279	1452	1897	2335	Winkel-
										min.cm <sup>-1/2</sup> .g <sup>-1/2</sup> .sec.

Magnetismus.

Ni(CO)<sub>4</sub> ist diamagnetisch. Diamagnetische Konstante = -3,131.10<sup>10</sup><sup>37)</sup>

Volum-suszeptibilität χ = -4,6.10<sup>-7</sup><sup>38)</sup> (bei Temp.zwischen -30° und +19°C, bezogen auf H<sub>2</sub>O : χ = -7,2.10<sup>-7</sup>).

-/-



Löslichkeit:

schwer löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien,  
Pikrinsäure;  
gut löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform,  $\text{CCl}_4$ , Aceton,  
Terpentinöl, Campher, Eisenpentacarbonyl, u.a.<sup>39)</sup>  
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  löst nicht anorganische Salze, roten Phosphor,  
Selen u.a.]

II. la.

Die Bildung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  aus der unmittelbaren Vereinigung von  
Ni-Metall und CO ist die bei weitem wichtigste Darstellungsmethode;  
sie erfolgt mit ausserordentlicher Leichtigkeit.<sup>4)</sup>

Man leitet über Ni, das durch Reduktion von NiO mit  $\text{H}_2$  bei  
ca.  $400^\circ\text{C}$  gewonnen wurde<sup>40)</sup>, einen Strom von CO und friert  
das entstehende  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in einer Kältemischung aus. Lässt  
die Reaktionsfähigkeit des Ni nach, so wird von neuem das  
Metall durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  in einen aktiven Zustand ge-  
bracht.<sup>41)</sup>

Will man die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbonylbildung noch  
mehr erhöhen, so verwendet man Ni-Metall, das bei tiefer  
Temperatur durch Zersetzung von Nickelformiat gewonnen  
wurde<sup>42)</sup>.

Besonders wirksam ist Ni-sol in Äther-Benzol, das aus  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  und  $\text{NiCl}_2$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre dargestellt wird; das  
besonders aktive Metall ist bereits nach einigen Minuten  
zur Hälfte in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  übergegangen.<sup>43)</sup> Eine ausserordentlich  
feine Verteilung des Ni erreicht man durch Niederschlagen des  
Metalles auf Bimsstein oder anderen Trägermassen.<sup>44)</sup>

-----  
+)  
Man hat  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung beobachtet u.a. bei der  
"Härtung" von Fetten mit Ni-Katalysator und techn.  $\text{H}_2$ ,  
der nur 0,5% CO enthielt.<sup>45)</sup> Eine weitere Bildung von  
Carbonyl wurde festgestellt, als man Wassergas auf in  
technischem Paraffinöl aufgeschwemmtes Ni bei  $80^\circ$  ein-  
wirken liess.<sup>46)</sup>

Bei gewöhnlichem Druck ist die günstigste Temperatur für die Bildung etwa 45 - 50°C; höhere Temperaturen steigern die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbonylbildung, erfordern jedoch höhere Drucke, bei 100°C ca. 15 Atm. CO und bei 180°C ca. 80 Atm.<sup>47)</sup>

Eine besonders interessante Darstellung von Ni(CO)<sub>4</sub> ist folgende: Man übergießt trockenes NiCl<sub>2</sub> oder NiBr<sub>2</sub> mit Ligroin, gibt Na hinzu und lässt bei 90°C Diäthylmalat zufließen. In dem entweichenden CO-Strom kann Carbonyl nachgewiesen werden. Das Ni wird hier wahrscheinlich im "statu nascendi" wirken.<sup>48)</sup>

## II. lb.

Die bis heute wichtigste techn. Darstellung geht von der Synthese der Bestandteile aus, wie sie sich MOND schon im Jahre 1890 patentieren liess.<sup>49)</sup>

Ni(CO)<sub>4</sub> wird bei Temperaturen von 150-300°C und CO-Drucken von ca. 100-250 Atm. in guter Ausbeute gewonnen. Die hohen Temperaturen steigern die Bildungsgeschwindigkeit stark, und der Zersetzung des Carbonyls wird durch Anwendung der hohen Drucke entgegengewirkt.

Bei der Darstellung ist besonders darauf zu achten, dass Ni stets in einer "aktiven" Form im Reaktionsraum vorliegt. Das Sintern des Metalls bei höheren Temperaturen wird verhindert durch Fremdstoffzusatz.<sup>50)</sup>

Die bei der Reaktion sich bildenden Oxydschichten an Metall werden ständig durch einen H<sub>2</sub>-Strom wieder reduziert.

Carbonylbildung tritt auch durch Aufschwimmen von nickelhaltigem Metallgemisch in flüssigem Ni(CO)<sub>4</sub> und Behandeln mit CO ein.

Über nähere Einzelheiten der Carbonyldarstellung gibt die Patentliteratur insbesondere der I.G. Farbenindustrie A.G. Aufschluss.<sup>51)</sup>

I. 2.

Dass die Bildungstendenz des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  besonders stark von der Beschaffenheit des Ni-Metalls abhängt, ist bereits erwähnt worden; über Fremdstoffzusätze jedoch, die die Bildung des Carbonyls fördern oder hemmen können, ist bisher in der Literatur ausserordentlich wenig berichtet worden.

Spuren von Luft hemmen bereits die Reaktionsgeschwindigkeit stark,  $\text{H}_2\text{S}$  hebt jedoch diese Giftwirkung der Luft wieder auf<sup>52)</sup> Hg beschleunigt die Bildung des Carbonyls.<sup>53)</sup>

II. 3a.

Die Darstellung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  aus Verbindungen des Nickels hat für das Laboratorium keine besondere praktische Bedeutung, ist jedoch von theoretischem Interesse.

Wird eine wässrige Suspension von  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  in  $\text{CO}$ -Atmosphäre aufbewahrt, so scheidet sich  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  ab und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  kann im Gasraum nachgewiesen werden.<sup>54)</sup>

Lässt man mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  gesättigtes  $\text{CO}$  auf  $\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bei  $100-140^\circ\text{C}$  einwirken, so lässt sich im abziehenden Gas neben  $\text{NO}$  auch  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nachweisen.<sup>55)</sup>

Als Zwischenprodukte treten in beiden Fällen wahrscheinlich  $\text{Ni}(\text{CN})(\text{CO})_n$  und  $\text{Ni}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_n$  auf.

Eine andere Darstellungsweise ist folgende: Man schüttelt eine wässrige Lösung  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HS}$  in  $\text{CO}$ -Atmosphäre, bis alles  $\text{CO}$  aufgebraucht ist. Das entstandene Carbonyl wird abgelassen und frisches  $\text{CO}$  eingeführt u.s.w.<sup>56)</sup>  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  kann auch durch Kaliumxanthogenat ersetzt werden. Noch bessere Ausbeuten erhält man, wenn man statt  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$   $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{KHS}$  verwendet.<sup>57)</sup>

Lässt man auf eine wässrige Lösung von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KCN}$  und  $\text{KOH}$   $\text{CO}$  einwirken, so entsteht  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit einer Ausbeute von ca. 6%.<sup>58)</sup>

II. 3b.

Die Darstellung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  aus Nickelverbindungen ist von besonderer Wichtigkeit.

Behandelt man  $\text{NiO}$  bei  $250-300^\circ\text{C}$  und 350 Atm. mit strömendem  $\text{CO}$ , so wird 93 % des Nickels in Carbonyl umgesetzt.<sup>59)</sup>

Ähnliche Ausbeuten erhält man bei der Einwirkung des  $\text{CO}$  auf  $\text{NiCO}_3$  bei  $250^\circ$  und 200 Atm.

Statt  $\text{NiO}$  kann auch ein Gemisch von  $\text{NiCl}_2$  und Ätzkalk bzw. Ätzkali verwendet werden.

$\text{NiS}$  setzt sich bereits mit  $\text{CO}$  bei etwa  $200^\circ$  und 200 Atm. unter Bildung von  $\text{COS}$  um.

Fast quantitativ geht das  $\text{Ni}$  bei Gemischen von  $\text{Ni}$ - und  $\text{Fe}$ -Sulfiden in Carbonyl über.<sup>60)</sup>

III. 1a:

Die Reaktionen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit anorganischen bzw. organischen Stoffen sind mannigfaltig; im allgemeinen ist das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  jedoch viel weniger reaktionsfähig als  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Im folgenden seien die wichtigsten Umsetzungen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  kurz beschrieben:

Luft.

Das Carbonyl ist in trockener, kalter Luft beständig, in der Wärme kann es jedoch leicht explodieren;<sup>61)</sup> bei  $60^\circ$  genügt hierzu bereits ein  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Druck von 45 mm, wenn viel  $\text{O}_2$  zugegen ist;<sup>62)</sup> an feuchter Luft wird  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  langsam oxydiert<sup>63)</sup>.

Alkalien.

Im Gegensatz zum  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , das in Alkalien die bekannten "Basenreaktionen" gibt (siehe Abhandlung "Über die reinen Biscarbonyle", Teil A, III.3), wird  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in alkalischen Lösungen kaum angegriffen; lediglich bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird es langsam oxydiert.<sup>64)</sup>

-/-

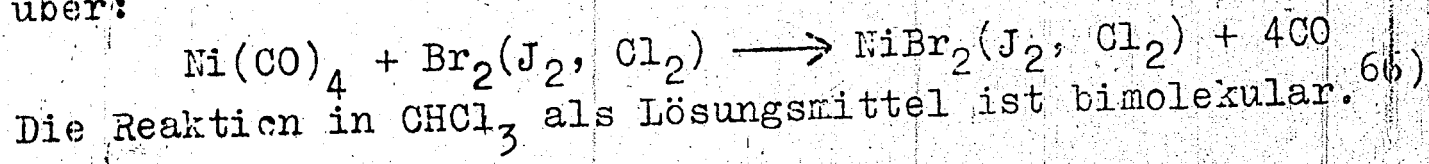
Säuren.

Gegen nicht oxydierende Säuren, selbst gegen HCl conc., ist Ni(CO)<sub>4</sub> sehr beständig. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. wird eine langsame Bildung von NiSO<sub>4</sub> beobachtet; HNO<sub>3</sub> zersetzt das Carbonyl ebenfalls. <sup>65)</sup>

Halogene.

Charakteristisch im Vergleich zu Fe(CO)<sub>5</sub> ist die Reaktion des Ni(CO)<sub>4</sub> mit Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> oder J<sub>2</sub>. Beim Fe bilden sich Carbonylhalogenide, Ni(CO)<sub>4</sub> geht jedoch spontan in NiHal<sub>2</sub>

über:



Schwefel.

Es bildet sich bei der Einwirkung von S fest auf flüssiges Ni(CO)<sub>4</sub> oder beim Vermischen ihrer Lösungen in Xylol oder anderen Lösungsmitteln oder beim Behandeln von Schwefelblumen mit gasf. Ni(CO)<sub>4</sub> stets NiS. <sup>67)</sup>

Mit Selen oder Tellur ist diese Reaktion sehr gering. <sup>68)</sup>

roter Phosphor.

Bei Zimmer-temperatur keine Einwirkung zu beobachten. <sup>69)</sup>

Im Dampf wird bei etwa 50°C NiP gebildet, das auch beim Einleiten von gasf. Ni(CO)<sub>4</sub> in flüssigen Phosphor bei 60°C entsteht. In Terpentinöl bei 70° kann man ein phosphorreiches Produkt isolieren.

Metalle,

reagieren bei Zimmer-temperatur nicht, auch nicht Kalium. <sup>70)</sup>  
Beim Auftropfen von Ni(CO)<sub>4</sub> auf 300°C erhitztes Hg entsteht Ni-Amalgam.

HJ und H<sub>2</sub>S,

bilden bei der Einwirkung in gasf. Zustand die entsprechenden Ni-Salze. <sup>71)</sup>

JCl, JCl<sub>3</sub> und JCN

Diese Produkte geben mit Ni(CO)<sub>4</sub> die entsprechenden Ni-Salze. <sup>72)</sup>

-/-

(CN)<sub>2</sub>

Es entsteht bei der Reaktion von Dicyan mit Ni(CO)<sub>4</sub> das Ni(CN)<sub>2</sub> und CO. 73)

SOCl<sub>2</sub>

Heftige Reaktion von SOCl<sub>2</sub> mit Carbonyl schon in der Kälte unter Bildung von NiCl<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> und S. 74)

NO

Es wird mit NO ein blauer Niederschlag eines Nitrosyls gebildet. 75)

Hydrazin

Reagiert nicht mit Ni(CO)<sub>4</sub> (im Gegensatz zum Fe(CO)<sub>5</sub>!). 76)

Hydroxylamin

ein typisches Ketonreagens, reagiert nicht mit dem Carbonyl. 77)

Metallsalze

Es ist im allgemeinen keine Umsetzung mit Ni(CO)<sub>4</sub> zu beobachten. 78)

Ammoniak

übt in gasf. und flüssigem Zustand keine Einwirkung auf Ni(CO)<sub>4</sub> aus. 79)

Ammoniak-, Cu-, Ag- und Pt-chloridlösungen werden reduziert. 80)

Ba(OH)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

keine Reaktion mit Ni(CO)<sub>4</sub> (im Gegensatz zu Fe(CO)<sub>4</sub>, vergl. Basenreaktion!). 81)

III. 1b.

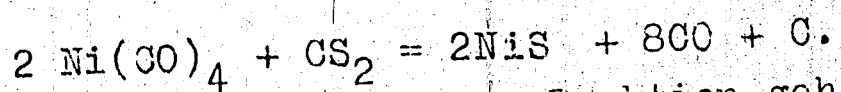
Chlorverbindungen

mit beweglichem Chlor ergeben NiCl<sub>2</sub>, z.B.: Oxalylchlorid, 82) Thiophosgen, 83) Triphenylchlormethan, 84) Acetylchlorid. 85) Mit p-Dichlorbenzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-Benzol u.a. sollen sich hochschmelzende komplexe Ni-Verbindungen bilden. 86)

### Schwefelkohlenstoff

setzt sich mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu  $\text{NiS}$  um; ähnliche Produkte entstehen mit  $\text{COS}$ , Allylsulfid, Thiophen u.a.

Die Umsetzung mit  $\text{CS}_2$  erfolgt hauptsächlich in der Gasphase nach:



Durch  $\text{CO}$ -Überschuss wird die Reaktion gehemmt. 87)

### Äthylmercaptan

gibt mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  eine dunkelbraune, Ni- und S-haltige Substanz. 88)

### Organomagnesiumverbindungen.

Heftige Reaktionen unter Bildung von metallischem Nickel. 89)

Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$  entsteht Benzoin, 90) aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  der Triphenylvinylalkohol, Triphenylmethan u.s.w.

### Amine.

Im Gegensatz zum  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , das sehr leicht Additionsverbindungen mit Aminen bildet, reagiert das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nur äusserst schwach mit den Aminen. 91)

### Eyridin und o-Phenanthrolin.

Es sind von diesen Substanzen mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  folgende Substitutionsverbindungen isoliert worden:  $\text{Ni}(\text{CO})_2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;  $\text{Ni}_2(\text{CO})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ ;  $\text{Ni}_2(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_2 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ . 92)

### Alkalialkoholat.

Keine Reaktion (im Gegensatz zu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ! vgl. Abhandlung "Über die reinen Eisencarbonyle", A.III 3b).

Von den Reaktionen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist interessant zu erwähnen, dass das Carbonyl die Hydrierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  in Gegenwart von Pt "vergiftet".

Durch  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dampf (oder Zerfallsprodukte) wird die Umsetzung von  $\text{CO}$  mit  $\text{H}_2$  bei etwa  $150^\circ\text{C}$  recht bedeutend, mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$  tritt jedoch auch bei  $200^\circ\text{C}$  keine Reaktion ein. 93)

HIEBL 94) hat aus seinen Versuchen mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  folgendes als besonders charakteristisch im Vergleich zum  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  festgestellt:

"Es findet bei der Einwirkung basischer Stoffe auf Ni-Carbonyl

in wässriger oder alkoholischer Lösung keine Reaktion statt. Selbst mit Hydrazin tritt keine Carbonatbildung ein. Die Reaktionsfähigkeit des koordinativ gebundenen CO kommt hierbei lediglich in einer enormen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, der CO und Ni spontan oxydiert, zum Ausdruck. Der prinzipielle Unterschied im chemischen Verhalten von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ist sehr charakteristisch: gegenüber der grossen Wandlungsfähigkeit der Eisencarbonyle verhält sich das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ungleich starrer, indem es sich entweder als indifferent erweist oder andererseits unter Bildung von  $\text{Ni}(\text{II})$ -Salz und quantitativer Abspaltung des CO zersetzt wird.

### III. 2.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dampf wird durch sichtbares oder ultraviolettes Licht bis  $3010 \text{ \AA}$  abwärts nicht zersetzt<sup>95)</sup>. In Lösungen wird bereits durch Licht der Wellenlänge  $3666 \text{ \AA}$  Zersetzung unter Bildung von CO hervorgerufen.

Die Quantenausbeute CO/Lichtquant beträgt in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 3666 \text{ \AA}$  2,2, in Hexanlösung 0,22, in n-Cyclohexan 0,3; bei  $2700 - 2400 \text{ \AA}$  ist sie in Hexan zu 0,5 gemessen worden.<sup>96)</sup>

Es ist auch eine Polymerisation durch aktive Strahlen beobachtet worden.<sup>97)</sup>

### III. 3.

Bereits MOND<sup>98)</sup> beobachtete den Zerfall des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei höheren Temperaturen. Er wurde später in zahlreichen Fällen festgestellt und diente zur Darstellung von reinstem Nickel<sup>99)</sup> und kolloidem Nickel<sup>100)</sup>, sowie zur Erzeugung von Ni-Spiegeln<sup>101)</sup>.

Die einzelnen Forscher geben die Temperaturen, bei denen ein beginnender Zerfall des Carbonyls zu beobachten ist, verschieden an: JONES<sup>102)</sup> stellte bereits bei  $35^\circ\text{C}$  eine geringe Abweichung der Dampfdichte fest, MOND<sup>103)</sup> beobachtete eine schwache Zersetzung von flüssigem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei  $36^\circ\text{C}$ .



MITTASCH<sup>104</sup>) gibt an, dass eine Dissoziation von gasf.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  von  $40^\circ\text{C}$  ab bemerkbar wird.

Reproduzierbare Werte<sup>konnten</sup> im allgemeinen nicht erhalten werden, da die Zersetzungstendenz abhängig ist von der Art bestimmter Nickeloberflächen, die sich im Reaktionsraum befinden, von der Wandung des Reaktionsgefäßes und anderen Einflüssen.

Quantitative Untersuchungen des Reaktionsmechanismus des Systems  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$ , die insbesondere von MITTASCH<sup>105</sup>) mit grosser Sorgfalt durchgeführt wurden und die zum Studium der Metall-Carbonylbildung besonders wichtig sind, führten weitgehend zur Aufklärung der Zersetzungs- und Bildungsbedingungen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit desselben in Abhängigkeit von den verschiedensten Einflüssen, wie Druck, Temperatur u.s.w.

Im folgenden sei über diese Untersuchungen kurz berichtet.

#### IV. 1.

Die Untersuchung der Reaktions- und Gleichgewichtsverhältnisse der Ni-Carbonylbildung, die MITTASCH<sup>106</sup>), GARRAT<sup>107</sup>), THOMPSON, BAWN<sup>108</sup>) u.a. in dem heterogenen System  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$  durchführten, hatte in erster Linie zum Ziel:

- 1.) Aufklärung der temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtsbedingungen, sowie deren Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Bodenkörpers (Art des Nickel-Metalls).

-/-

2.) Messungen der Geschwindigkeit der hin- und rückläufigen Reaktion (Bildung und Zerfall des Carbonyls) und deren Abhängigkeit von Temperatur, Druck und katalytischen Einflüssen.

IV. 1a.

Die Messungen der temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichte des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , die von verschiedenen Forschern durchgeführt wurden, beschränken sich im allgemeinen auf das Temperaturintervall zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+130^\circ\text{C}$  und das Druckintervall von ca. 50 mm Hg bis etwa 2 Atm. Fast alle anderen, in der Literatur oder in unveröffentlichten Berichten angegebenen Werte von Gleichgewichten (K-Werte) sind extrapoliert.†)

Es soll im folgenden hauptsächlich über die exakten Messungen von MITTASCH kurz berichtet werden.

Bereits (CND<sup>109</sup>) konnte eindeutig nachweisen, dass es sich bei der Reaktion  $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$  um einen reversiblen Vorgang handelt; sowohl von der Zersetzungs- als auch von der Bildungsseite kommt man unter Einhalten eines bestimmten Druckes, einer bestimmten Temperatur und bei Verwendung des gleichen Bodenkörpers stets zur gleichen Gleichgewichtskonzentration an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bzw. CO.

Es liegt also ein heterogenes Gleichgewicht zwischen Ni-Metall, CO und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  gasf. mit 2 Bestandteilen und 2 Phasen vor, d.h., es bleiben 2 Freiheiten, Druck und Temperatur. -/-

†) Ausgenommen sind die von Herrn Dr. STAEGGER in Oppau ausgeführten Messungen.

Der Einfluss von Druck und Temperatur ist leicht vorauszusagen.+) Mit steigender Temperatur muss die Bildung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  abnehmen, da die Verbindungswärme des Carbonyls etwa + 52 Cal/Mol beträgt; mit steigendem Druck aber muss die Bildung zunehmen, da sie unter starker Druckverminderung vor sich geht.++)

Zur Methodik der Messungen von MITTASCH sei kurz folgendes zum besseren Verständnis der Tabellen und Kurven erwähnt:

Die Konzentrationen werden, da es sich um Untersuchungen in der Gasphase handelt, durch die Drucke wiedergegeben.

Anfangskonzentrationen an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , wenn man bei den Gleichgewichtsmessungen von diesem ausgeht, sind:  $a = \frac{P_t}{1+\alpha t}$  ( $P_t$  = Druck an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei  $t^\circ \text{C}$  zu Beginn der Reaktion), dann ist die während des Versuchs gemessene jeweilige Konzentration an unzersetztem Carbonyl:  $a - x = \frac{4 P_t - p}{3(1+\alpha t)}$

x = Konzentration an CO  
p = Gesamtdruck (gemessen).

Die Anfangskonzentration a ist gleich der Gesamtkonzentration in einem jeweiligen, gemessenen Zersetzungsstadium; wenn unter letzterer die Konzentration an  $\text{Ni}(\text{CO})_4 + 1 \text{ CO}$  verstanden wird, d.h., a ist der Druck, den das Gas bei  $0^\circ$  ausüben würde, wenn es nur als  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  vorhanden wäre (Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze).

Geht man von der Zersetzungsseite aus, so gelten obige Gleichungen auch, wenn der Anfangsdruck von CO mit  $4 P$  eingesetzt wird. Bei den Gleichgewichtsmessungen braucht man also nur den Gesamtgasdruck eines bestimmten Gleichgewichtszustandes abzulesen, um die Konzentration von CO und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  errechnen zu können.

Im Gleichgewichtszustand ist nach dem M.W.G.:

$$\frac{C_{\text{Ni}} \cdot C_{\text{CO}}^4}{C_{\text{Ni}(\text{CO})_4}} = \frac{C_{\text{Ni}} \cdot x_0^4}{a - x_0} = K'$$

$x_0$  = Konzentration an CO im Gleichgewichtszustand.

+) Es sei zunächst nur von der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion gesprochen, d.h., es müssen bei den diese Abhängigkeit aufklärenden Messungen stets die gleichen Bodenkörper (Ni-Metall) verwendet werden und Fremdstoffe (Hg, Luft usw.) vermieden werden.

++) vergl.  $K = \frac{C_{\text{CO}}^4}{C_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}$ , also Abhängigkeit der hinläufigen Reaktion mit der 4. Potenz des Druckes!

Da die Konzentration des Ni im Gasraum immer konstant bleibt, ist:

$$\frac{X_o^4}{a - X_o} = K \cdot C_{Ni} = K, \quad \text{oder, nach Einsetzen der oben festgelegten Konzentrationsbezeichnungen:}$$

$$K = \frac{p_o - P}{27 (1 + \alpha t)^3 (4P - p_o)} \quad p_o = \text{abgelesener Gesamtdruck im Gleichgewicht.}$$

Die Gleichgewichtszustände sind sowohl von der Zersetzung- als auch von der Bildungsseite des Carbonyls gut realisierbar, d.h., die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen bei gleichen Temperaturen und Drucken stimmen im allgemeinen gut überein, (bei gleichem Bodenkörper!).

Tabelle 1 und Figur 2 zeigen die starke Verschiebung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. +)

Tabelle 1.  
Gleichgewichtskonstanten K.  
(aus MITTASCH, Z. phys. Ch. 40 (1902) 129).

Temp. a °C	20°	30°	50°	70°	92°	110°
33,0			2,6.10 <sup>4</sup>			
63,2			2,2 "	3,1.10 <sup>5</sup>		
121,5			2,1 "	3,1 "		
168,2	290	1,5.10 <sup>3</sup>	2,5 "	3,2 "	4,6.10 <sup>5</sup>	
182,6			2,3 "	3,1 "	4,4 "	
249,3			2,2 "	2,6 "	4,0 "	
309,4		1,5.10 <sup>3</sup>	2,5 "	3,2 "	4,1 "	4,8.10 <sup>7</sup>

Aus den Messungen geht eindeutig hervor, dass die Abhängigkeit des Gleichgewichtes vom Druck den theoretisch hohen Betrag (vgl.  $K = \frac{X_o^4}{a - X_o}$ ) besitzt. -/-

+ ) Bei diesen Messungen war "Ni-Blech und -Pulver" der Bodenkörper!

Figur 3 stellt noch einmal graphisch die Abhängigkeit der Zersetzung des Carbonyls vom Druck für verschiedene Temperaturen dar. +) Für die Konzentration an  $\text{Ni}(\text{CO})_4 = 0$  konvergieren die Isothermen nach 100 %iger Zersetzung, für hohe Temperaturen nähern sie sich der Abszisse, also der 100%igen Bildung des Carbonyls.

Eine Ergänzung haben die Messungen von MITTASCH u.a. durch einige Versuche erfahren, die 1937 von Herrn Dr. STAEGER<sup>110)</sup> in Oppau durchgeführt wurden. Da MITTASCH sich bei seinen Untersuchungen auf Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ\text{C}$  und Drucke  $p$  unterhalb 1 Atm. beschränkt hat, und da es andererseits für die technische Fabrikation des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wichtig war, die Gleichgewichtsverhältnisse auch bei hohen Drucken und Temperaturen annähernd zu kennen, wurden in Oppau einige wenige Messungen bei ca.  $300^\circ\text{C}$  und etwa 200 Atm. durchgeführt.

Mit Hilfe der Van't Hoff'schen Isochore  $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{R \cdot T^2}$  wurden zunächst die Messungen von MITTASCH in das Gebiet hoher Temperaturen extrapoliert. Figur 4 zeigt die Abhängigkeit von  $K$  mit der Temperatur bis zu etwa  $350^\circ\text{C}$ , und zwar für verschiedene Bodenkörper<sup>++)</sup>. Da Kurve II von MITTASCH am besten festgelegt worden ist (Bodenkurve "Ni-Pulver und -Blach"), wurden die Werte dieser Kurve zum besseren direkten Vergleich mit den aus den technischen Messungen erhaltenen Daten mit einem bestimmten Faktor  $\frac{4^4}{735,5^3}$  multipliziert und diese Werte in Figur 5 dargestellt.<sup>+++)</sup>

- + ) Die extremen Werte sind extrapoliert.
- ++) Die starke Abhängigkeit der  $K$ -Werte von der Art des Bodenkörpers wird näher in Teil IV.1b besprochen.
- +++ ) Hierdurch wird also erreicht, dass die Partialdrucke von  $\text{CO}$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , bezogen auf  $0^\circ\text{C}$ , direkt in techn. Atm. ausgedrückt sind; Kurve 2 bringt eine weitere Vereinfachung, da sie die bei  $t^\circ\text{C}$  gemessenen technischen Drucke mit den Werten von MITTASCH zu vergleichen gestattet, geht also aus Kurve 1 durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{(273 + t^\circ\text{C})^3}{273^3}$  hervor.

Als Bodenkörper wurde "Mondmatte" verwendet. Von der Bildungsseite her wurden die Punkte  $P_1$  und  $P_2$  gemessen, von der Zersetzungsseite der Wert  $P_4$ . Der Wert  $P_3$  resultiert aus Betriebsdaten der Nickelfabrik während der Produktion.

Die Übereinstimmung der von Herrn Dr. STAEGER gemessenen Werte mit denen von MITTASCH bestimmten ist befriedigend, da man berücksichtigen muss, dass die Schwankungen der K-Werte der verschiedenen, von MITTASCH untersuchten Systeme mit verschiedenen Ni-Bodenkörpern von ähnlicher Grössenordnung sind wie die Differenzen der von MITTASCH und Herrn Dr. STAEGER gefundenen Grössen von K. Da weiterhin anzunehmen ist, dass die lineare Extrapolation der  $(\lg p / 1/T)$ -Kurve wenigstens bis zu Temperaturen von etwa 200°C erlaubt ist, ist es nunmehr möglich, ein vollständiges Bild der Abhängigkeit der Carbonylbildung auch für das Gebiet hoher Temperaturen und Drucke zu geben.

Figur 6 zeigt graphisch die aus der Beziehung  $K = \frac{x_0^4}{a - x_0}$

errechneten Abhängigkeit der 3 Grössen K (Gleichgewichtskonstante),  $x_0$  (CO-Partialdruck) und a ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck).

Da den verschiedenen Gleichgewichtskonstanten K bestimmte Temperaturen zuzuordnen sind, (bei gleichem Bodenkörper!), wurden in Figur 6 neben den K-Werten auch die ihnen zugehörigen Temperaturen eingetragen.<sup>+) Die Kurvenschar der Figur 6 zeigt also ein vollkommenes Gleichgewichtsbild der Reaktion  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$  für ein relativ grosses Temperatur-Druck-Intervall.</sup>

Aus den dargestellten Kurven lassen sich also ablesen:

- 1.) Die im Gleichgewichtszustand im Gas vorhandene Menge an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , CO und der Gesamtdruck in Atm. für jeden beliebigen Druck und jede beliebige Temperatur.

<sup>+) Die Beziehung zwischen K und t kann auch aus Figur 4 abgelesen werden.</sup>

- 2.) Änderung der Gaszusammensetzung mit der Änderung von Druck und Temperatur.
- 3.) Die Gleichgewichtskonstanten  $K$ , wenn Gesamtdruck  $a$  bekannt ist.

Bei der Betrachtung der Kurvenschar sind vor allem folgende Nachteile derselben zu beachten:

- 1.) Die in der Figur 6 dargestellten Berechnungen gelten, wie schon erwähnt, nur für das System mit dem Bodenkörper "Ni-Pulver und -Blech", bei anderen Systemen sind abweichende Werte zu erwarten.
- 2.) Die Carbonylkonzentrationen, die höheren Temperaturen als etwa  $250^\circ$  und Drucken über etwa 100 Atm. zuzuordnen sind, müssen naturgemäß mit wachsenden Fehlern behaftet sein.
- 3.) Es ist ein Temperaturgebiet vorhanden, wo von einem bestimmten Druck ab die Sättigungskonzentration an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  kleiner bleibt als der geforderte Druck an Carbonyl. Dieses Konzentrationsgebiet, in dem sich also solange  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bilden muss, bis aller Bodenkörper aufgebraucht ist, ist in Figur 6 nicht eingezeichnet. Um das Kurvenbild also zu vervollständigen, müssten die den bestimmten Temperaturen zugehörigen Sättigungsdrücke von Carbonyl eingezeichnet und diese Punkte bis zum kritischen Druck des Carbonyls verbunden werden. Das Gebiet unterhalb dieser neuen Kurve würde die "stabilen", oberhalb derselben die "labilen" Gleichgewichtszustände erfassen.

#### IV. 1b.

MITTACCI und andere Forscher haben neben den temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtsbedingungen auch die bereits erwähnte Abhängigkeit derselben von der Beschaffenheit des Ni und anderen katalytisch wirkenden Fremdstoffen untersucht.

Tabelle 2 und Figur 7 z.B. zeigen die Verschiedenheit der Partialdrucke an  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und CO bei ungleicher Beschaffenheit des verwendeten Nickels.

Ferner zu erklären sind die Abweichungen der Konstanten  $K$  dadurch, dass diese berechnet werden nach:

$$K = K' \cdot \frac{C_{\text{CO}}^4}{C_{\text{Ni}(\text{CO})_4} \cdot a - x_0^4}, \text{ d.h., die aktive Masse des Ni wird als konstant voraus-$$

gesetzt.

--

Tabelle 2.

Gleichgewichtskonstanten  $\lg K = \lg \frac{x_c^4}{a - x_c}$

(aus MITTASCH, Z. phys. Ch. 40 (1902), 46 / 47).

$^{\circ}\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	90	110
$\lg K =$	$341 \cdot 10^{-5}$	$330 \cdot 10^{-5}$	$319 \cdot 10^{-5}$	$309 \cdot 10^{-5}$	$301 \cdot 10^{-5}$	$291 \cdot 10^{-5}$	$283 \cdot 10^{-5}$	$275 \cdot 10^{-5}$	$261 \cdot 10^{-5}$
Bodenkörper: angeätztes Blech	6,597								
$\lg K =$	Bodenkörper: elektrolytisches Blech + Hg								
	4,748		5,291	5,829	6,324	6,812	7,255	7,745	
$\lg K =$	Bodenkörper: vernickeltes Blech								
	6,401								
$\lg K =$	Bodenkörper: angeätztes, vernickeltes Blech								
	6,198								
$\lg K =$	Bodenkörper: Ni aus $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{Hg}$								
		3,920		4,970		5,958	6,443	6,859	7,678
$\lg K =$	Bodenkörper: Pulver und Blech; dieser Bodenkörper ist am genauesten gemessen.								
	2,467	3,177		4,374		5,484		6,631	
$\lg K =$	Bodenkörper: Feines Pulver und Blech								
	5,092								
$\lg K =$	Bodenkörper: Feines Pulver und Blech								
	3,917								
$\lg K =$	4,992								



Wahrscheinlich liegt das Ni bei den verschiedenen, zur Verwendung gelangten Bodenkörpern in allotropen Formen mit verschiedenem Energieinhalt vor. Es lässt sich aus den bisher angestellten Versuchen jedenfalls in groben Umrissen ersehen, dass gröberes Pulver, das im Vergleich etwa zu feinem Pulver eine geringere Oberflächenenergie besitzt, zu höheren Zersetzungswerten führt. Eine quantitative Beziehung zwischen freier Energie und chemischer Wirksamkeit ist hier jedoch nicht möglich.

Aus den bisherigen Versuchen ist weiterhin zu schliessen, dass höchstwahrscheinlich sowohl die Carbonylbildungsreaktion als auch die Zersetzungsreaktion weitgehend eine Grenzflächenreaktion sein muss, die sich an der Grenze feste-gasförmige Phase abspielt, wobei also die gebildete Menge an  $\text{Ni(CO)}_4$  proportional der Grösse der Oberflächenenergiestreckung, d.h., der "wirksamen Grenzfläche" der festen und gasförmigen Phase sein muss. +)

#### IV. 2.

Für das Studium des Reaktionsmechanismus sind die kinetischen Untersuchungen von besonderem Interesse.

Dass die Vereinigung von CO und Ni zu  $\text{Ni(CO)}_4$  eine pentamolekulare Reaktion ist, dürfte kinetisch betrachtet ausgeschlossen sein. Um die Bildungsreaktion aufzuklären, hat u.a. MITTASCH Versuche bei tiefen Temperaturen durchgeführt, bei denen die Zersetzungsreaktion praktisch zu vernachlässigen ist. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Änderung der CO-Konzentration in der Zeiteinheit proportional dem Quadrat dieser Konzentration ist, d.h.:

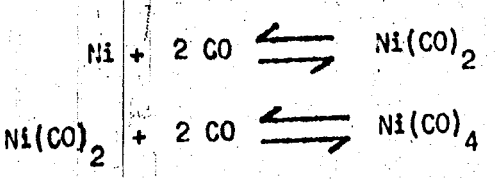
Die "wirksame Grenzfläche" braucht nicht lediglich Ni-Metall zu sein. --/

$\frac{d x}{d t} = -k \cdot x^2$ , oder, der Ausdruck integriert:

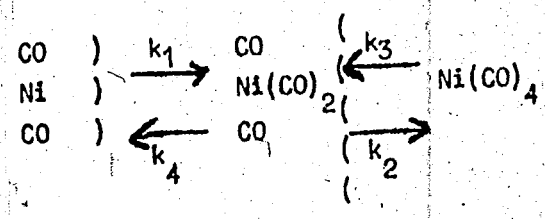
$$k = \frac{1}{t} \frac{a - x}{a \cdot x} = \frac{1}{t} \frac{4 \cdot P - p}{a (p - P)}$$

Figur 8 zeigt die Bildungsgeschwindigkeit aus 2 Versuchen bei 2,5°C und 3°C und verschiedenen Anfangsdrücken an CO.

Das Auftreten der 2. Potenz/der Geschwindigkeitsgleichung lässt den Bildungs- und Zersetzungs- vorgang an Carbonyl etwa wie folgt darstellen:



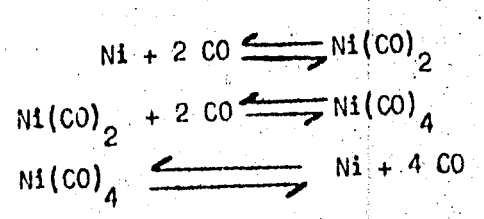
oder auch:



Die Gesamtgeschwindigkeit würde also aus vier Einzelgeschwindigkeiten zusammengesetzt sein:

- $k_1$  für die Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  aus Ni und 2 CO
- $k_2$  " " " "  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  "  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  und 2 CO
- $k_3$  " " Zersetzung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  und 2 CO
- $k_4$  " " " "  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  " Ni und 2 CO.

Wenn man annimmt, dass nur die Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  stufenweise erfolgt, die Zersetzung jedoch unmittelbar, so wäre:



Dass die Carbonylbildung ein Vorgang 2. Ordnung ist, wird bestätigt durch die Prüfung der Überlegung, dass bei einem Vorgang, dessen Geschwindigkeit dem Quadrat einer veränderlichen Konzentration (hier CO) proportional ist, die zur Umsetzung gleicher Bruchteile (in diesem Fall CO) erforderlichen Zeiten sich umgekehrt proportional verhalten müssen wie die betr. Konzentrationen.

-/-

Es wird zu diesem Zweck die Gleichung:

$$n = 1 + \frac{\lg(t_1/t_2)}{\lg(C_2/C_1)} ; n = \text{Reaktionsordnung.}$$

n wird in verschiedenen Versuchen annähernd zu 2 gefunden (siehe auch Figur 9).

Die Zersetzungsreaktion wurde durch das Experiment als ein Vorgang 1. Ordnung gefunden; sie ist also monomolekular.

#### IV. 3.

Bei einem umkehrbaren Vorgang haben sowohl Zersetzungs- als auch Bildungsreaktion ihren besonderen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit, die umso mehr voneinander abweichen, je mehr sich das Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt, denn damit überhaupt eine Verschiebung des Gleichgewichts zustande kommt, müssen ja die beiden Temperaturkoeffizienten der hin- und rückläufigen Reaktion verschieden schnell anwachsen. +)

Im Falle der Carbonylbildung muss nach dem Experiment also der T.-K. der Zersetzungsreaktion ( $k'$ , siehe Fussnote) schneller anwachsen als der der Bildungsreaktion ( $k$ ).

MITASCH hat bei der Untersuchung der T.-K.++) obige Überlegung bestätigt gefunden. Figur 10 zeigt die Bildungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

-/-

+ ) Die Geschwindigkeit der Bildung des Carbonyls ist:

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x^4, \text{ die Zersetzungsgeschwindigkeit: } \frac{dx}{dt} = -k'(a-x);$$

für das Gleichgewicht gilt also:

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x) - k \cdot x^4 = 0; \quad \frac{k'}{k} = \frac{x_0^4}{a - x_0} = K$$

++) Diese Versuche können nur als halb quantitativ angesehen werden, da die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sehr schwierig ist.

Da die K-Werte mit zunehmender Ni(CO)<sub>4</sub>-Konzentration allmählich abnehmen, wurde auf die Zeit 0 extrapoliert und mit diesen K-Werten gerechnet. k für die Bildungsgeschwindigkeit wurde berechnet nach der Formel für die Reaktion 2. Ordnung; für die Zersetzungsgeschwindigkeit ist:

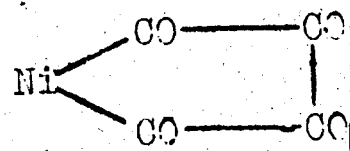
$$-\frac{d C_{Ni(CO)_4}}{dt} = k' \cdot C_{Ni(CO)_4}^2, \text{ also } k' = -\frac{d C}{C} \cdot \frac{1}{dt}, \text{ oder bei endlichen Differenzen}$$

$$\text{für Konzentration C und Zeit } t: k' = \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot \frac{1}{P} \quad (P = \text{Druck an CO}).$$

Für 10°C z.B. wurde der Temperatur-Koeffizient der Zersetzung zu 2,2, der der Bildung zu 1,5 gefunden. Aus dem relativ kleinen Betrag des T.-K. der Bildung erklärt es sich, dass die Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung nicht so stark von der Temperatur abhängt, wie etwa MITTASCH zuerst angenommen hatte.

V.

Bei der ersten Strukturformel des Ni-Carbonyls von MOND<sup>111)</sup> wurde das Ni als achtwertig angenommen. BERTHELOT<sup>112)</sup> fasste das Carbonyl als Analogie zum Kaliumsalz des Hexaoxybenzols auf. Die aus dieser Anschauung stammende Strukturformel



wurde auch von GLADSTONE<sup>113)</sup>, ARMSTRONG<sup>114)</sup> vertreten.

Sie ist als überholt anzusprechen.

Heute denkt man sich die vier CO-Gruppen in Nebenvalenzbindungen um das Zentralatom Ni gelagert. Ob die CO-Gruppen tetraedrisch oder in einem Quadrat um das Ni angeordnet sind, ist noch nicht entschieden. DADIEN<sup>115)</sup> folgert aus dem Ramanspektrum, dass Tetraederstruktur vorliegen müsse, BROCKWAY<sup>116)</sup> nimmt auf Grund von Elektronenbeugung ebenfalls an, dass diese Struktur beim Ni-Carbonyl ausgebildet ist. DUNCAN<sup>117)</sup> ist auf Grund seines gemessenen Ramanspektrums zu dem entgegengesetzten Schluss gelangt.

-/-

I.

- 1) L. MOND, LANGER, QUINCKE, J. chem. Soc. 57, (1890), 749;  
MOND, LANGER, Chem. Trades Journ. 6 (1890) 412;  
Ch. Zbl. 1890, II, 331.
- 2) J. DEWAR, H. O. JONES, Proc. Roy. Soc. 71 (1903) 427.
- 3) Siehe 6).
- 4) Siehe 2).
- 5) DEWAR, JONES, Proc. Roy. Soc. 76 (1905), 558
- 6) MOND, NASINI, ATTI R. Accad. Lincei Rend. (4), 7 (1891)  
411; Z. phys. Ch. 8, (1891) 150.
- 7) Siehe 1).
- 8) Siehe 1).
- 9) LAIRD, SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 266.
- 10) MITTASCH, Z.-S. phys. Ch. 46 (1903) 37.
- 11) MITTASCH, Z.-S. phys. Ch. 40 (1902) 1.
- 12) Siehe 6).
- 13) Siehe 2).
- 14) Siehe 2) und ANDERSON, J. chem. Soc. (1930) 1653.
- 15) Siehe 2).
- 16) Siehe 1).
- 17) DEWAR, Proc. Roy. Soc. A. 89 (1913) 158; DUNCAN-MURRAY,  
J. chem. Phys. 2 (1934) 636.
- 18) Siehe 2); P. WALDEN, Z. phys. Chem. 65 (1909) 257.
- 19) MITTASCH, Z. phys. Ch. 46 (1903) 37 und 40 (1902) 1.
- 20) Siehe 11).
- 21) Siehe 2).
- 22) ANDERSON, J. chem. Soc. (1930) 1653.
- 23) Siehe 6).
- 24) J. VERHAEGHE, Bull. Acad. Belge (5) 18 (1932) 532.
- 25) Siehe 6), SUTTON, J. chem. Soc. (1933) 652.
- 26) Siehe 6).
- 27) MOND, Monit. scient (4) 6, II (1892) 185.
- 28) THOMPSON, GARRAT, J. chem. Soc. (1934) 524.
- 29) Siehe 23); LIFSCHITZ, ROSENBOHM, Z. phys. Chem. 97 (1921) 1.
- 30) DADIEN, SCHNEIDER, Anz. Akad. Wiss. Wien 68 (1931) 191.
- 31) DUNCAN, MURRAY, J. chem. Phys. 2 (1934) 636.
- 32) ANDERSON, Nature 130 (1932) 1002.

-/-

- 33) APT, Über die elektr. und magn. Eigenschaften des Ni(CO)<sub>4</sub>,  
Zit.nach 11).
- 34) MOND, Chem.News, 64 (1891) 108; Siehe 33) und 10).
- 35) BROCKWAY, CROSS, J.chem.Phys.3 (1935) 828.
- 36) Siehe 34) (MOND); PERKIN, Chem.News 67 (1893) 155.  
WACHSMUTH, Wied. Ann. 44 (1891) 377; Siehe 24).
- 37) MOND, Chem.News 64 (1891) 108; OXLEY, Proc. Cambridge  
philos. Soc. 16 (1911) 102.
- 38) Siehe 34) (MOND).
- 39) BERTHELOT C.r. 112 (1891) 1343; Ann. Chim. Phys. (6) 26  
(1892) 559 Siehe 1); LENHER, LOOS, Journ. Amer. Chem. Soc. 22  
(1900) 114 Siehe 10); DEWAR, JONES, Proc. Roy. Soc. A 76,  
(1905) 558.
- 40) Siehe 1).
- 41) KRÜSS, SCHMIDT, Z. anorg. Ch. 2 (1892) 235, Siehe 11),  
LAIRD, Rec. trav. chim. Pays. bas 46 (1927) 177; DUIN, da-  
selbst S. 381; URASOWSKY, Shurn. Chim. Promysl. (1932)  
No. 5, 23; Ch. Zbl. (1932) I. 2733.
- 42) BLANCHARD, GILLILAND, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 1877.
- 43) JOB, REICH, C.r. 177 (1923) 1439.
- 44) Siehe 41) (URASOWSKY).
- 45) NORMANN, Chem. Umschau Fette, Öle 39 (1932) 126.
- 46) FISCHER, PETERS, Brennstoff-Chemie 12 (1931) 286.
- 47) Siehe MITTASCH.
- 48) FREY, Ber. 28 (1895) 2512.
- 49) MOND, Engl. Pat. 12 626 (1890); D.R.P. 57320;  
Ch. Zbl. (1892) I, 111.
- 50) Siehe Patente der I.G. Farben Zusammenstellung von Herrn  
Dr. HECHT.
- 51) Siehe 50).
- 52) MITTASCH, Z. phys. Ch. 46 (1903) 37.  
TRAUTZ, Z. anorg. Ch. 104 (1918) 169.
- 53) Siehe 52).
- 54) MANCHOT, GALL, Ber. 62 (1929) 678; Ber. 59 (1926) 1060.
- 55) Siehe 54).
- 56) Siehe 54).
- 57) MANCHOT, DAVIDSON, Ber. 62 (1929) 681.
- 58) BLANCHARD, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 16.
- 59) Siehe 50).
- 60) Siehe 50) und MANCHOT, GALL/577 144 (1929); Ch. Zbl. (1933)  
II, 923.

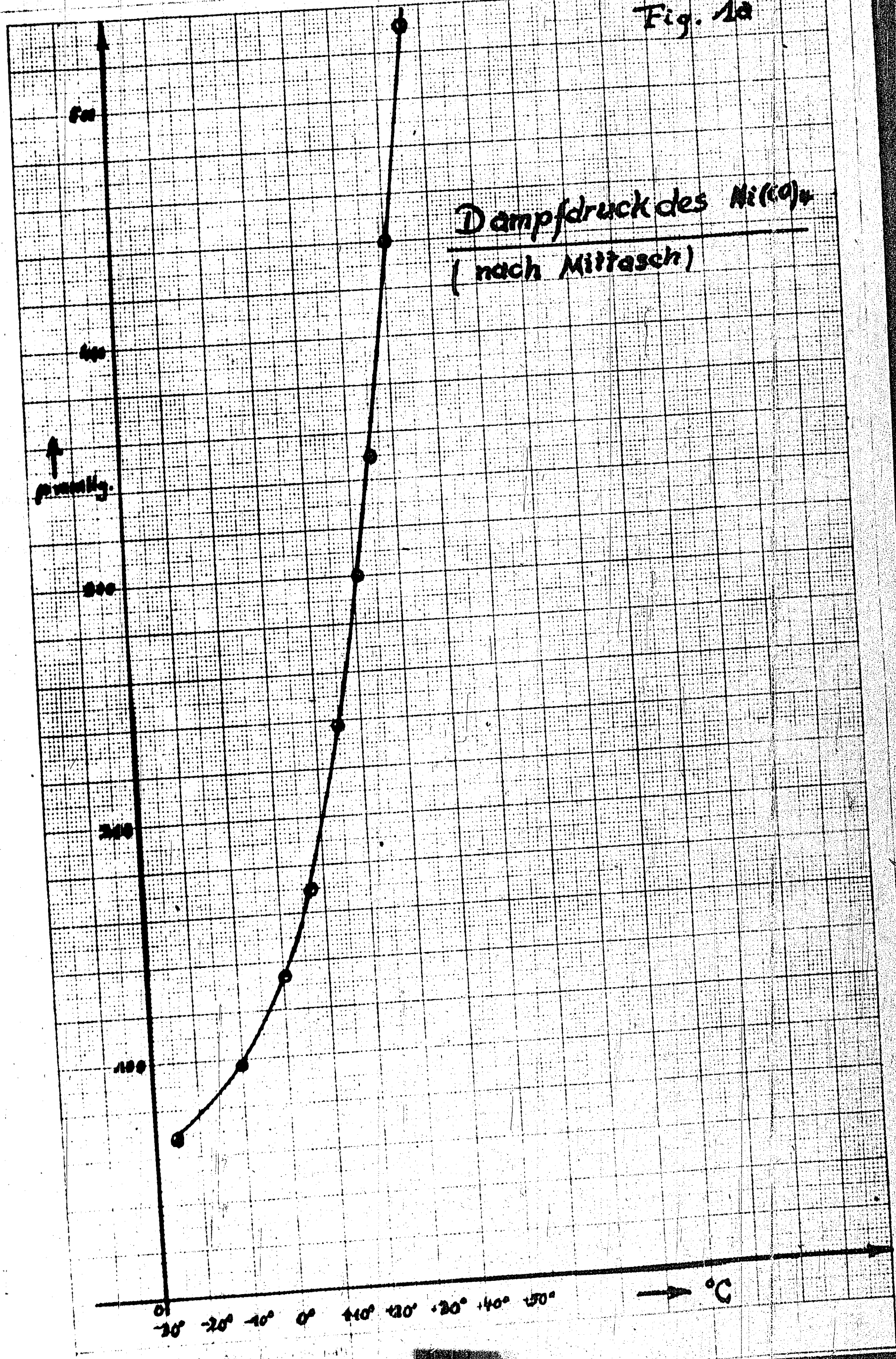
- 61) Siehe 2) BERTHELOT, C.r. 112 (1891) 1343.
- 62) Siehe 28).
- 63) MOND, Chem.News. 64 (1891) 108; BERTHELOT C.r. 113 (1891) 679; Ann.Chim.Phys. (6) 26 (1890) 570; THORNE, J.chem.Soc. 125 (1924) 1967; BLANCHARD, J.Am.chem.Soc. 48 (1926) 872.
- 64) Siehe 1) HIEBER, Z.anorg.Ch. 204 (1932) 174.
- 65) Siehe 1); BERTHELOT, C.r. 112 (1891) 1343; DEWAR, JONES Journ.chem. Soc. 85 (1904) 203.
- 66) Siehe 65); LAMPLOUGH, Proc.chem.Soc. 22 (1906) 280 und 24 (1908) 29.
- 67) MOND, Chem.News 64 (1891) 108; DEWAR, JONES, Journ.chem.Soc. 85 (1904), 203 und 97 (1910) 1226; BLANCHARD, J.Am.chem.Soc. 48 (1926) 872.
- 68) Siehe 67).
- 69) Siehe 10).
- 70) Siehe 1); BRILL, HAAG, Z.Elektrochem. 38 (1932) 211.
- 71) BERTHELOT, C.r. 112 (1891) 1343; Ann.Chim.Phys.(6), 26 (1892) 559. Siehe 65) (DEWAR, JONES); GRIEB, JONES, J.chem. Soc. (1932) 2543.
- 72) DEWAR, JONES, J.chem.Soc. 85 (1904) 203.
- 73) Siehe 72).
- 74) TASKER, JONES, J.chem.Soc. 95 (1909) 1904.
- 75) BERTHELOT, C.r. 112 (1891) 1343; MOND, WALLIS, J.chem.Soc. 121, (1922), 32.
- 76) HIEBER, Z.anorg.Ch. 204 (1932) 174.
- 77) Siehe 1); MOND, Chem.News. 64 (1891) 108; Siehe 65)(DEWAR).
- 78) Siehe 1) und 10).
- 79) Siehe 1).
- 80) Siehe 1).
- 81) HIEBER.
- 82) Siehe 74).
- 83) DEWAR, JONES, Proc.Roy.Soc. A. 83 (1910) 408.
- 84) SCHLENK, Ber.44 (1911) 1169.
- 85) REIHLEN, Lieb.ann. 472 (1929) 268.
- 86) GALLAS, ALONSO, Anal.Soc. Espan.Fis.Quim.27 (1929) 663.
- 87) DEWAR, JONES, J.chem.Soc. 97 (1910) 1226.
- 88) MANCHOT, GILL, Ber.62 (1929) 678.
- 89) JONES, Proc.chem.Soc. 20 (1904) 6; Chem.News.90(1904)144. GILLILAND, J.Am.chem.Soc. 48 (1926) 410.
- 90) Siehe 89) (JONES).
- 91) HIEBER, Ber.65 (1932) 1090.
- 92) Siehe 91).

- 93) URASOWSKY, Ukrain.chem.Journ.10, 44; Ch.Zbl.1936,I, 3475.
- 94) HIEBER, Z.anorg.Ch. 204 (1932) 174.
- 95) GARRAT, J.chem.Soc. (1934) 1817.
- 96) Siehe 95).
- 97) WINNET, Amer.Pat. 2 002 805 (1933); Chem.Zbl.(1936) I, 2169.
- 98) Siehe 1).
- 99) Siehe Patentliteratur, MITTASCH, Z.phys.Ch. 40 (1902) 1.
- 100) LESSING, Engl.Pat. 18998.
- 101) Siehe 1).
- 102) Siehe 2).
- 103) Siehe 6).
- 104) Siehe 11).
- 105) Siehe 11).
- 106) Siehe 11).
- 107) GARRAT, THOMPSON, J.chem.Soc. (1934) 1822.
- 108) BAWN, Trans.Parad.Soc. 31 (1935) 440.
- 109) Siehe 1).
- 110) Dr.STAEGER, Bericht vom 23.11.1937.
- 111) Siehe 6).
- 112) BERTHELOT, C.r. 112 (1891) 1343.
- 113) GLADSTONE, Chem.News, 67 (1893) 94; Phil.Mag.(5) 35 (1893), 204.
- 114) ARMSTRONG, Chem.News, 67 (1893) 153.
- 115) DADIEN, Anz.Akad.Wiss.Wien 68 (1931) 191.
- 116) BROCKWAY, CROSS, J.chem.Phys. 3 (1935) 828.
- 117) DUNCAN, J.chem.Phys. 2 (1934) 636.

Karl Merkel

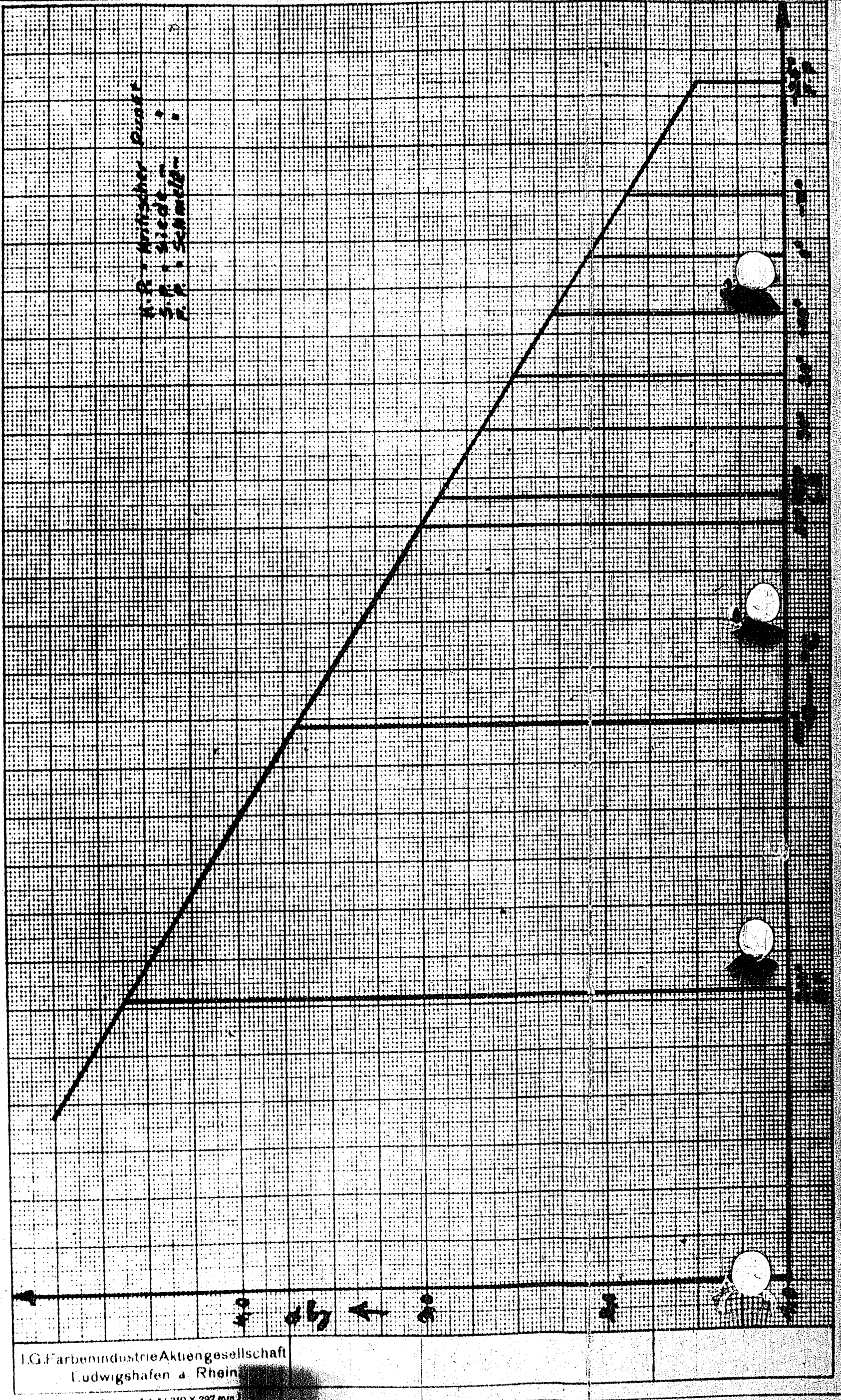


Fig. 1a



Dampfdrucke des Nitrofs  
(nach Mitsch.)

Fig. 16.



Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.  
 (Boatkörper: Ni-Blech und -Pulver) (nach Mittasch)

Fig. 2

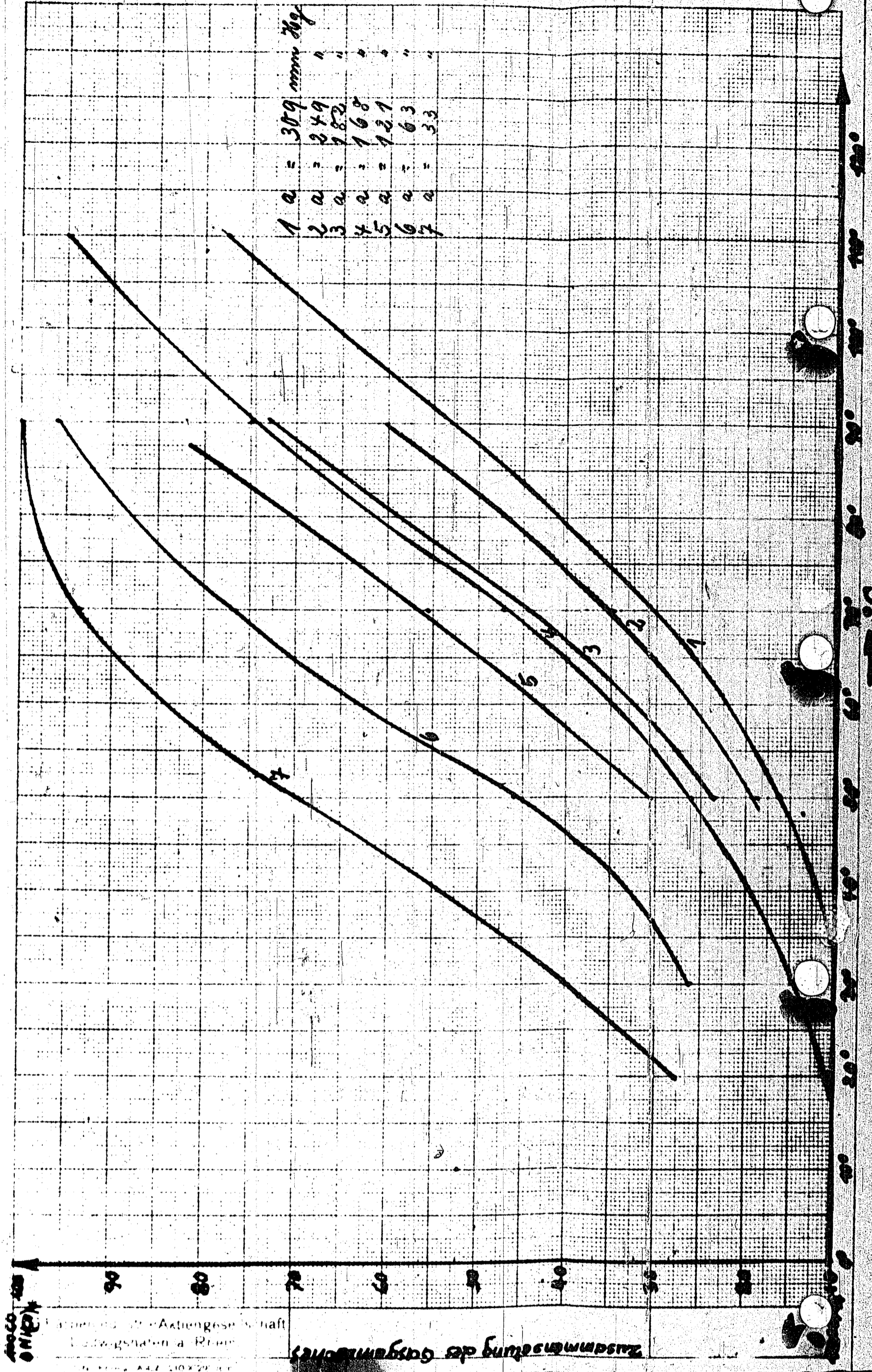
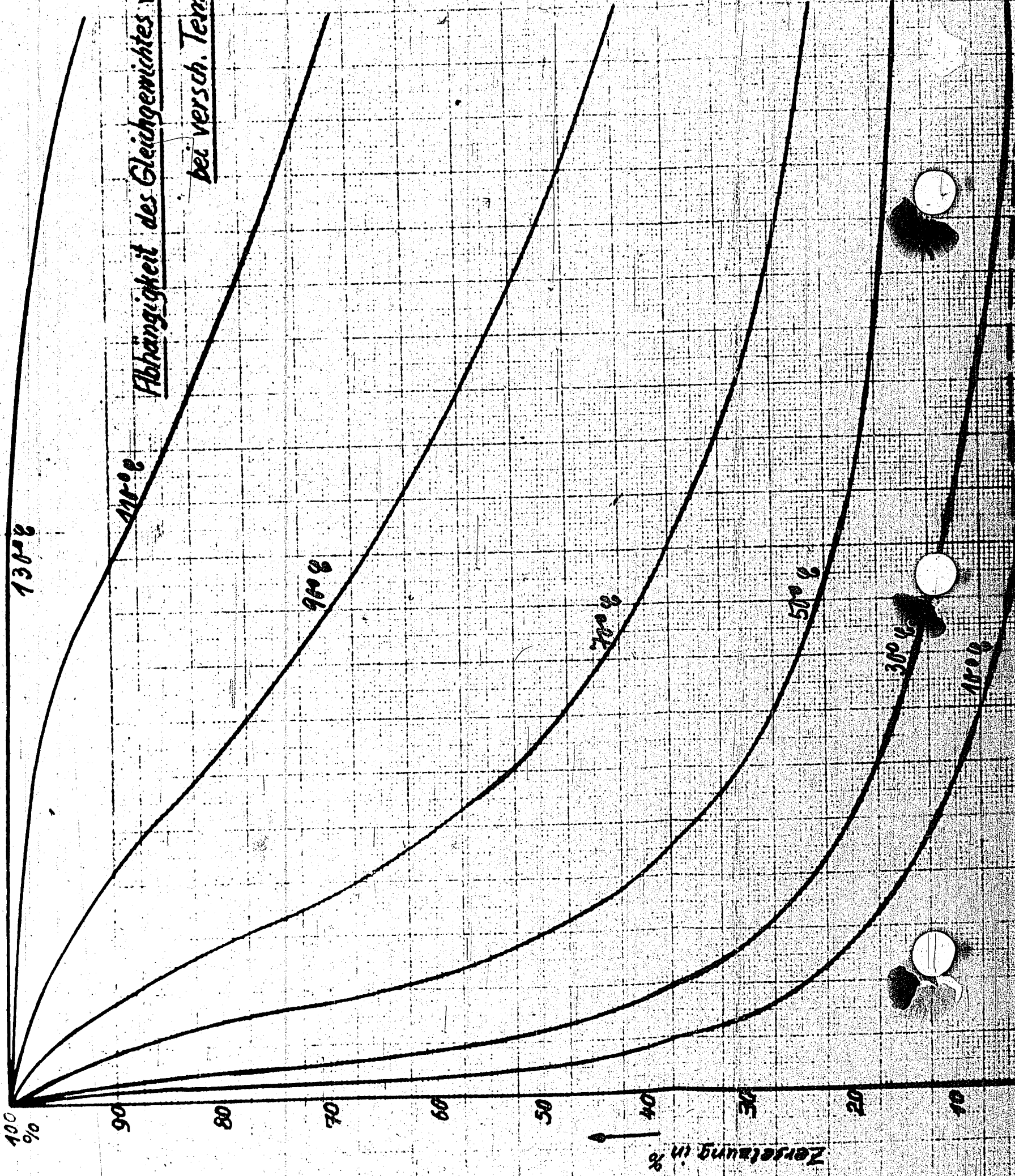


Fig 3

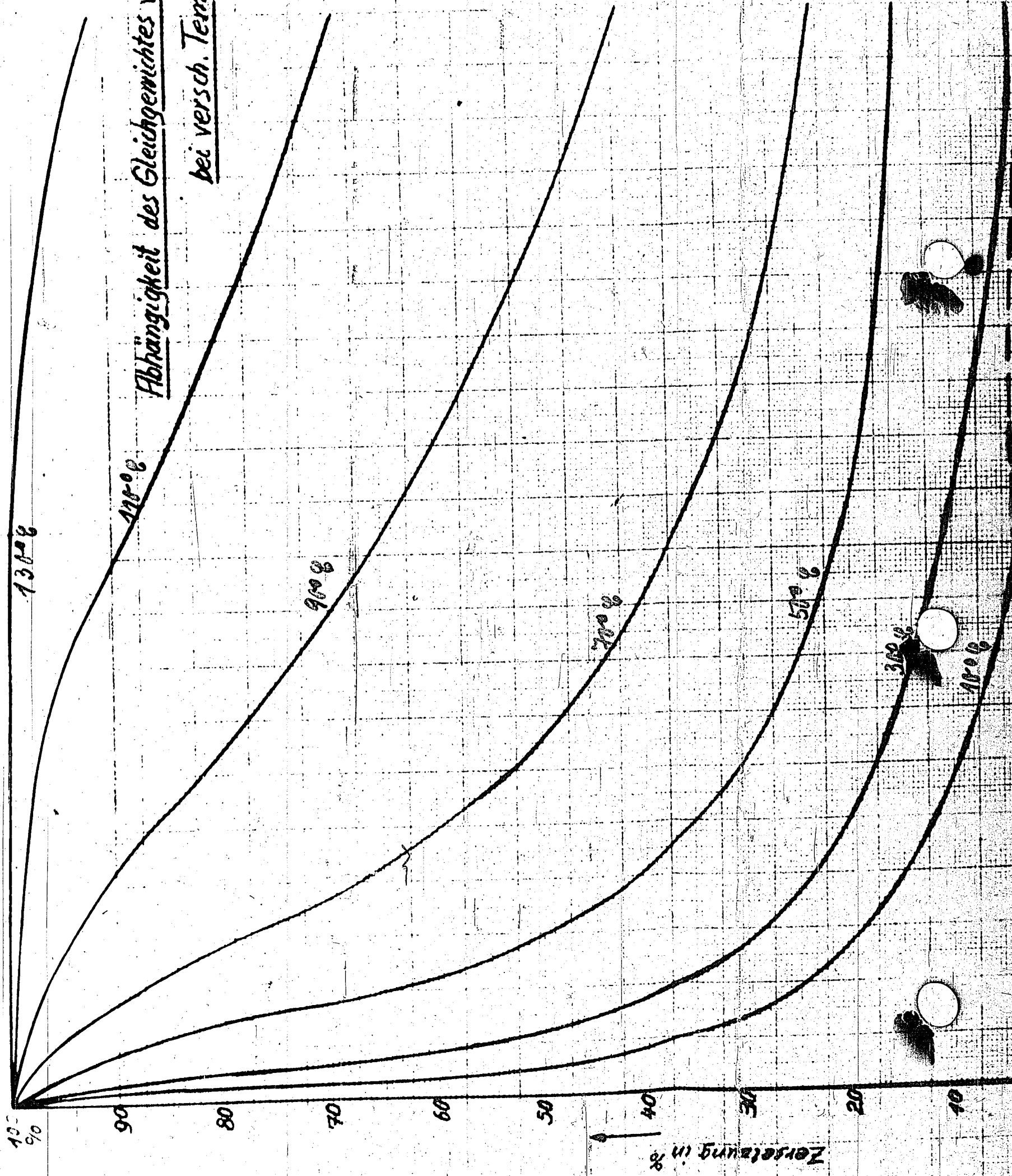
Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Konzentration bei versch. Temperaturen.



© General Electric Company  
New York, N. Y.

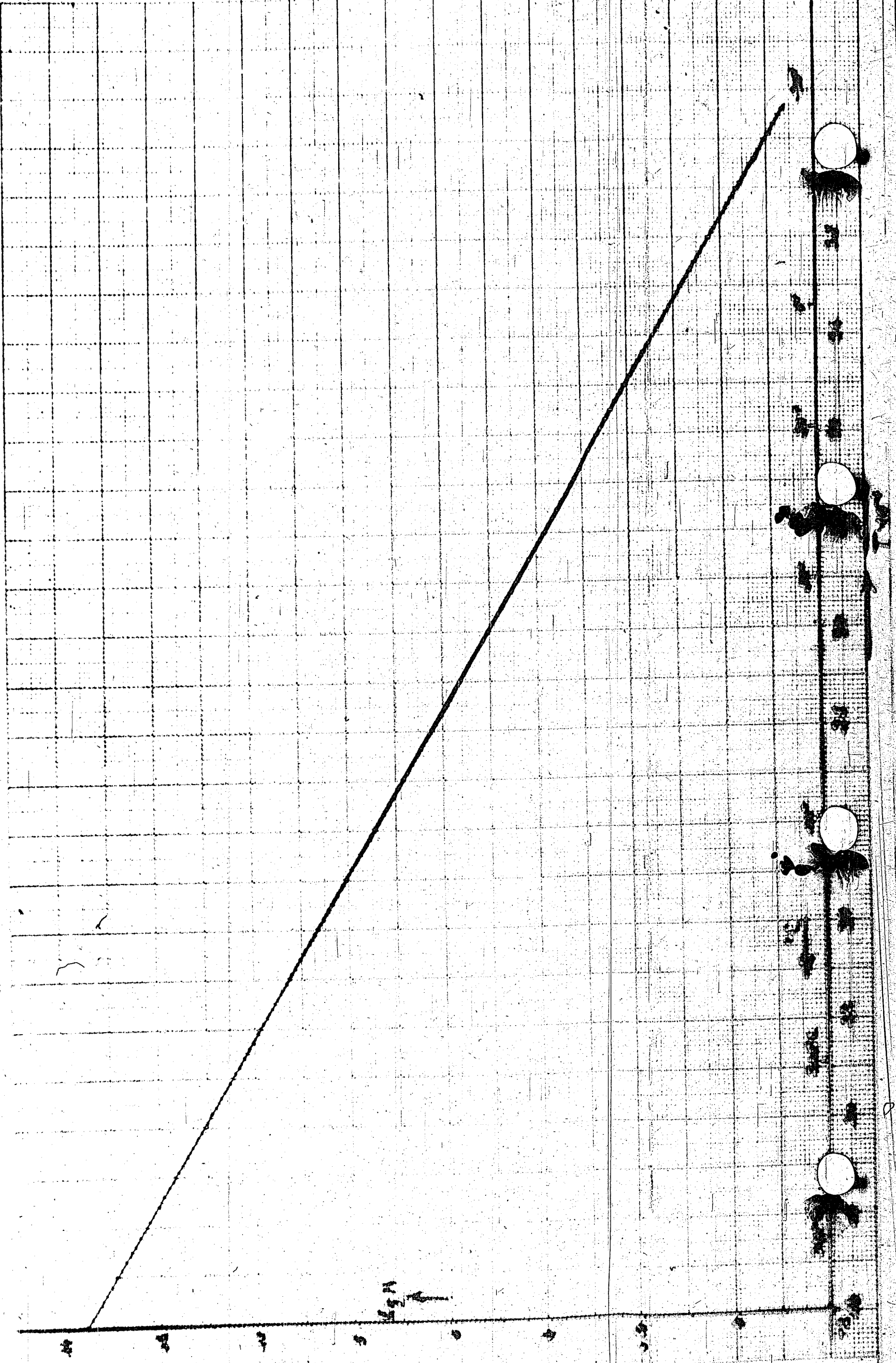
Fig 3

Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Konzentration  
bei versch. Temperaturen.



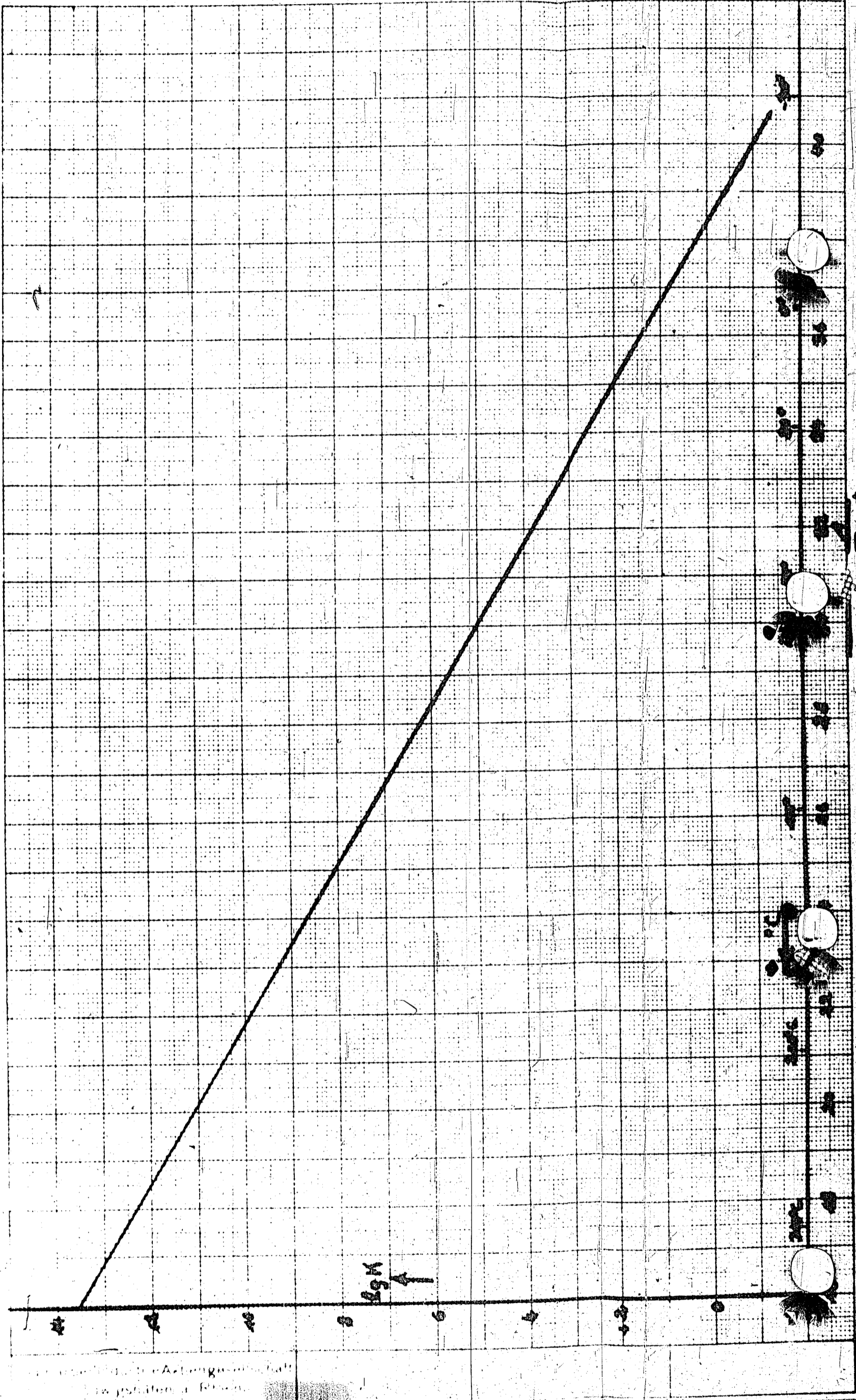
Gleichgewicht des Systems  $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4$  mit Ni-Pulver und -Blech als Bodenkörper.  
(nach A. H. E. Sch.)

Fig 4



Gleichgewicht des Systems  $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$  mit Ni-Pulver und-Blech als Bodenkörper.  
 (nach Matsch)

Fig 4



Gleichgewicht des Systems  $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$   
(nach Mittasch)

Fig 5

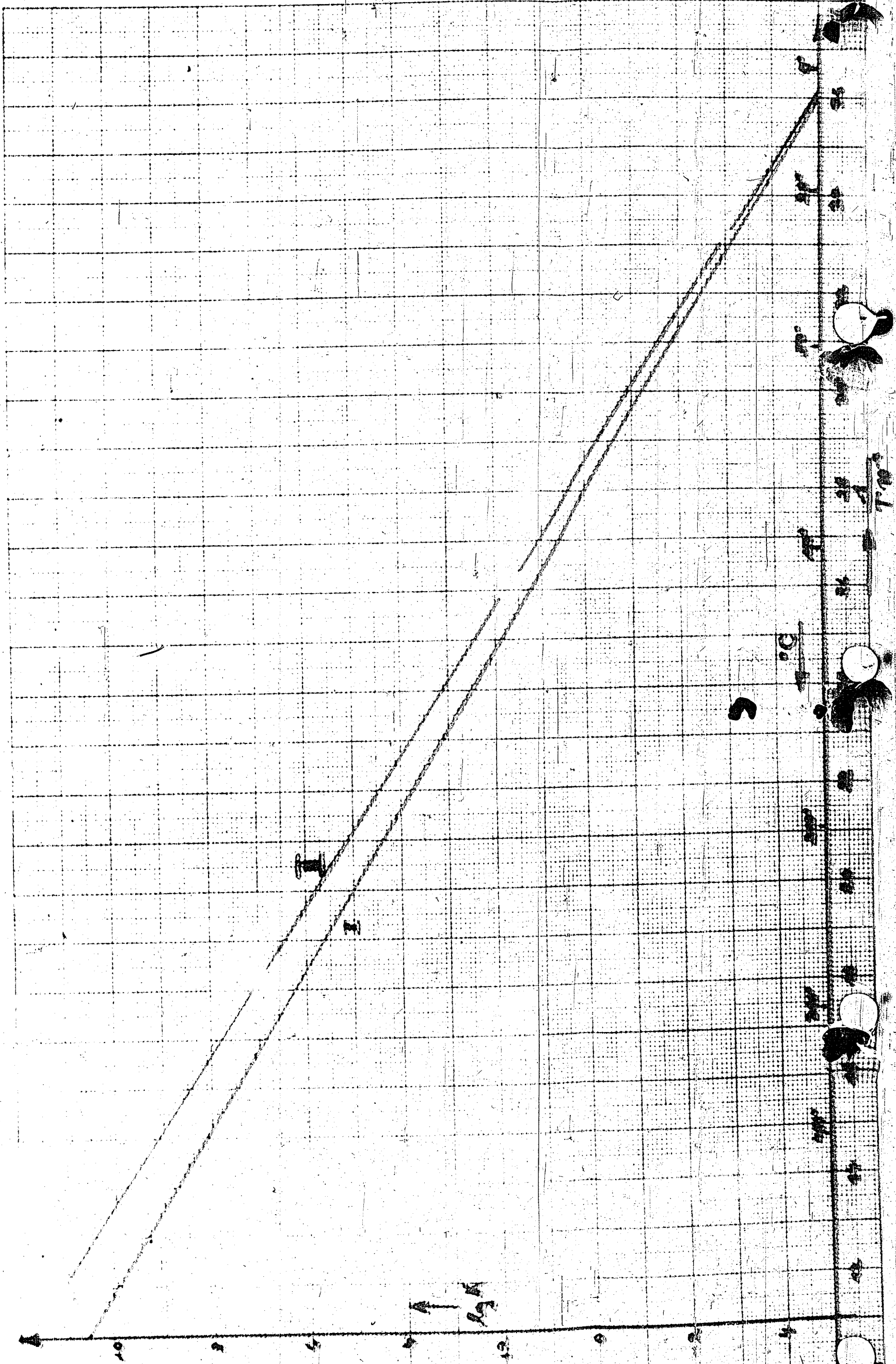
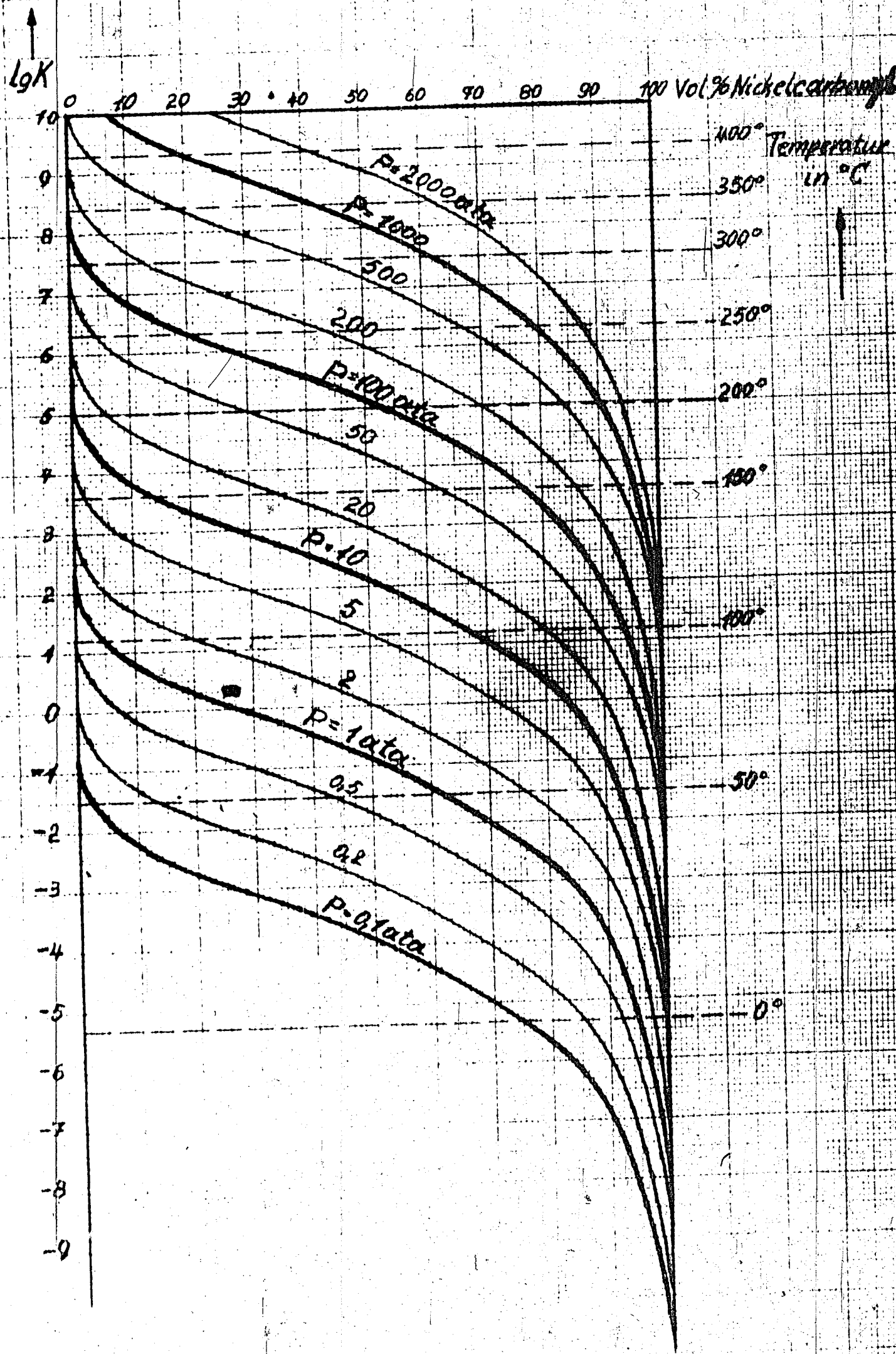




Fig. 6

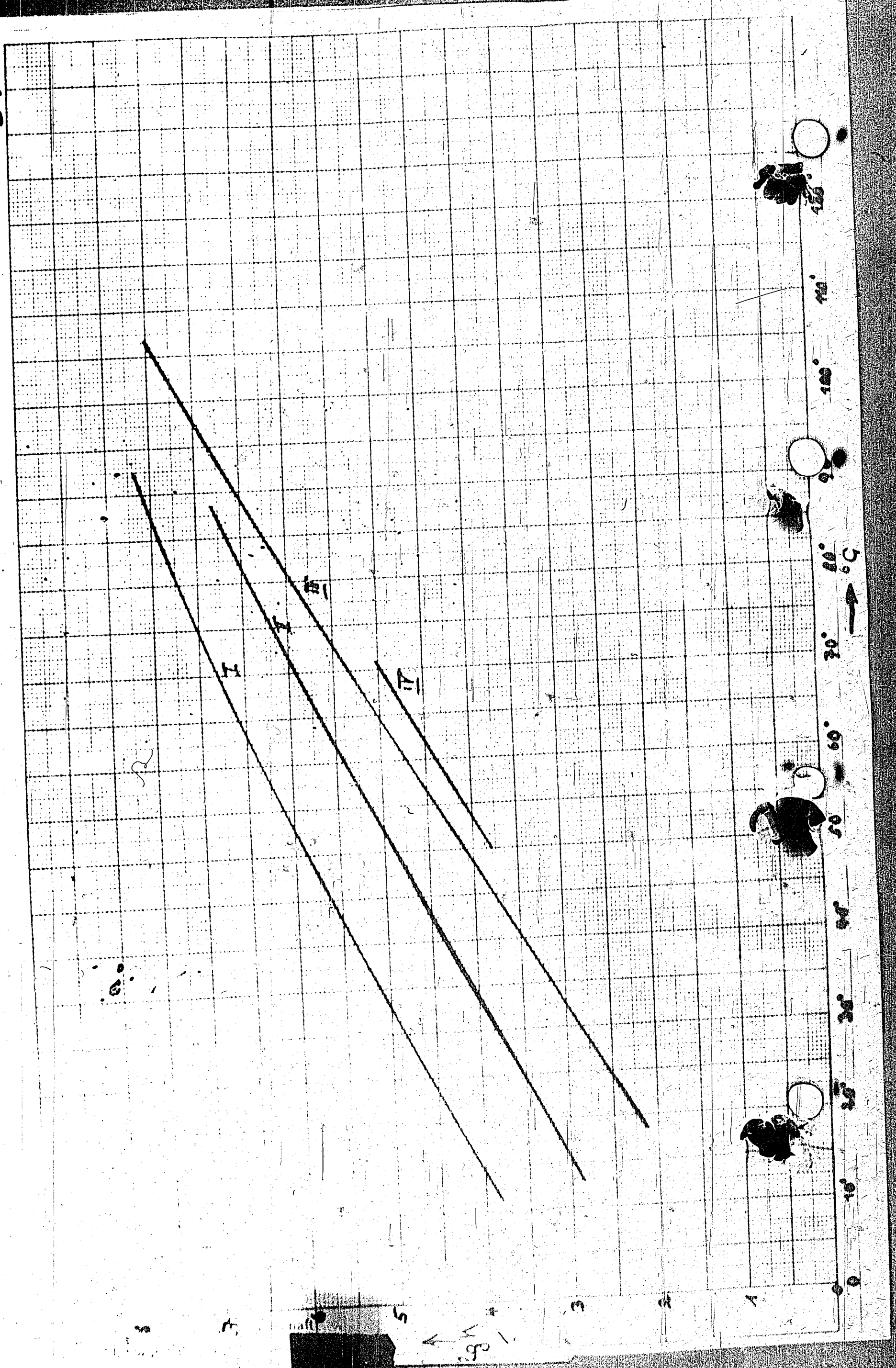
Nomogramm für das Gleichgewicht

$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$  über Nickelpulver als Bodenkörper  
Für Nickelmatte als Bodenkörper ist  $lgk$  um etwa 1,5 größer



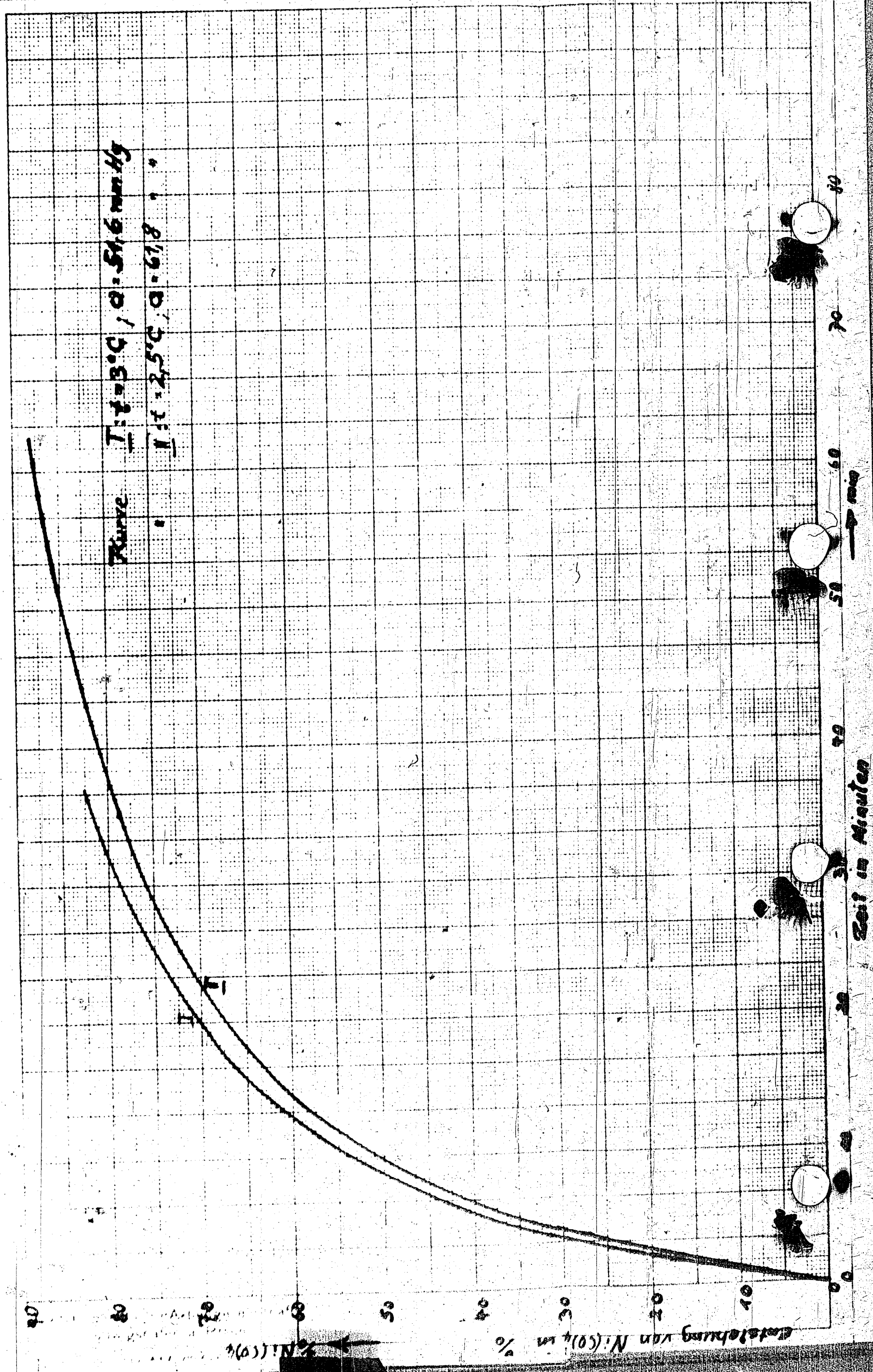
Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Bodenkörpern (I-IV)  
 (nach Mitsch)

Fig 7



Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei tiefen Temperaturen.  
 (nach Mittasch)

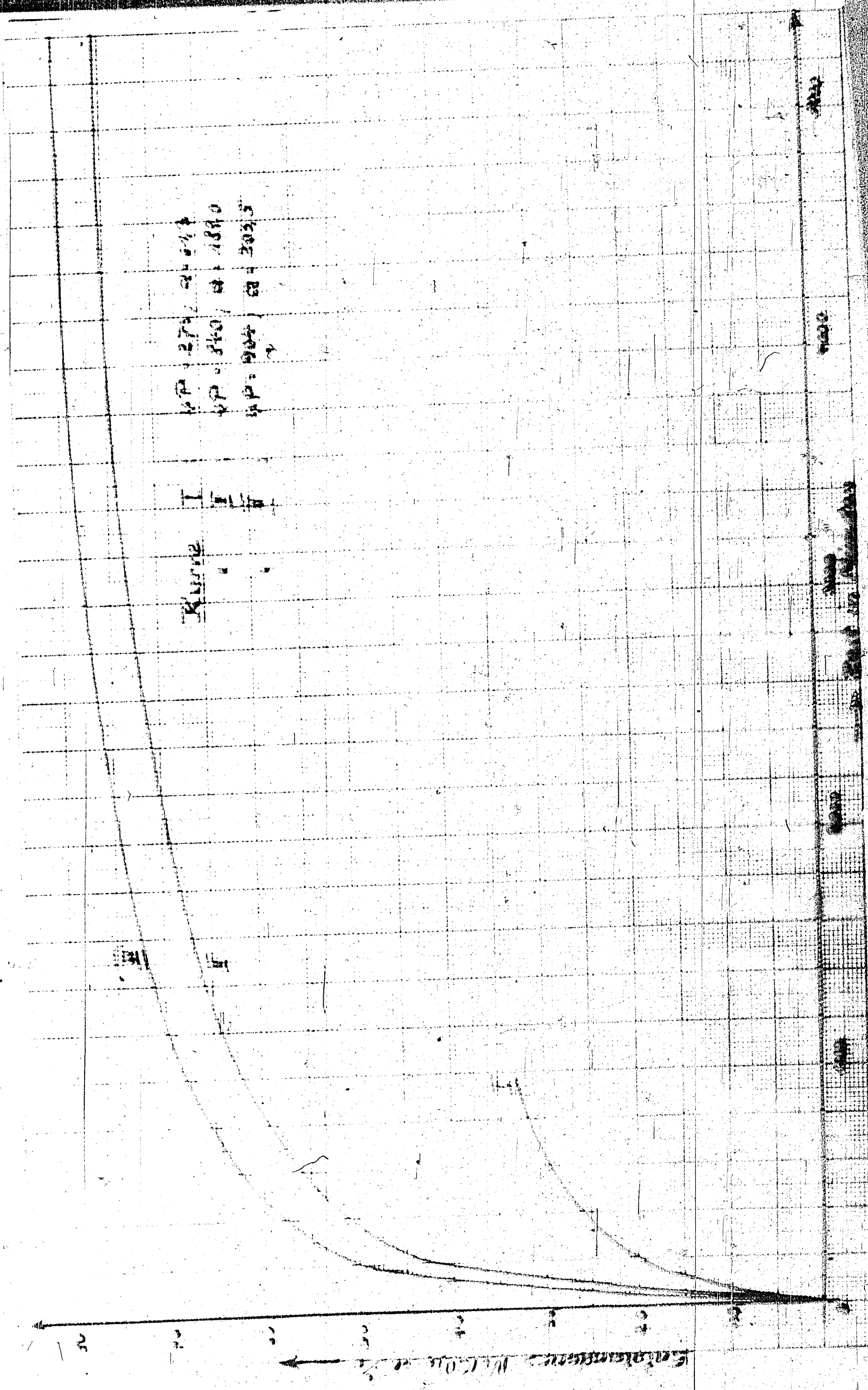
Fig 8



3. Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei  $30^\circ\text{C}$  (Ni-Blech - Gefäß)

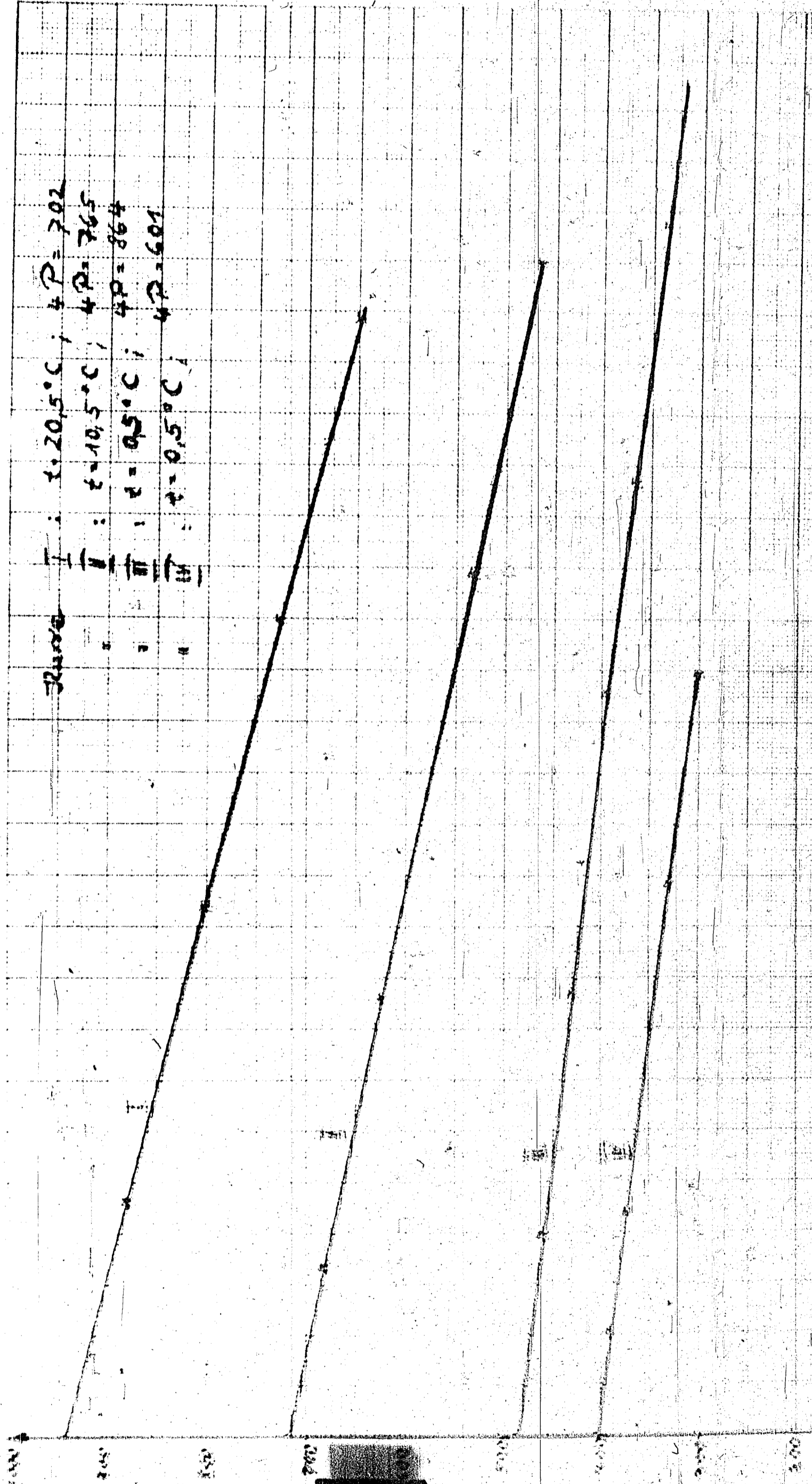
Fig. 9

(nach M. F. S. S. S.)



Änderung der Feuchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen.  
(nach Millasch)

Fig 10



Kurve I:  $t = 20,5^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 702$   
 II:  $t = 10,5^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 765$   
 III:  $t = 0,5^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 864$   
 IV:  $t = -0,5^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 601$

Luftfeuchtigkeit (Y-Achse)

100

20

30

Temperatur (X-Achse)

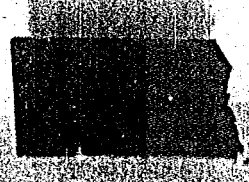
K. R.

"Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer  
Nickelchloridlösung".

Bericht der Herren Dr. SCHUSTER u. Dr. KELLER (Hauptlabor. Lu)

Bitte zurück an  
Büro Hauptlaboratorium

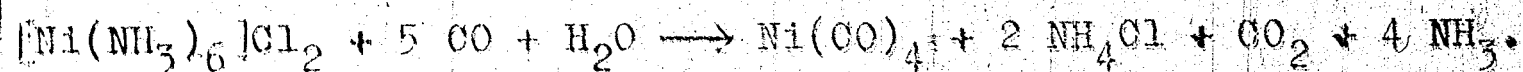
vom 12. April 1941.



Ludwigshafen a/Rh., den 12. April 1941  
Dr. Ke/Ri.

"Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer  
Nickelchloridlösung"

In J.66 040IVb/12 n (O.Z. 11 874 Dir. Dr. REPPE, Dr. SCHLENK) ist die Herstellung von Nickelcarbonyl aus Nickelsalzen beschrieben, die dadurch auf einfache Weise gelingt, dass man komplexe Nickelverbindungen, die aus Nickelsalzen durch Zugabe von Ammoniak oder Aminen entstehen, in wässriger Lösung im Autoklaven unter Druck bei höheren Temperaturen mit Kohlenoxyd behandelt. Das gebildete Nickelcarbonyl kann im Austrag als schwerere Schicht abgetrennt oder aber ausdestilliert werden. Ganz entsprechend lassen sich auch Eisencarbonyl oder Kobaltcarbonyl herstellen (Zusatz zu J.66 040; O.Z. 11 951). Die Reaktion verläuft nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung:



Dieses Darstellungsverfahren für Nickelcarbonyl hat in Verbindung mit der Acrylsäureestersynthese nach J.66 282 IVc/12 o aus Nickelcarbonyl, Acetylen, Alkohol und einer Säure besonderes Interesse, da damit das bei diesem Acrylesterverfahren entstehende Nickelsalz, z.B. Nickelchlorid, auf einfache Weise wieder zu Nickelcarbonyl regeneriert werden kann. Das Nickel könnte dann als Überträger des Kohlenoxyds in einen Kreislauf eingesetzt werden, bei dem nur die durch die einzelnen Reaktionen bedingten Nickelverbrauche ersetzt werden müssten.

Es war daher erforderlich die Gewinnungsmöglichkeit des Nickelcarbonyls nach diesem Verfahren im kontinuierlichen Betrieb zu prüfen und auszuarbeiten. Voraussetzung dazu war, dass die einzelnen Reaktionsbedingungen genauer bekannt waren, und es wurden daher zunächst die günstigsten Versuchsbedingungen in Reihenversuchen festgestellt, die in kleinen Schüttelautoklaven von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt wurden.

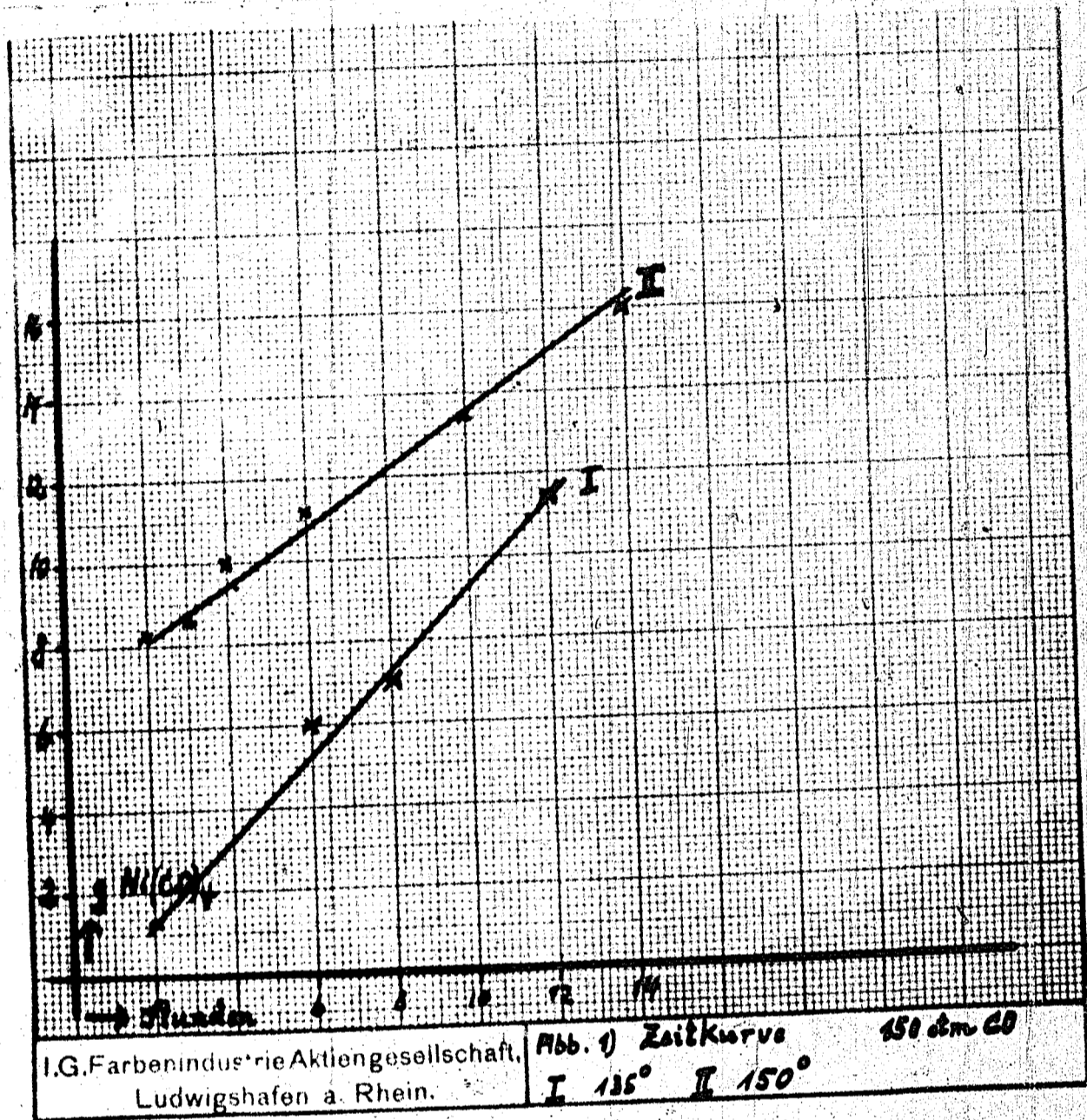
Die Autoklavenversuche.

Bei den ersten Versuchen wurde von reinem Nickelhexamminchlorid  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  ausgegangen und zwar 410 Mol = 23,1 g, das im Autoklaven mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt wurde. Später wurde dann

4/10 Mol Nickelchlorid in Wasser mit 6/10 Mol Ammoniak versetzt und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Es ist ausserordentlich schwer, einwandfrei übereinstimmende Werte zu erhalten, da die einzelnen Versuchsbedingungen aufs genaueste eingehalten werden müssen.

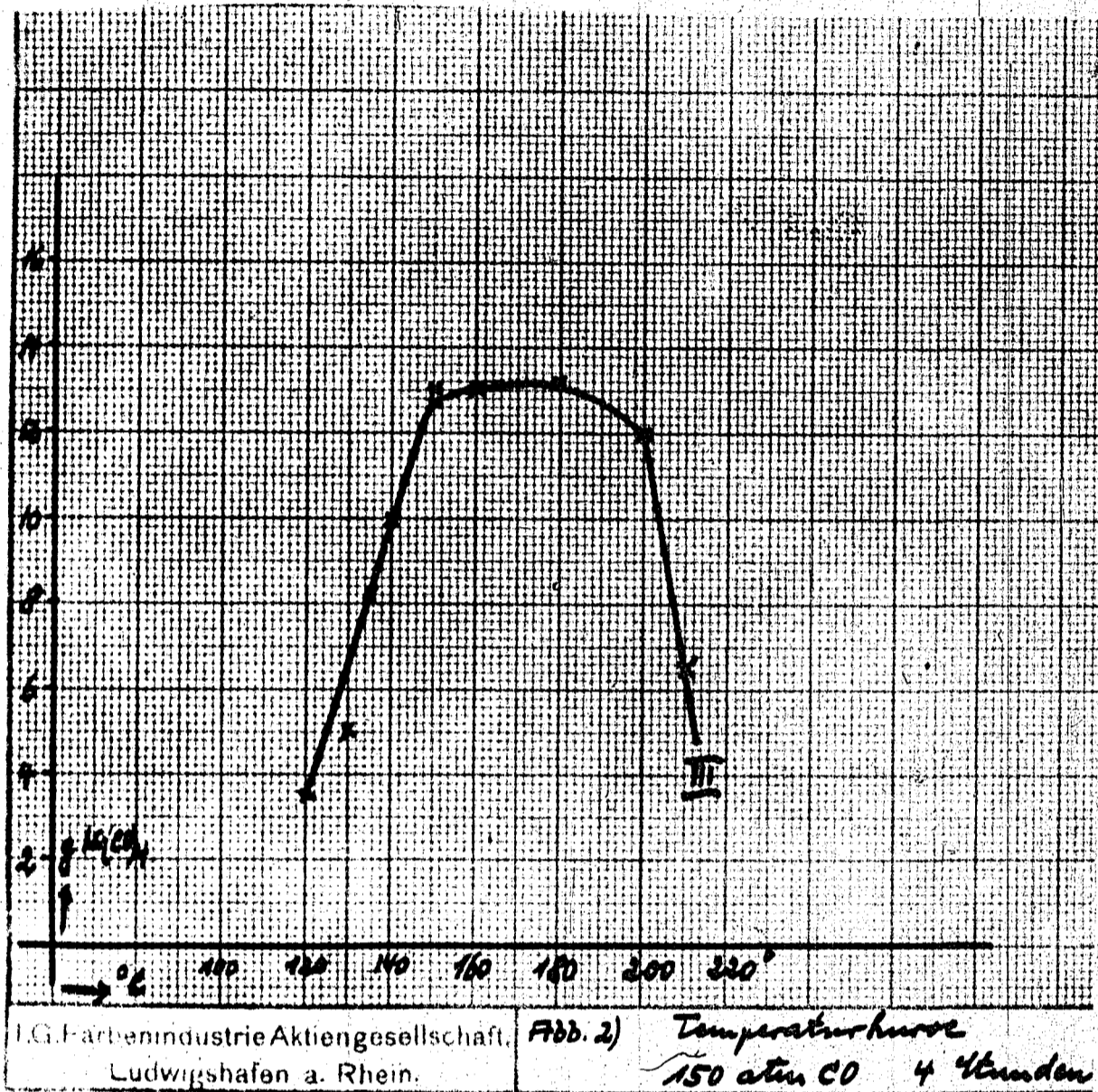
Abb. 1) zeigt in zwei Kurven die Abhängigkeit der Nickelcarbonyl- ausbeute von der Reaktionsdauer bei Reaktionstemperaturen von 135° und 150° C und einem Kohlenoxyddruck von 150 Atm.



Kurve II zeigt z.B., dass bei 150° nach 10 Stunden 13,5 g Ni(CO)<sub>4</sub>, nach 14 Stunden Reaktionsdauer 16,0 g Ni(CO)<sub>4</sub> abdestilliert werden konnten, das sind 79,4 % bzw. 94,1 % der theoretisch zu erwartenden Menge Nickelcarbonyl. Die Kurven I und II geben gleichzeitig zu erkennen, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Nickelcarbonyls auch stark Temperaturabhängig ist.



Es wurde daher als Nächstes der Einfluss der Temperatur auf die Nickelcarbonylbildung studiert. Die Temperaturkurve III in Abb. 2) wurde so gewonnen, dass  $\frac{4}{10}$  Mol  $\text{NiCl}_2$  mit  $\frac{6}{10}$  Mol  $\text{NH}_3$  in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser unter 20-30 Atm. Kohlenoxyd auf die entsprechende Versuchstemperatur aufgeheizt und jetzt 4 Stunden bei 150 Atm. CO gefahren wurde. Nach 4 Stunden wurde möglichst rasch mit kalter Luft abgekühlt, da festgestellt wurde, dass bei den verschiedenen Temperaturen die Abkühlungszeit von Einfluss auf die Ausbeute war.

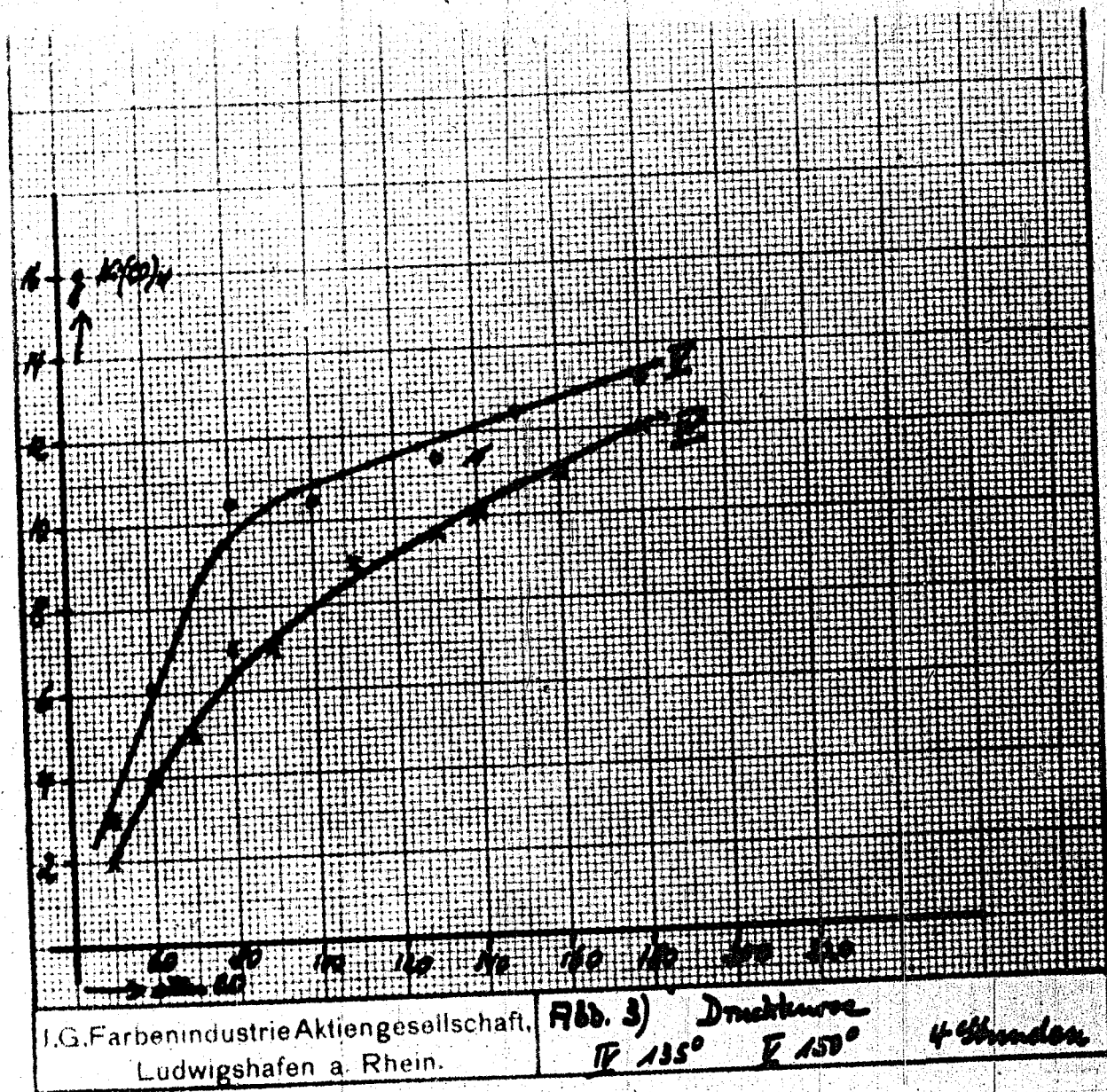


Die Temperaturkurve III zeigt ein ausgeprägtes Reaktionsmaximum zwischen  $150^\circ$  und  $180^\circ \text{ C}$ . In 4 Stunden sind bei  $180^\circ$  und 150 Atm. CO  $13,2 \text{ g Ni(CO)}_4$  gebildet, das sind 77,6 % der zu erwartenden Menge. Bei tieferen Temperaturen geht die Bildung des Nickelcarbonyls wesentlich langsamer vor sich.

Geht man mit der Temperatur über  $180^\circ$  hinaus, so macht sich mit steigender Temperatur die Zersetzung des Nickelcarbonyls sehr

stark bemerkbar, wodurch die Ausbeute an Nickelcarbonyl herabgedrückt wird.

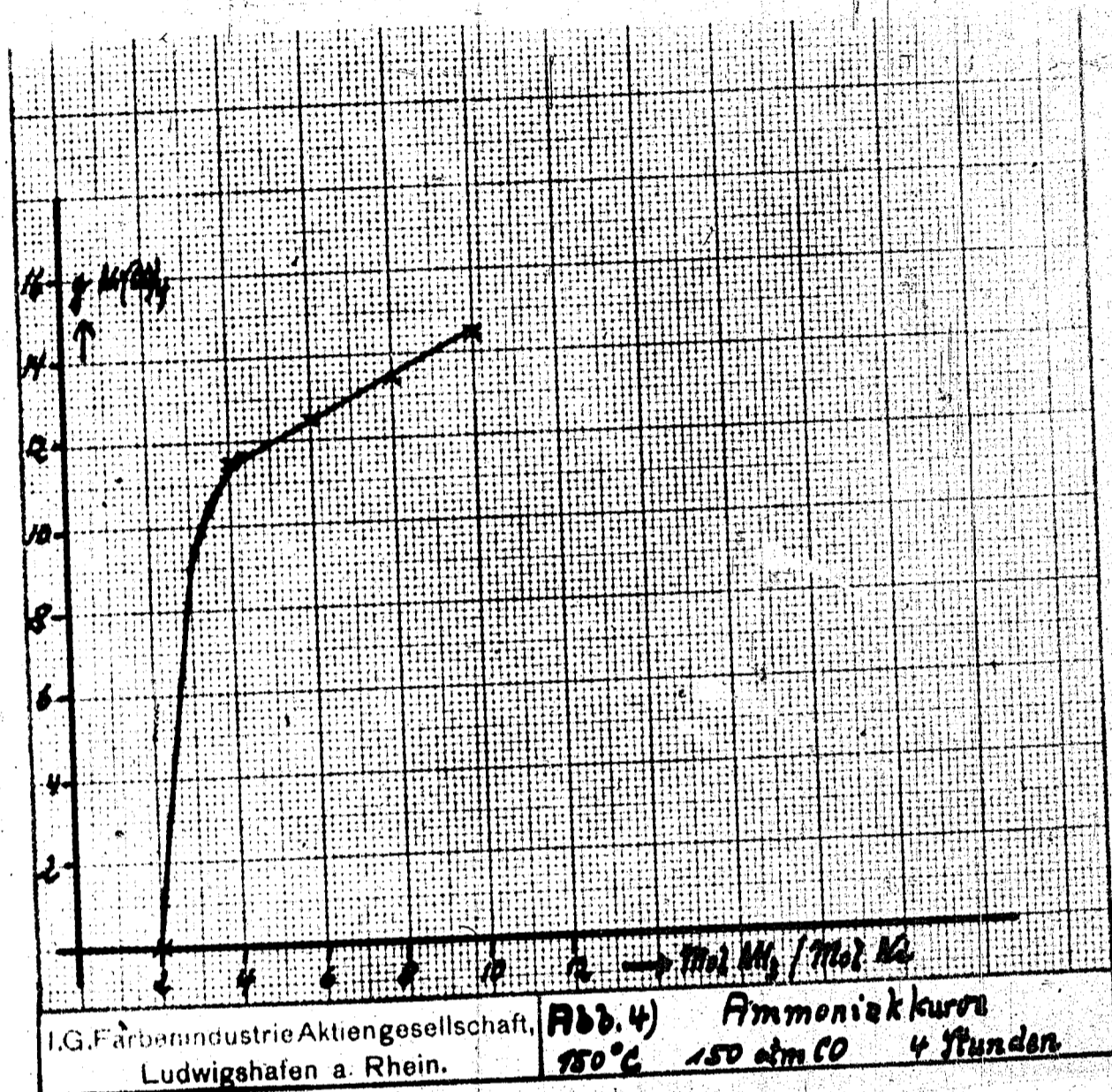
Aus der Gleichung  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$  geht hervor, dass die Bildung des Nickelcarbonyls durch Druckerhöhung des Kohlenoxyds begünstigt wird. Die in Abb. 3) gezeigten Druckkurven IV und V wurden unter den entsprechenden Bedingungen, wie oben, aufgenommen, um den Einfluss der Drucksteigerung auf die Zeitausbeute festzustellen.



Aus diesen Kurven ist deutlich zu entnehmen, dass bei Kohlenoxyddrucken bis zu 60 Atm. nur eine langsame Nickelcarbonylbildung stattfindet, dass zwischen 60 und 100 Atm. eine schnellere Reaktion einsetzt, und dass mit weitersteigendem Druck die Bildungsgeschwindigkeit noch weiterhin zunimmt.

Als weitere Reaktionsvariante wurde der Einfluss der Ammoniakkonzentration geprüft. Dabei zeigte sich, dass bei einem Verhältnis

von 2 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol Ni kein Nickelcarbonyl gewonnen werden kann. Mit 4 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol Ni setzt die Nickelcarbonylbildung ein und nimmt mit steigender Ammoniakkonzentration zu. Die in Abb. 4 gezeigte Ammoniakkurve ist bei  $150^\circ \text{C}$ , 150 Atm. CO und einer Reaktionsdauer von 4 Stunden aufgenommen. Setzt man also zu dem Nickelhexamminchlorid noch etwas Ammoniak im Überschuss zu, so wird die Bildung des Nickelcarbonyls weiter begünstigt.



Aus den bisher angeführten Versuchen lassen sich als günstigste Reaktionsbedingungen entnehmen:

$160-180^\circ \text{C}$  bei möglichst hohem Kohlenoxyddruck und einem Nickel-Ammoniak-Verhältnis von mindestens 1:6, besser ein Ammoniaküberschuss über das stöchiometrische Verhältnis im Nickelhexamminchlorid  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  hinaus.

Das Ziel einer grossen Zahl von weiteren Versuchen war nun, die Bildung des Nickelcarbonyls katalytisch zu beschleunigen durch Zusatz von Salzen, Basen, Netzmitteln usw.. Leider konnte in dieser Hinsicht bisher kein wesentlicher Fortschritt erzielt

werden. Es zeigte sich immer wieder, dass durch solche Zusätze die Nickelcarbonylausbeute herabgesetzt wurde. Beim augenblicklichen Stand der Versuche kann festgestellt werden, dass der Nickelhexaminkomplex in jeder Hinsicht die günstigste Ausgangsbasis darstellt; dies auch im Hinblick auf die einfache Möglichkeit das Ammoniak wieder zu gewinnen.

In der folgenden Tabelle I ist eine auszugsweise Zusammenstellung dieser Versuche gegeben. So wurden als Zusätze u.a. geprüft: Ammonium-chlorid, -carbonat, -bicarbonat, -acetat, Natrium-carbonat, acetat, -formiat, Äthylamin, Triäthanolamin, Pyridin, Pyrrolidin, Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Chromchlorid, Formaldehyd, Nekal, Amphoseife, Trilon A, Trilon B usw..

Tabelle I:

NiCl <sub>2</sub> Mol	NH <sub>3</sub> Mol	Zusatz Art:	g	Temp. °C	Druck Atm CO	Dauer Std.	Ni(CO) <sub>4</sub> abdestilliert
Y10	6/10	"	-	150	150	4	12,8
Y10	"	"	-	150	60	4	6,0
Y10	6/10	NH <sub>4</sub> Cl	1,0	150	150	4	11,5
"	"	"	5,0	"	"	"	10,0
"	"	"	10,0	"	"	"	9,5
Y10	6/10	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0	150	60	4	4,5
"	"	"	5,7	"	"	"	3,0
"	"	"	11,4	"	"	"	2,8
Y10	6/10	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,8	150	60	4	4,0
"	"	"	7,9	"	"	"	5,0
"	"	"	20,0	"	"	"	1,0
Y10	6/10	NH <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	6,8	150	60	4	2,0
"	"	"	13,7	"	"	"	1,3
Y10	6/10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0	150	60	4	5,5
"	"	"	5,0	"	"	"	5,3
"	"	"	10,0	"	"	"	4,5
Y10	6/10	NaOCOCH <sub>3</sub>	1,0	150	60	4	4,0
"	"	" crist.	6,8	"	"	"	3,7
"	"	"	13,6	"	"	"	3,0
Y10	6/10	NaOOCH	6,8	150	60	4	-
Y10	6/10	Monoäthylamin 33%ig	3,3	150	60	4	12,8
"	"	"	33,0	"	"	4	12,5
Y10	6/10	Triäthanolamin	14,9	150	60	4	2,5
Y10	6/10	Pyridin	1,0	150	150	4	12,0
"	"	"	10,0	"	"	"	9,8
Y10	6/10	Pyrrolidin	1,0	150	150	4	11,5
"	"	"	10,0	"	"	"	10,0

Fortsetzung zu Tabelle I

Ni Cl <sub>2</sub> Mol	NH <sub>3</sub> Mol	Zusatz		Temp. °C	Druck Atm.	Dauer Std.	Ni(CO) <sub>4</sub> abdest.	Bemerkungen
		Art:	g					
Y10	6/10	Cu Cl	1,0	150	150	4	12,0	Ausscheidung <sup>1)</sup> von met. Cu
"	"	"	5,0	"	"	"	12,0	
Y10	6/10	Fe Cl <sub>3</sub>	1,0	150	150	4	12,0	Nd. im Austrag, der noch untersucht wird
"	"	"	10,0	"	"	"	9,5	
Y10	6/10	Co Cl <sub>2</sub>	1,0	150	150	4	12,0	wie bei Eisen
"	"	"	10,0	"	"	"	9,5	
Y10	6/10	HCHO 30%ig	23,85	150	150	8	10,0	
Y10	6/10	Nekal BX	1,0	150	60	4	3,0	
Y10	6/10	Amphoseife	0,5	150	60	4	5,0	
"	"	"	1,0	"	"	"	7,0	
"	"	"	5,0	"	"	"	5,0	
Y10	-	Trilon A	25,7	150	60	4	-	
"	6/10	"	25,7	"	"	"	0,5	
Y10	-	Trilon B	35,2	150	60	4	-	
"	6/10	"	35,2	"	"	"	-	

1) ist bereits von Mond, Langer, Quincke beschrieben J.chem.Soc. 57, 749

B) Über die Versuche im kontinuierlichen Ofen.

Bei der Übertragung der Autoklavenversuche auf einen kontinuierlich betriebenen Rieselofen traten zunächst verschiedene Schwierigkeiten auf.

Während es beim Autoklaven gleichgültig war, ob beim Ansatz des Versuches das Nickelhexamminchlorid vollständig gelöst war, da dieses ja beim Aufheizen in Lösung ging, musste hier für die Flüssigkeitspumpe eine einwandfreie Lösung vorhanden sein. Das Nickelhexamminchlorid ist jedoch verhältnismässig schwer löslich, z.B. sind 13,8%  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 = 3,5\%$  Ni bei 21°, 15,8% Komplex = 4,0% Ni bei 30°, 19,75% Komplex = 5,0% Ni bei ca. 50° gelöst. Es kann daher nur mit diesen verdünnten Nickellösungen gearbeitet werden, was sich vor allem bei der Raum-Zeit-Ausbeute auswirkt.

An dieser Stelle sei gleich auf eine Erscheinung hingewiesen, die z.Z. noch überprüft wird. Bei einer Betriebsstörung blieb die in einem offenen Behälter angesetzte Nickelkomplexlösung, die 3,2% Ni-Gehalt hatte, einige Zeit bei einer Temperatur von ca. 40° stehen. Die Lösung war durch Verdunstung konzentrierter geworden (3,8% Ni), ohne dass Kristallisation oder Ausscheidung eines an-

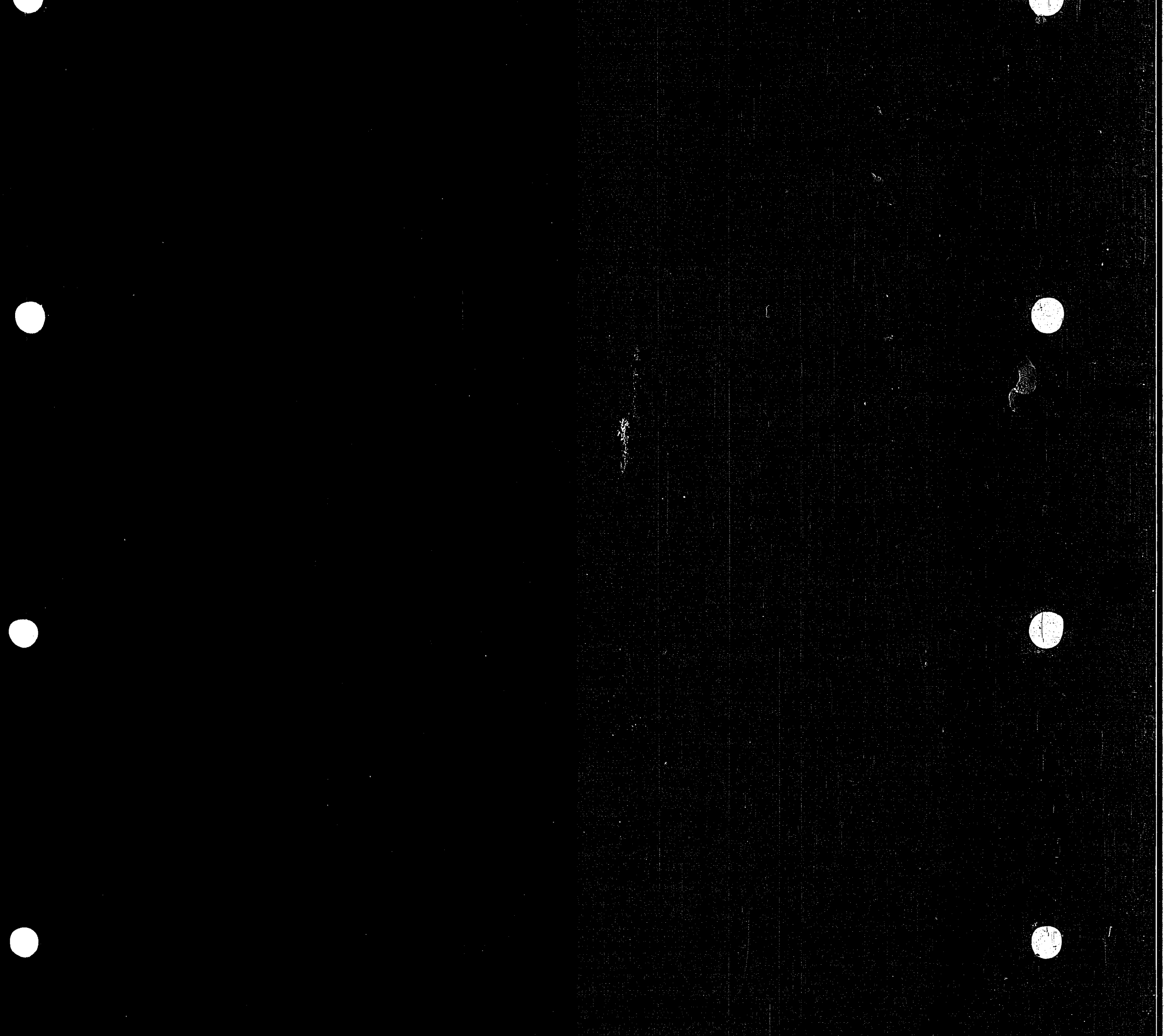
deren Niederschlag eingetreten war. Es scheint eine Veränderung des Komplexes vor sich gegangen zu sein, die jedoch noch nicht näher bekannt ist. Besonderes Interesse besitzt diese Erscheinung im Zusammenhang mit der nachfolgenden Feststellung.

Für die kontinuierlichen Versuche war ferner der leichte Zerfall des Nickelhexamminkomplexes bei höheren Temperaturen erschwerend. Schon mit  $60^\circ$  verliert eine Nickelhexamminchloridlösung im offenen Kolben Ammoniak unter Bildung von Komplexen, die weniger Ammoniak enthalten und wesentlich schwerer löslich sind als das  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . Auch im Einschmelzrohr, also unter Bedingungen bei denen sich das Ammoniak nicht verflüchtigen kann, tritt beim Erhitzen auf höhere Temperaturen diese Zersetzung ein. W. BILTZ und B. FETKENHEUER haben in Z. anorg. Chemie 83, 163, die Dissoziation des kristallisierten Nickelhexamminchloridkomplexes in Ammoniak und Nickel-diammin-, Nickelmonamminchlorid-komplexe studiert, und den stufenweisen Übergang der einzelnen Komplexe bei bestimmten Temperaturen gezeigt. Es wurde nun festgestellt, dass unter den hier interessierenden Bedingungen ganz entsprechende Veränderungen des Nickelhexamminkomplexes vor sich gehen. In der Einschmelzröhre setzt bei ca.  $120^\circ$  langsam die Zersetzung des  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  in wässriger Lösung ein, wobei sich zunächst ein weißer Niederschlag bildet, der dann mit steigender Temperatur hellgrün wird. Die entstehenden Nickel-Amminchlorid-Komplexe sind schwerer löslich als das Nickelhexamminchlorid. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Stufen ist noch nicht untersucht worden, so dass nicht gesagt werden kann, ob evtl. hierbei auch Wasser enthaltende Komplexe entstehen.

Während diese Ammoniakabspaltung bei den Autoklaven nicht störend in Erscheinung trat, brachte sie beim kontinuierlichen Riesellofen einige Schwierigkeiten durch Verstopfung, sowohl der Zuführungsleitungen als auch des Ofens, mit sich.

Der in Abb. 4 gezeigte Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Bildungsgeschwindigkeit des Nickelcarbonyls liess erkennen, dass wahrscheinlich der Nickelhexamminkomplex die für die Reaktion günstigste Form des Nickels darstellt, wenn man den Einfluss des Ammoniaküberschusses zunächst unberücksichtigt lässt. Es war daher wichtig, dass das Nickel im Ofen in dieser Form zur Reaktion mit dem Kohlenoxyd kommt und von ausschlaggebender Bedeutung ist.







tung, dass die Bildung des Nickelcarbonyls aus dem Nickelhexamminkomplex schneller vor sich ging, als der Zerfall des Komplexes in ungünstigere Verbindungen mit weniger Ammoniakgehalt. Es wurde versucht, dies durch einen möglichst grossen Kohlenoxydüberschuss zu erreichen. Wenn sich aber diese weniger ammoniakenthaltende Komplexe einmal gebildet haben, setzen sie sich wegen ihrer schwereren Löslichkeit auf dem Füllkörper des Ofens ab und führen, da sie nur sehr langsam in Carbonyl verwandelt werden, allmählich zu Verstopfungen des Ofens.

Bei der Herstellung der Ausgangslösung wurde festgestellt, dass sich ein geringer grüner Schlamm absetzte, der wahrscheinlich durch Dissoziation des Komplexes entstand oder aber aus basischen Nickelsalzen bestand. Es wurde festgestellt, dass durch Zusatz von wenig Ammonchlorid dieser grüne Schlamm vermieden wird. Bei den Ansätzen wurde daher immer 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugegeben. Wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, muss dieser  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz möglichst gering gehalten werden, da  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ungünstig auf die Bildung des Nickelcarbonyls einwirkt und ausserdem die Löslichkeit des Komplexes herabsetzt. So sind 13,8 g Nickelhexamminkomplex = 3,5 g Ni in 100 g 5%iger wässriger Ammonchloridlösung bei  $40^\circ$ , in 10,0%iger Ammonchloridlösung bei  $74^\circ$  gelöst.

Das in Abscheider anfallende Gemisch von wässriger Lösung und Nickelcarbonyl wurde in einen Scheidekasten entspannt, in dem sich das schwerere Nickelcarbonyl abtrennen konnte, um von da abgelassen zu werden. Die verbleibende wässrige Lösung, die nicht ungesetztes  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , Ammoniumchlorid, Ammoniak, Kohlensäure in Form von Ammoniumcarbonat enthält, konnte auf diese Weise nicht frei von Nickelcarbonyl gewonnen werden, wenn auch nur sehr geringe Spuren davon in ihr enthalten waren. Es war daher nötig, dieses wenige Nickelcarbonyl aus der wässrigen Lösung herausdestillieren.

Die Versuche wurden in einem 15 Ltr.-Rieselofen bei  $150-160^\circ$  und Kohlenoxyddrücken von 150 - 180 Atm. durchgeführt. Der Zulauf betrug 2 Ltr. Ausgangslösung / Std., wobei die einzelnen Versuchsansätze 50 bis 100 kg betragen. Das Verhältnis Ni :  $\text{NH}_3$  der Lösungen war 1:6 und 1:7. Es wurde der Nickelgehalt der Ausgangslösung festgestellt und bei einzelnen Versuchen das Nickel-

carbonyl abgetrennt und destilliert. Das erhaltene Nickelcarbonyl enthielt nur geringe Spuren von Eisen (z.B. Versuch R 8 Fe = 0,01%, Ni = 33,3%; R 9 Fe = 0,0075%, Ni = 34,2%; für Ni(CO)<sub>4</sub> berechnet Ni = 34,4%). Aus den Nickelbestimmungen ist zu entnehmen, dass bis zu 80 % des Nickels zu Nickelcarbonyl umgesetzt wurde. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug ungefähr 10,5 g Ni(CO)<sub>4</sub> / 1 Ltr. und 1 Stunde oder 250 g Ni(CO)<sub>4</sub> / Ltr. und Tag.

In der folgenden Tabelle II sind einige Versuchsdaten zur kurzen Übersicht zusammengestellt:

T a b e l l e II

Versuch Nr.	Ausgangs-lösung % Ni	Temp. °C	Druck Atm CO	Zulauf Ltr./Std.	Kreisgas Ltr./Std.	Restlösung % Ni	% Ni zu Ni(CO) <sub>4</sub> umgesetzt	Bemerkungen:
1	2,83	150	150	2	200	0,55	80,5	4120g Ni(CO) <sub>4</sub> wurden erhalten
2	2,9	150	150	2	200	0,7	75,9	
3	2,8	150	180	2	175	0,75	73,2	
4	1,73	150	180	2	225	0,50	71,1	
5	2,2	150	180	2	225	0,49	78,75	
6	2,9	150	180	4	200			Verstopfung
7	3,42	160	180	2	225	0,70	79,55	die Restlösung wurde in 3 Partien aufgefangen
8	2,6	160	180	2	275	0,49	81,15	
						0,51	80,40	
						0,43	83,45	
9	3,2	150	160	2	250			Störungen

Von den Versuchen sind nur wenige ohne irgendwelche wesentliche Störungen, meistens technischer Art, verlaufen.

Die Versuche führten jedoch zur Erkenntnis, dass die Nickelcarbonylbildung auf diese Weise nicht zu einem befriedigenden Ergebnis zu bringen ist. Wenn auch ein besserer Umsatz von Nickel zu Nickelcarbonyl und damit eine bessere Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden sollte, so bleibt doch als Hauptschwierigkeit die Verstopfungsgefahr des Ofens, wie sie oben beschrieben wurde, bestehen.

Es wurde daher der Rieselofen in einen Sumpfofen umgebaut, um diese Arbeitsweise prüfen zu können. Dabei standen 3 Möglichkeiten der Führung von Gas und Flüssigkeit zur Diskussion:

- a) Flüssigkeit und Gas gehen unten in den Ofen und gehen gemeinsam oben aus dem Ofen heraus.
- b) Flüssigkeit und Gas gehen unten in den Ofen, trennen sich oben so, dass die Flüssigkeit durch einen Syphon in einen Abscheider geht, während das Kreisgas für sich den Ofen verlässt.
- c) Die Flüssigkeit wird oben in den Ofen eingepumpt und geht unten durch einen Syphon in den Abscheider ab, während das Gas unten in den Ofen eintritt und oben am Ofen durch einen Abscheider in die Kreisgaspumpe zurückgeht.

Bei a) und b) haben wir Gleichstrom bei c) Gegenstrom von Flüssigkeit und Gas.

Der idealste Fall der Abtrennung des gebildeten Nickelcarbonyls wäre dann vorhanden, wenn dieses aus dem Sumpf herausdestillieren würde und so mit dem Kreisgas durch einen Kühler in einen Abscheider geführt werden könnte. Aus der bekannten Siedekurve des Nickelcarbonyls nach Mittasch lässt sich jedoch extrapolieren, dass unter den gegebenen Bedingungen der Siedepunkt des Nickelcarbonyls wahrscheinlich höher liegt als die angewandte Reaktionstemperatur ist, sodass diese Möglichkeit wenig Aussichten hat. Sie sollte trotzdem mit der Anordnung b) geprüft werden.

Da nun im Sumpfofen zwei spezifisch verschieden schwere Flüssigkeiten, nämlich  $\text{Ni}(\text{CO})_4$   $s = 1,3$ , Wasser  $s = 1,0$ , vorhanden sind, andererseits durch das durchgepumpte Kreisgas eine Durchwirbelung stattfindet, konnte nicht vorausgesagt werden, wie sich das Nickelcarbonyl im Ofen abscheidet.

Zunächst wurde nach der Anordnung b) gearbeitet. Da bis jetzt noch verschiedene technische Schwierigkeiten zu überwinden waren, kann hierüber noch kein endgültiges Urteil gegeben werden. Es dürfte gegenüber a) kein besonderer Vorteil geboten sein.

Sollte jedoch das Nickelcarbonyl sich trotz des Kreisgases auf Grund seines grösseren spezifischen Gewichtes hauptsächlich im Sumpf unten abscheiden, so wäre Anordnung c) die gegebene.

Die bis jetzt im Sumpfofen durchgeführten Versuche ergaben einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den Rieselversuchen, da insbesondere bessere Nickelumsätze erreicht werden konnten, und die Restlösung nur noch einen Nickelgehalt von 0,1 % hatte.

Die Versuchsdaten sind wie folgt:

Temperatur 160°,                      Druck 190 Atm. CO,  
Zulauf 2 Ltr./Std.,                      Kreisgas 200 Ltr./Std.,  
Ausgangslösung a: 3,2% Ni    ca. 100 kg Lösung,  
Restlösung (in verschiedenen Partien abgelassen)

I)	18 kg b:	0,29% Ni	Umsatz:	91,0% Ni
	29 kg c:	0,20% Ni		93,7% Ni
	16 kg d:	0,12% Ni		96,2% Ni
	27 kg e:	0,13% Ni		95,8% Ni
	28 kg f:	0,11% Ni		96,5% Ni
II)	b:	0,12% Ni		96,2% Ni
	c:	0,09% Ni		97,2% Ni.

Auch hier wäre die Raum-Zeit-Ausbeute für eine brauchbare technische Durchführung noch zu klein, da sie mit diesem Umsatz 11,74 g  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  pro Ltr. und Std. ist oder 280 g  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  pro Ltr. u. Tag.

Das Sumpffverfahren bringt einen besonderen Vorteil dadurch, dass die evtl. durch Zersetzung des Nickelhexamminchlorids entstehenden ammoniakärmeren Nickelkomplexe von dem Ammoniaküberschuss der Lösung wieder gelöst werden können, wodurch ein Verstopfen des Ofens selbst vermieden wird.

Allerdings trat eine neue Schwierigkeit auf. Wie eingangs angeführt ist, wird pro Mol Nickelcarbonyl ein Mol Kohlensäure bei der Reaktion gebildet. Diese Kohlensäure geht nun mit dem Kreisgas aus der heißen Lösung heraus und bildet an den kalten Stellen der Gasleitungen mit dem im Kreisgas enthaltenen Ammoniak und evtl. Wasser einen Niederschlag, der mit der Zeit zur Verstopfung der Gasleitung führt. Der Niederschlag ist entweder Ammoniumcarbonat  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  oder Ammoniumbicarbonat  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , was noch durch Analyse endgültig zu klären wäre. Dieser Schwierigkeit wurde zunächst dadurch begegnet, dass der auf den Ofen aufgesetzte kleine Gasabscheider nicht geheizt, sondern gekühlt wurde, wodurch

schon hier das Ammoniumsalz gebildet und durch das Wasser gelöst wurde. Wird der Ofen nach der Anordnung a) gefahren, so tritt diese Schwierigkeit überhaupt nicht in Erscheinung, da die Leitungen ja dauernd mit Wasser gespült werden.

Zusammenfassung:

Es wurden die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Bildung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer Nickelchloridlösung nach J.66 040 IV b/12 n gesucht und in Kurven festgelegt. Aus den Autoklavenversuchen geht hervor, dass bei 160-180°, möglichst hohem Kohlenoxyddruck und einem Nickel-Ammoniak-Verhältnis von mindestens 1:6 das Nickelcarbonyl am besten gebildet wird.

Bei den hierauf durchgeführten kontinuierlichen Versuchen im Riesellofen wurde ein Nickelumsatz zu Nickelcarbonyl von 80% erreicht, wobei die Raum-Zeit-Ausbeute 250 g Ni(CO)<sub>4</sub> pro Ltr. u. Tag betrug.

Die Versuche im Sumpfofen verliefen günstiger und erzielten einen höheren Nickelumsatz, der bis zu 96% betrug, wobei eine Raum-Zeit-Ausbeute von 280 g Ni(CO)<sub>4</sub> pro Ltr. und Tag erreicht wurde.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Raum-Zeit-Ausbeute durch Steigerung des Zulaufs und durch bessere Gasverteilung noch erhöht werden kann, was wegen der Kürze der Zeit noch nicht geprüft werden konnte.

Wing. Rüd. Keller  
" C. Schürter

8 209

Wissenschaftliche ZETKO  
Austausch 1941.

Referat Lu (Hauptlaboratorium)  
(Dr. SCHUSTER, Dr. KELLER).

*Referat Lu -  
Hauptlaboratorium*

**Bitte zurück an  
Hauptlaboratorium**

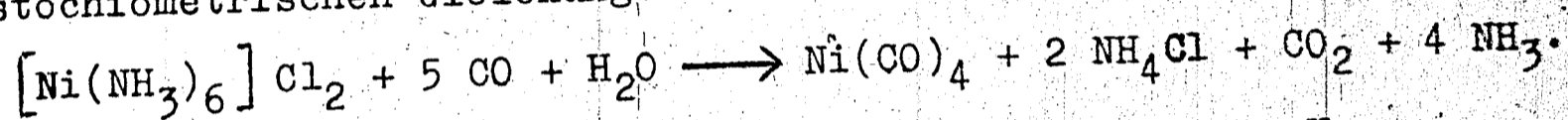
Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer  
Nickelchloridlösung.

21.4.41.b

3. 8749

Über die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer  
Nickelchloridlösung.

In I.66040 IVb/12 n (O.Z.11874, Dir.Dr.REPPE, Dr.SCHLENK) ist die Herstellung von Nickelcarbonyl aus Nickelsalzen beschrieben, die dadurch auf einfache Weise gelingt, dass man komplexe Nickelverbindungen, die aus Nickelsalzen durch Zugabe von Ammoniak oder Aminen entstehen, in wässriger Lösung im Autoklaven unter Druck bei höheren Temperaturen mit Kohlenoxyd behandelt. Das gebildete Nickelcarbonyl kann im Austrag als schwerere Schicht abgetrennt oder aber ausdestilliert werden. Ganz entsprechend lassen sich auch Eisencarbonyl oder Kobaltcarbonyl herstellen (Zusatz zu I. 66040; O.Z. 11951). Die Reaktion verläuft nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung:



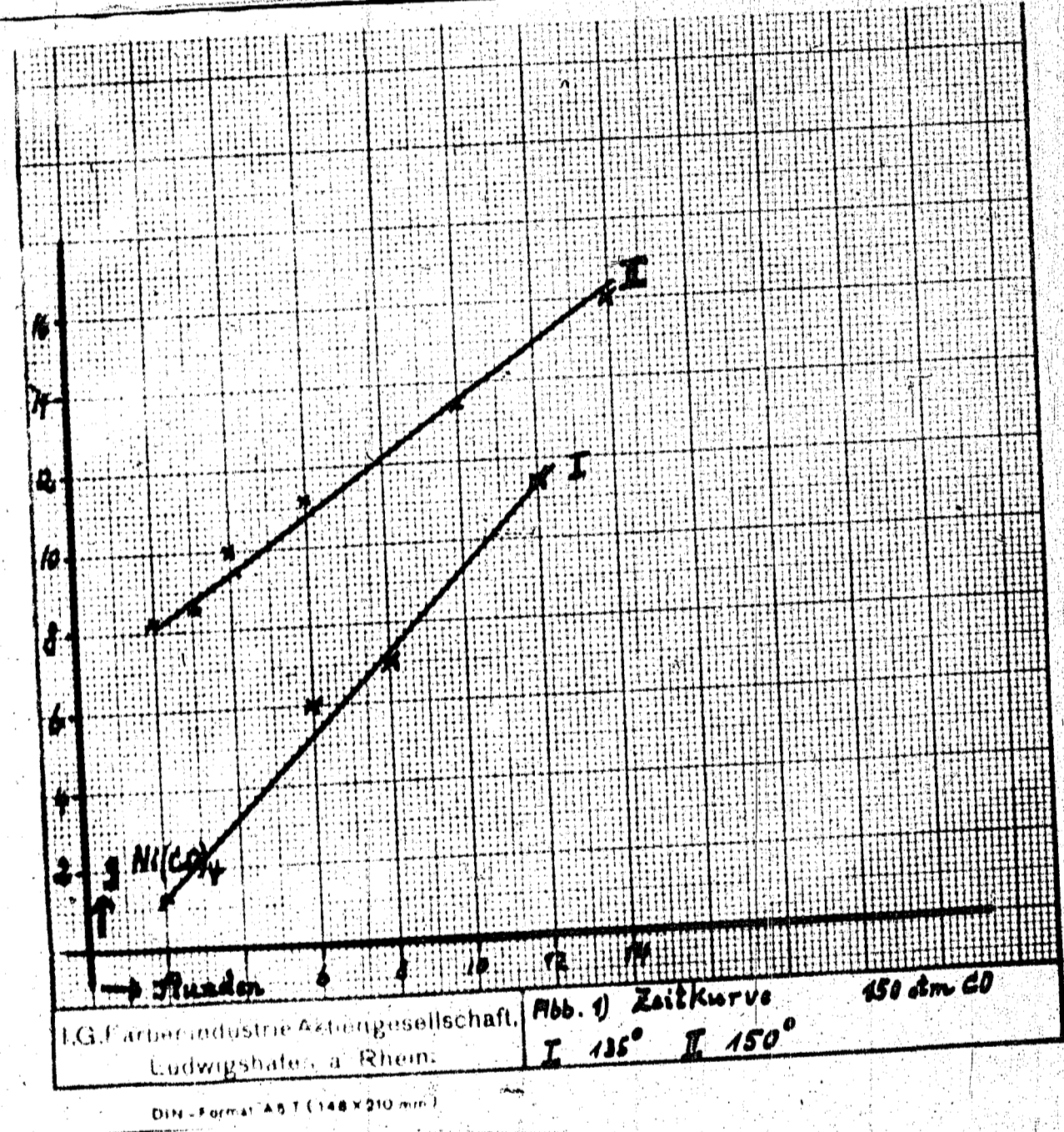
Dieses Darstellungsverfahren für Nickelcarbonyl hat in Verbindung mit der Acrylsäureestersynthese nach J.66282 IVc/12 o aus Nickelcarbonyl, Acetylen, Alkohol und einer Säure besonderes Interesse, da damit das bei diesem Acrylesterverfahren entstehende Nickelsalz, z.B. Nickelchlorid, auf einfache Weise wieder zu Nickelcarbonyl regeneriert werden kann. Das Nickel könnte dann als Überträger des Kohlenoxyds in einen Kreislauf eingesetzt werden, bei dem nur die durch die einzelnen Reaktionen bedingten Nickelverluste ersetzt werden müssten. Es war daher erforderlich die Gewinnungsmöglichkeit des Nickelcarbonyls nach diesem Verfahren im kontinuierlichen Betrieb zu prüfen und anzuarbeiten. Voraussetzung dazu war, dass die einzelnen Reaktionsbedingungen genauer bekannt waren, und es wurden daher zunächst die günstigsten Versuchsbedingungen in Reihenversuchen

festgestellt, die in kleinen Schüttelautoklaven von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt wurden.

Bei den ersten Versuchen wurde von reinem Nickelhexaminchlorid  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  ausgegangen und zwar  $\frac{1}{10}$  Mol = 23,1 g, das im Autoklaven mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt wurde. Später wurde dann  $\frac{1}{10}$  Mol Nickelchlorid in Wasser mit  $\frac{6}{10}$  Mol Ammoniak versetzt und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Es ist ausserordentlich schwer, einwandfrei übereinstimmende Werte zu erhalten, da die einzelnen Versuchsbedingungen aufs genaueste eingehalten werden müssen.

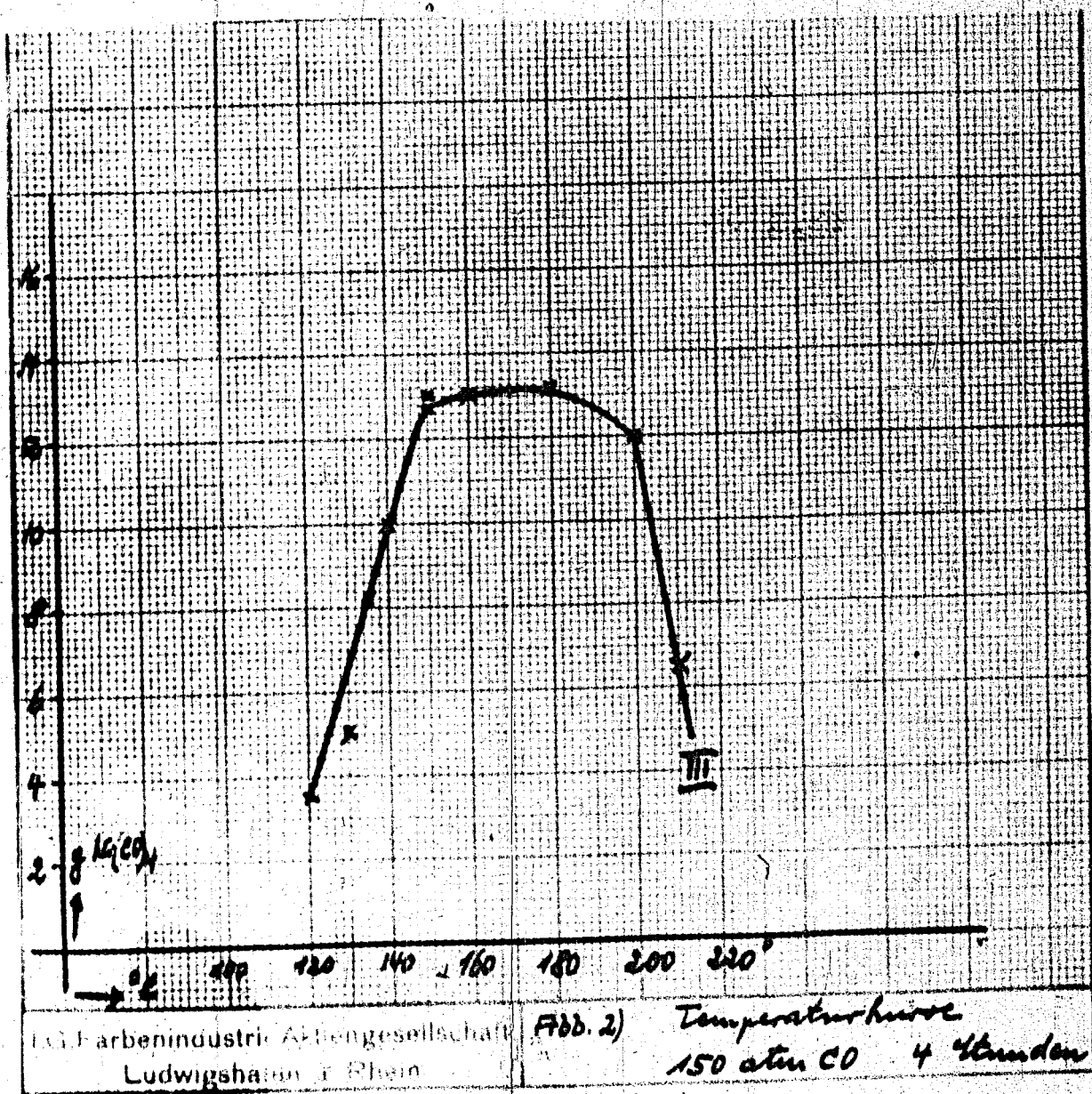
Abb. 1) zeigt in zwei Kurven die Abhängigkeit der Nickelcarbonylausbeute von der Reaktionsdauer bei Reaktionstemperaturen von 135° und 150° C und einem Kohlenoxyddruck von 150 Atm.





Kurve II zeigt z.B., dass bei 150° nach 10 Stunden 13,5 g Ni(CO)<sub>4</sub>, nach 14 Stunden Reaktionsdauer 16,0 g Ni(CO)<sub>4</sub> abdestilliert werden konnten, das sind 79,4 % bzw. 94,1 % der theoretisch zu erwartenden Menge Nickelcarbonyl. Die Kurven I und II geben gleichzeitig zu erkennen, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Nickelcarbonyls auch stark temperaturabhängig ist.

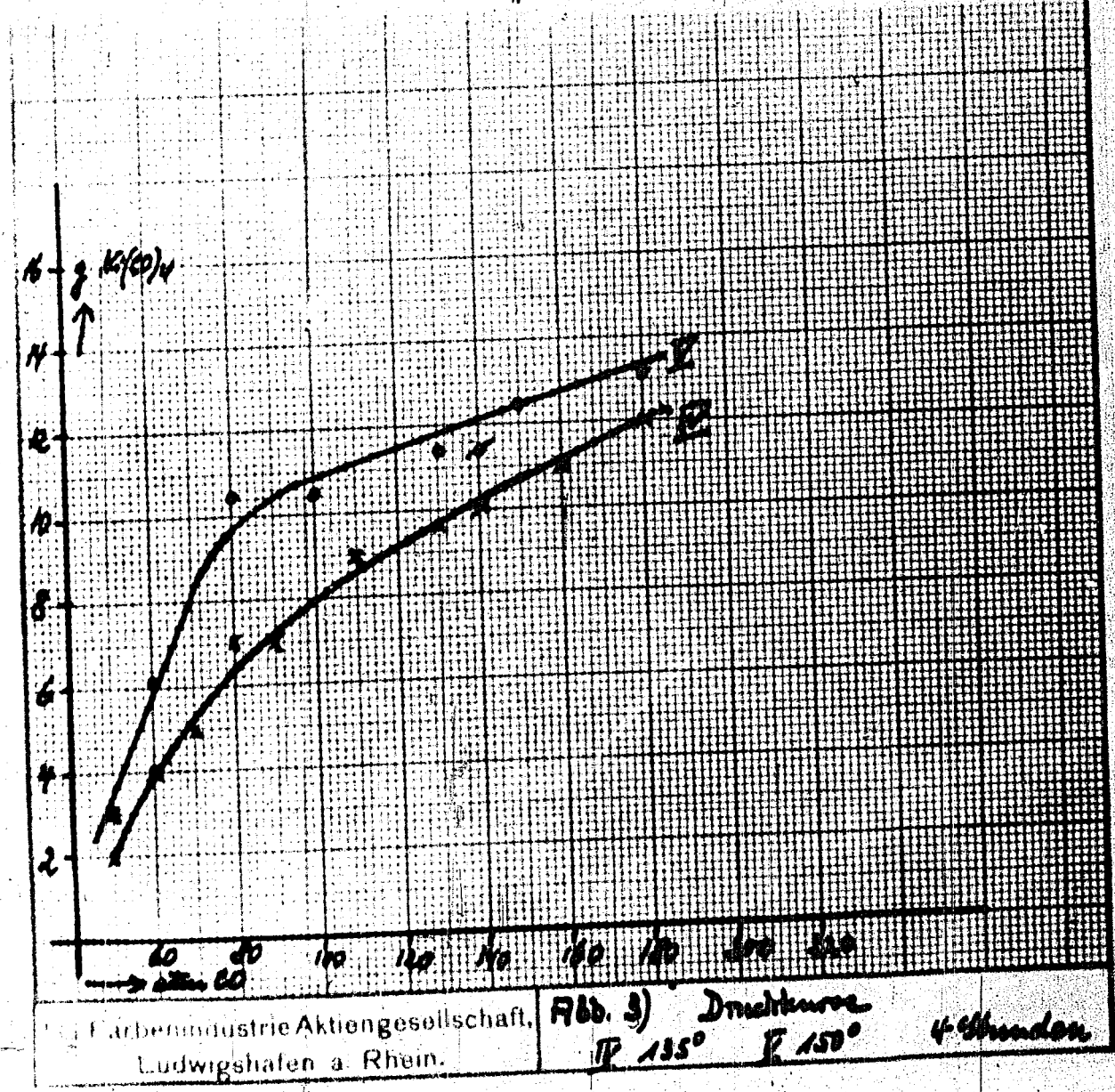
Es wurde daher als Nächstes der Einfluss der Temperatur auf die Nickelcarbonylbildung studiert. Die Temperaturkurve III in Abb.2) wurde so gewonnen, dass 1/10 Mol NiCl<sub>2</sub> mit 6/10 Mol NH<sub>3</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Wasser unter 20-30 Atm. Kohlenoxyd auf die entsprechende Versuchstemperatur aufgeheizt und jetzt 4 Stunden bei 150 Atm. CO gefahren wurde. Nach 4 Stunden wurde möglichst rasch mit kalter Luft abgekühlt, da festgestellt wurde, dass bei den verschiedenen Temperaturen die Abkühlungszeit von Einfluss auf die Ausbeute war.



Die Temperaturkurve III zeigt ein ausgeprägtes Reaktionsmaximum zwischen 150 und 180° C. In 4 Stunden sind bei 180° und 150 Atm. CO 13,2 g Ni(CO)<sub>4</sub> gebildet, das sind 77,6 % der zu erwartenden Menge. Bei tieferen Temperaturen geht die Bildung des Nickelcarbonyls wesentlich langsamer vor sich.

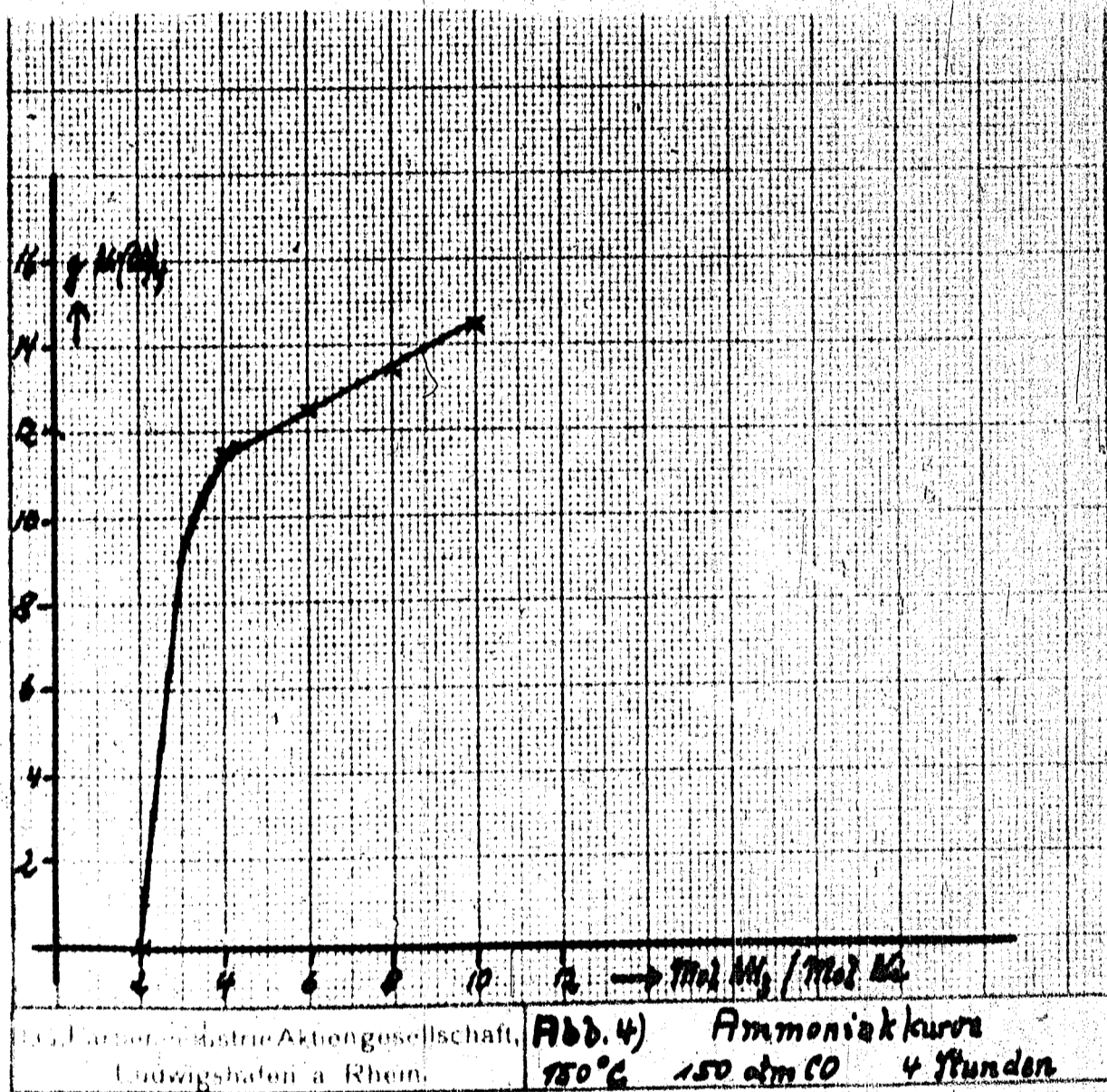
Geht man mit der Temperatur über 180° hinaus, so macht sich mit steigender Temperatur die Zersetzung des Nickelcarbonyls sehr stark bemerkbar, wodurch die Ausbeute an Nickelcarbonyl herabgedrückt wird.

Aus der Gleichung  $Ni + 4 CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$  geht hervor, dass die Bildung des Nickelcarbonyls durch Druckerhöhung des Kohlenoxyds begünstigt wird. Die in Abb. 3) gezeigten Druckkurven IV und V wurden unter den entsprechenden Bedingungen wie oben aufgenommen, um den Einfluss der Drucksteigerung auf die Zeitausbeute festzustellen.



Aus diesen Kurven ist deutlich zu entnehmen, dass bei Kohlenoxyddrucken bis zu 60 Atm. nur eine langsame Nickelcarbonylbildung stattfindet, dass zwischen 60 und 100 Atm. eine schnellere Reaktion einsetzt und dass mit weitersteigendem Druck die Bildungsgeschwindigkeit noch weiterhin etwas zunimmt.

Als weitere Reaktionsvariante wurde der Einfluss der Ammoniakkonzentration geprüft. Dabei zeigte sich, dass bei einem Verhältnis von 2 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol Ni kein Nickelcarbonyl gewonnen werden kann. Mit 4 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol Ni setzt die Nickelcarbonylbildung ein und nimmt mit steigender Ammoniakkonzentration zu. Die in Abb.4) gezeigte Ammoniakkurve ist bei  $150^\circ \text{C}$ , 150 Atm. CO und einer Reaktionsdauer von 4 Stunden aufgenommen. Setzt man also zu dem Nickelhexaminchlorid noch etwas Ammoniak im Überschuss zu, so wird die Bildung des Nickelcarbonyls weiter begünstigt.



Carl-Ludwig-Industrie-Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

Aus den bisher angeführten Versuchen lassen sich also als günstigste Reaktionsbedingungen entnehmen:

160 - 180° C bei möglichst hohem Kohlenoxyddruck und einem Nickel-Ammoniak-Verhältnis von mindestens 1 : 6, besser ein Ammoniak-Überschuss über das stöchiometrische Verhältnis im Nickelhexaminchlorid  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  hinaus.

Das Ziel einer grossen Zahl von weiteren Versuchen war nun, die Bildung des Nickelcarbonyls katalytisch zu beschleunigen. Nach dem augenblicklichen Stand der Versuche ist der Nickelhexaminkomplex in jeder Hinsicht die günstigste Ausgangsbasis; dies auch im Hinblick auf die einfache Möglichkeit das Ammoniak wieder zu gewinnen.

Nachdem die günstigsten Reaktionsbedingungen durch die Autoklavenversuche festgelegt waren, wurde versucht, die Bildung des Nickelcarbonyls kontinuierlich durchzuführen. Zunächst wurde nach dem Rieselfverfahren gearbeitet, das aber in Bezug auf Umsatz des Nickels und Raum-Zeit-Ausbeute nicht voll befriedigte und ausserdem mit verschiedenen Schwierigkeiten technischer und chemischer Art verbunden war. Es wurden daher Versuche in einem Sumpfofen aufgenommen, der nach den bisherigen Erfahrungen wesentlich günstiger arbeitet, und mit dem ein besserer Umsatz des eingesetzten Nickels zu Nickelcarbonyl und auch eine günstigere Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wurde.

#### Zusammenfassung.

Für die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus ammoniakalischer Nickelchloridlösung nach J. 66040 IVb/12 n wurden die einzelnen Reaktionsbedingungen ermittelt. Sie wurden wie folgt festgelegt:

-/-

160 - 180° C, möglichst hoher Kohlenoxyddruck (200 Atm.) und ein Nickel-Ammoniak-Verhältnis von 1:6, besser ein Ammoniaküberschuss über das stöchiometrische Verhältnis im Nickelhexamminchlorid  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  hinaus.

Die Darstellung des Nickelcarbonyls wurde auch kontinuierlich durchgeführt, zunächst in einem Rieselofen, später in einem Sumpfofen, der nach den bisherigen Erfahrungen günstigere Raum-Zeit-Ausbeuten ergibt.

Rudolf Keller  
Herrn Dr. Müller.

*in Form*

*2391*

" Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese (II) "

---

Bericht des Herrn Dr. WESCHKY, Hauptlaboratorium Lu.,

vom 7. Juli 1941.

Bitte zurück an  
Eure Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a/Rh., den 7. Juli 1941.  
Dr. Wy/Ri.

"Versuche zur katalytischen Acrylestersynthese"(II).

Dieser Bericht stellt die Fortsetzung der Arbeiten über die katalytische Acrylestersynthese dar, deren erste Ergebnisse in dem Bericht vom 20. Juni 1940 von den Herren Dr. K. WOLF und Dr. WESCHKY niedergelegt sind. Da Einzelheiten und unwesentliche Ergebnisse in diesem Bericht nicht gegeben werden können, sei auf die Laborjournale 1851, 1974, 1978 und die verschiedenen Laborkladden verwiesen.

Die Versuchsreihen sind gegliedert in

- 1.) Autoklavenversuche,
- 2.) Ofenversuche,
- 3.) kleinere Laboratoriumsuntersuchungen,
- 4.) Anhang. Versuche zur Darstellung von Acrylester durch Vinylierung von Ameisensäureester.

1.) Zunächst soll über die Autoklavenversuche berichtet werden. Sie stellen die Vorstufe zu den kontinuierlichen Versuchen in den Kontaktöfen dar und dienen zur Erprobung der Kontakte auf ihre katalytische Aktivität. Aus den Ergebnissen kann jedoch nur qualitativ geschlossen werden, ob der Kontakt sich für den Ofenversuch eignet oder nicht, denn wenn ein Kontakt schon in der Bombe nicht arbeitet, scheidet er für den Ofenversuch aus, während aus dem Bombenversuch nichts über die Haltbarkeit im Dauerversuch gefolgert werden kann. Die Arbeitsmethode ist bereits im ersten Bericht beschrieben worden.

Die gesamten Versuche dienen hauptsächlich dazu, entweder Kontakte zu entwickeln, die kein Nickelcarbonyl als Nebenprodukt bilden oder Zusätze zu Nickelbromidkontakten zu finden, welche die Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  verhindern, bzw. das gebildete Carbonyl wieder in eine katalytisch wirksame Form überführen. Eine Lösung des Problems konnte bisher nicht erreicht werden. Jedoch sind die folgenden Versuche erwähnenswert:

Aus dem Bericht B 249 Dr. HAAG, Oppau vom 6. März 1931 geht hervor, dass verschiedene Metallcarbonyle darunter das Nickelcarbonyl an heißen Quecksilberoberflächen unter Bildung von Amalgamen zer-  
setzt werden. Diese Beobachtung führte uns dazu, das Nickelamalgam

herzustellen und auf seine katalytischen Eigenschaften zu prüfen. Falls nämlich bei dieser Reaktion Nickelcarbonyl auftritt müsste es sofort wieder an der Hg-Oberfläche zerstört werden. Der Bombenversuch schien diese Ansicht zu bestätigen, denn es konnte bei guter Reaktionsgeschwindigkeit kein Nickelcarbonyl festgestellt werden:

Vers. 134

Nickelamalgam mit 81% Hg und 16,7% Ni.

- a) 10 g Amalgam, 40 g Äthanol, Temperatur 150-170°, Druck 30 atü, Umsatz 62%, Umsatz/100 Stdn. = 84%.
- b) 10 g Amalgam, 40 g Butanol, Temperatur 150-170°, Druck 30 atü, Umsatz 91,5%, Umsatz/100 Stdn. = 123,5%.

Vers. 138

Nickelamalgam auf ital. Bims (Laborjournal 1924 S.14)  
59% Hg, 8,8% Ni, 27,4% Bims.

- a) 10 g Amalgam, 40 g Äthanol, T= 150°, Druck 30 atü, Umsatz 85%, Umsatz/100 Stdn. = 161%.
- b) 10 g Amalgam, 40 g Butanol, T= 150°, Druck 30 atü, Umsatz 54,8%, Umsatz/100 Stdn. = 109,6%.

Das Ergebnis schien unsere Erwartungen zu übertreffen. Leider stellte sich jedoch beim Ofenversuch heraus, dass doch Nickelcarbonyl gebildet wurde und ausserdem Acetylenzerfall eintrat. (siehe S. 1 a)

Das Amalgam besass auch noch andere Nachteile. Die Darstellung in grösseren Mengen auf Träger bereitet ausserordentliche Schwierigkeiten, bedingt durch die Schwere des Materials, die grossen Quecksilbermengen (3 Ltr. Kontakt erfordern etwa 70 kg Quecksilber) und die Härte des erhaltenen zusammengebackenen Produktes. So wurden bei jeder Charge anderszusammengesetzte Kontakte erhalten. Das Amalgam konnte auch nicht längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Es entmischte sich bereits nach wenigen Tagen.

In einem anderen Versuch (Nr.145) sollte die Eigenschaft des Schwefels Nickelcarbonyl zu zersetzen unter Bildung von NiS, welches sich (Vers.64 u. 98) als guter Katalysator erwiesen hatte, ausgenützt werden um aus dem Nickelcarbonyl wieder katalytisch wirksame Substanz herzustellen.

Vers. 145

- a) 2 g NiBr<sub>2</sub> + 0,2 g Schwefelblüte, 40 g Äthanol, T= 150°, Druck 30 atü, Umsatz 40%, Umsatz/100 Std. 65%



b) 2 g NiBr<sub>2</sub> + 0,2 g S, 40 g Butanol, T=150°, 30 atü,  
Umsatz 20,3%, Umsatz/100 Stdn.= 92,5.

Leider wurde auch hier schon im Bombenversuch Nickelcarbonyl  
in grösserer Menge beobachtet.

Die übrigen Kontakte mit und ohne Zusätze gaben entweder Nickel-  
carbonyl bereits beim Bombenversuch oder zeigten keine katalyti-  
sche Aktivität. Die nochmals geprüften Eisen- bzw. Kobaltsalze  
katalysierten eine andere Reaktion, nämlich die Äther oder Acetal-  
bildung. Es wurden u.a. Legierungsproben von Nickel mit anderen  
Metallen und Nickelhalogenide mit Zusätzen von Halogeniden fast  
aller Kationen bildender Elemente des periodischen Systems ge-  
prüft. Diese Versuche einzeln aufzuführen erscheint unnötig, sie  
sind in den Journalen 1851 u. 1978 verzeichnet.

Über die Bombenversuche kann zusammenfassend gesagt werden, dass  
trotz teilweiser guter Aktivität die geprüften Kontakte wegen  
ihrer Tendenz, Nickelcarbonyl zu bilden, für die Acrylester-  
synthese nicht in Frage kommen.

.) In folgenden werden die Ergebnisse der Ofenversuche in Tabellen-  
form zusammengestellt. Von den wichtigsten Versuchen werden zu-  
nächst die Leitgedanken kurz skizziert und diskutiert. Eine Zu-  
sammenfassung der Ergebnisse folgt am Schluss.

In den Versuchen V. 34 - 37 und 41 sollte die Einwirkung des  
Quecksilberchloridzusatzes auf die Reaktion geprüft werden. Zu  
diesem Zweck wurden 2 verschiedene Kontakte einmal mit Zusatz  
von 1°/oo Quecksilberchlorid zum Butanol und einmal ohne diesen  
Zusatz unter sonst gleichen Bedingungen geprüft. Dabei zeigte  
sich, dass ausser der Eigenschaft des Quecksilberchlorids die  
Cuprenbildung zu verhindern, dieses auf die Esterausbeute einen  
merklichen Einfluss hat.

V.34: Mit Quecksilberchlorid  
Estergehalt-Durchschnitt 28,8%  
" -Spitzenwert 57,0%  
Nickelcarbonyl 5 g.

V.35: Mit demselben Kontakt ohne Quecksilberchlorid  
Estergehalt-Durchschnitt: 18,3%  
" -Spitzenwert: 34,6%  
Nickelcarbonyl 16 g.

Ebenso Versuch 36 mit Quecksilberchlorid:

Estergehalt-Durchschnitt: 16,4%  
" -Spitzenwert: 42,3%.

Und V. 37 mit demselben Kontakt ohne Quecksilberchlorid

Estergehalt-Durchschnitt: 6,9%  
" -Spitzenwert: 30,7%.

In V. 36 u. 37 wurden die Nickelcarbonylmengen nicht bestimmt.

Daraufhin wurde bei V.41 die Quecksilbermenge auf 4 g  $\text{HgCl}_2$ /Ltr. erhöht, ohne dass jedoch eine wesentliche Erhöhung des Estergehalts eintrat. Nickelcarbonyl wurde ebenfalls beobachtet. Danach scheint der Quecksilberchloridzusatz sich als zweckmässig zu erweisen. In V. 39 sollte versucht werden, ob der geringe Zulauf für die Nickelcarbonylbildung verantwortlich ist. Der Zulauf wurde daraufhin auf 500 ccm/h verstärkt, ohne dass die Nickelcarbonylbildung nachgelassen hätte. Die Versuche V.42 und 45 prüfen die katalytische Wirksamkeit von reduzierten Nickelmetallkontakten mit Zusätzen von Natriumjodid beziehungsweise Nickeljodid zum Butanol: In beiden Fällen war die Esterausbeute sehr schlecht. Nickelcarbonyl trat in erheblicher Menge auf.

In den Versuchen V.48 bis 51 sollte noch einmal der Druckeinfluss auf die Reaktion untersucht werden. Dazu wurde in V. 48 mit normalem Nickelbromidkontakt bei nur 20 atü Gesamtdruck gefahren. Es zeigte sich, dass auch hier dieselben Werte erreicht wurden, die man bei 30 atü unter Verwendung von Butanol bekommt.

In V. 49 wurde Äthanol u. 30 atü, sonst unter denselben Bedingungen gefahren, wobei jedoch nur 6,2% Estergehalt als Spitzenwert erreicht wurden. Die Versuche 50 u.51 zeigen dieselben Erscheinungen bei Verwendung von Nickeljodid als Kontakt. Es wurden hier bei Äthanol 7,6%,<sup>x)</sup> bei Butanol 17,5% als Spitzenwerte erreicht. In allen 4 Versuchen wurde  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  gefunden.

In den Versuchen 53-55 wurden 5%  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit dem Zulauf eingefahren um von vornherein das Gleichgewicht Kontakt -  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  einzustellen. Trotzdem wurde auch hier nach einiger Zeit ein Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit beobachtet.

In V.62 wurde wegen der Löslichkeit des Nickelbromids in Butanol (12-13 g  $\text{NiBr}_2$ /Ltr.) versucht, das Nickelbromid durch Verkleben

x) Der höchste X-Gehalt an Äthylester, der bisher im kontinuierlichen Arbeiten erreicht wurde.

Nr.	Kontakt	Zufluß u. Menge	Temp.	Druck 1 : 1	Abgas 1/Std.	Versuchsdauer Std.	Erstgenalt Durchschnitt	Erstgenalt Spitzenwert	Bemerkungen:
34	10% NiBr <sub>2</sub> + 2% AlBr <sub>3</sub> auf Bims	Butanol + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 ltr.	59	28,8 %	57 % nach 22 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub> Dest. Vorl. 5 <sup>9</sup>
35	wie 34	Butanol 200 cc/h	150°	30 "	10 "	33	18,25%	34,6 % nach 21 Std.	Aus Vorl. 16 <sup>9</sup> Ni(CO) <sub>4</sub>
36	10% NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	62 1/2	16,4 %	42,3 % nach 22 1/2 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
37	wie 35	Butanol 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	62 1/2	6,85%	30,7 % nach 25 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
38	10% NiBr <sub>2</sub> auf Bims - 1% AgBr	Butanol + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	40 1/2	28,11%	62,7 % nach 16 1/2 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
39	10% NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + HgCl <sub>2</sub>	150°	30 atü	10 "	46	23,3 %	10,9 % nach 9 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
40	10% NiBr <sub>2</sub> auf Bims + 1% ThCl <sub>4</sub>	Butanol + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	36 1/2	21,8	42,3 % nach 17 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
41	10% NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + 4 g HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	42	30,27%	49,3 % nach 15 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
42	10% Ni auf Bims red. bei 350-360	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> / 1 + 5 g Na / 1 200 cc/h.	150°	30 atü	10 "	64	4,8 %	4,95 % nach 24-Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
43	10% NiBr <sub>2</sub> + 2% CoBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> / 1 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	44	14,9 %	37,1 % nach 20 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
44	10% NiBr <sub>2</sub> + 1% CeCl <sub>3</sub> auf Bims	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> / 1 200 cc/h.	150°	30 atü	10 "	36	21,1 %	62,5 % nach 20 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
45	10% Ni auf Bims red. 350-360	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> + 2,5 g / 1 Ni <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	66	2,48	7,95 % nach 8 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
46	10% NiBr <sub>2</sub> + 1% ZnBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 "	41 1/2	17,34%	43 % nach 17 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>

vers. Nr.	Kontakt:	Zulauf u. Menge	Temp.	Druck 1 : 1	Abgas 1 /Std.	Versuchsdauer Std.	Durchschnitt	Spitzenwert	Bemerkungen
47	10 % NiBr <sub>2</sub> + 1% CdBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 atü	10 Ltr.	36	17,8%	28,4 % nach 24 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
48	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	20 "	10 "	66	20,3 %	62 % nach 18 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
49	10% NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Äthanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 "	15-20"	133/4	1,38%	6,15% nach 5/4 Std.	Ergebnisse undurchsichtig Ni(CO) <sub>4</sub>
50	10 % ... auf Bims	Äthanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	120°	30 "	10 "	63	4,35%	7,6 % nach 19 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub> 7,6% ist der höchste Wert, der bisher bei Verwendung v. Äthanol erhalten wurde. (vgl. Vers. 51)
51	10% Ni <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + 0,8 g HgCl <sub>2</sub> 200cc/h	120°	20 "	10 "	63	6,75%	17,5 % nach 23 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub>
52	Ni Hg auf Bims	Butanol 250 cc/h	150°	30 "	10 "	36	14,2 %	18,5 % nach 28 Std.	sehr viel Ni(CO) <sub>4</sub> Ofen wurde wegen Druckdifferenz abgestellt
53	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + Hg + 5% Ni(CO) <sub>4</sub> 200 cc/h	150°	30 "	10 "	19	32,3 %	41,6 % nach 17 Std.	Ofen wurde wegen Druckdifferenz abgestellt.
54	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol + HgCl <sub>2</sub> + 5% Ni(CO) <sub>4</sub> 200 cc/h	130°	24 "	10 "	88	7,15	9 %	Kont. Ni-frei
55	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	14%iger Ester 5% Ni(CO) <sub>4</sub> +1%HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150°	30 "	10 "	175	30,8 %	34 % nach 175 Std.	Ni(CO) <sub>4</sub> Zusatz zur Gleichgew.- Einstellung. Trotz Rückführung keine wesentliche Gehaltsstei- gerung.
56	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims 4-5 mm	14%iger Ester +1% HgCl <sub>2</sub> u. Austräge 200 cc/h Ges. 7,7 Ltr.	150°	30 "	10 "	158	53 %	53 % 9,3 Liter	Ni(CO) <sub>4</sub> wurde vor Rückführung der Austräge durch Auskochen im Vakuum entfernt. 6 Rückführungen, Ausbeute 3,08 kg 100% Ester ohne die 14% Umsatz 3% Umsatz/100 <sup>h</sup> = 21,6 %.

Vers. Nr.	Kontakt	Zulauf u. Menge	Temp.	1 : 1	1 / Std.	Std.	Durchschnitt	Spitzenwert	
57	20% NiBr <sub>2</sub> auf Bims 2-5 mm	14 % Ester + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h u. Austräge Frisch 8,05 Ltr.	(150° -160°)	30	10	312	-	35 %	Temperaturmessung falsch. Wiederholung V. 58
56	wie 57	14 % Ester + HgCl <sub>2</sub> 10,1 Ltr. und Austräge 200 cc/h	150°	30	10	288	45,5 % 9,85 kg	52,5 %	Ni(CO) ausgekocht, Austräge zurück. Analyse 20/66682, Kontaktprobe 0,6% Ni Ausstragsprobe 0,08% Ni Ansatz 28%
59	10 % Ni als NiO auf Bims, 97 Std. bei 320-400° reduziert	14 % Ester + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	160°	30	10	24	23,1 %	32 %	Acetylenzersetzung. Alle Austräge sind tief schwarz und enthalten viel Nickelcarbonyl.
60	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims 2-4 mm	14% Ester + HgCl <sub>2</sub> 8,4 Ltr. und Austräge 150 cc/h	150°	30	10	168	45 % 6,54 kg	49 %	Trotz Rückführung keine Ester- steigerung mehr.
61	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Ton S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kontakt 180	14% Ester + HgCl <sub>2</sub> 150 cc/h	150°	30	10	144	28,4 %	42 %	viel Ni(CO) <sub>4</sub> Kontakt nicht brauchbar
62	20 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims + Kaurit Kontakt 181	7,9 Ltr. 14 % Ester und Austräge 150 cc/h	150°	30	10	240	-	68,5	NiBr <sub>2</sub> wird trotz Verklebung mit Kaurit gelöst. Nach Zufahren von Frischlösung wurde keine Esterneu- bildung mehr beobachtet.
63 a	20% NiBr <sub>2</sub> auf Bims 2-4 mm	14 % Ester 200 cc/h	150°	30	10	96	14 %	15,5 %	keine Esterbildung ? Austräge enthalten Ni(CO) <sub>4</sub> und NiBr <sub>2</sub> werden darauf im Ofen 25 entwickelt / gemäss Vers. 174.
63 b	Bimstein	Austräge Ofen 24 V. 63 a	125° 140° 160° 170°	-	-	-	-	-	Der entwickelte Kontakt arbeitet ziemlich gut. Versuch muss wiederholt werden.
n	Pendelkontakt	14% Ester 200 cc/h	150°	30	10	72	37 %	48	

3 Lit. Umformung

Vers. Nr.	Kontakt	Zulauf u. Menge	Temp.	Druck atü	Abgas l / Std.	Versuchsdauer in Stdn.	Estergehalt Durchschnitt	Estergehalt Spitzenwert	Bemerkungen
64	20 % NiBr <sub>2</sub> auf Andarnacher Bims 2-4 mm	14% Ester 150 cc/h	150°	30	10	72	30 %	45,5 %	Das NiBr <sub>2</sub> löst sich sehr ab und der Estergehalt lässt sich schnell nach
65	30 % NiBr <sub>2</sub> , 70% Kieselgur Pillen-Kontakt 184	14% Ester 200 cc/h	150°	30	10	72	32 %	42,5 %	Pillen zerfallen. Kontakt unbrauchbar.
Versuche im Sumpfofen 26									
3	50 g Ni <sub>2</sub> gel. in Hg-haltigem Butanol	Butanol + HgCl <sub>2</sub> 200 cc/h	150-160°	30	30	79	1,09 %	1,92 % nach 12 Std.	7 cbm Kreisgas/h. Es wurden 5 Destillate erhalten, deren Estergehalt 1,92% nicht überstieg. Versch. Unterbrechungen wegen Fliegeralarm.
Ofen 26 nach Umbau zum Riesellofen mit Gasgegenstrom:									
4	10 % NiBr <sub>2</sub> auf 3 mm Bims	Butanol ohne Hg 350 cc/h Alle 12 Std. 5 cc. Hg eingepfr.	150°	30	10	42	17,7 %	44,3 % nach 15 Std.	7 cbm Kreisgas / h Gegenstrom. Ni(CO) <sub>4</sub>
5	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	Butanol 350 cc/h Alle 12 Std. 5 ccm Hg einpr.	150°	30	10	15	29,8 %	45,5 % nach 12 Std.	7 cbm Kreisgas/h Gleichstrom. Ni(CO) <sub>4</sub>

Vers.-Nr.	Kontakt	Temperatur	Druck	Zeit	Ergebnis	Notizen
6	9 kg Kontakt 142 Ni Hg auf Bims	160°	30 atü	10	13	Kreisgas 7 cbm. Ni(CO) <sub>4</sub> Ofen wegen Druckunterschied abgestellt.
7	Ni Hg auf-Bims Kontakt 146	150° - 170°	20 "	10	70	7 cbm Kreisgas. Der Inhalt des Ofens hatte 5,1 % Ester
8	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	150	20 "	10	50	Vers. musste abgebrochen werden, da Gasfilterstein verstopft war und kein Kreisgas mehr durch den Ofen ging.

Versuche in den 1 Ltr.-Öfen 28 u. 29:

1	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	150°	30 atü	4	68	13,6 % nach 40 Std.	Trotz Zusatz von Bromwasserstoff- säure Ni(CO) <sub>4</sub> -Bildung. In gekühl- ter Gasvorl. sehr wenig Ni(CO) <sub>4</sub> . Austräge viel Ni(CO) <sub>4</sub> .
2	10 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims	150°	30 "	4	68	10,1 % nach 40 Std.	Vergl. Vers. 1 In gekühlter Gasvorlage kein Ni(CO) <sub>4</sub> Austräge viel Ni(CO) <sub>4</sub> .

10 Ltr. Ofen Z7 mit unemp. Gemisch

Vers. Nr.	Kontakt	Zulauf u. Menge	Temp.	Druck 1 : 1	Ab- gas	Versuchsdauer in Std.	Estergehalt Durchschnitt	Estergehalt Spitzenwert	Bemerkungen
V. u. 2	-	-	-	-	-	-	-	-	Der Ofen war zum diskontinuierlichen Arbeiten gebaut; da dieser jedoch unzweckmässig war, wurde der Ofen zum Rieselfofen umgebaut.
3	20 % NiBr <sub>2</sub> auf Bims 3-5 mm	14 % Ester 300 cc/h	150°	30	10	120	60 %	73 % nach 12 Std.	viel Ni(CO) <sub>4</sub> 0,5 % Schnelles Abklingen des Estergehaltes
4	wie 3	51 % Ester ohne HgCl <sub>2</sub> 500 cc/h. u. einmalige Rück- führung 24 kg	150°	30	10	240	70 % 18 kg 6-7 kg Verlust	77 %	Versuch hatte viele techn. Störungen. Nach 216 Std. Kontakt erschöpft.
5	wie 3 Bims 2-4 mm	14 % Ester 300 cc/h	150°	30	10	120	57,25 %	77 %	Temp. sehr schwer zu brensen, teilw. zu hoch. Kontakt erschöpft Ni(CO) <sub>4</sub> ++
7	"	60 % Ester 300 cc/h 21,6 kg	150°	30	10	72	69 %	72 %	Der Estergehalt steigert sich nur noch langsam.



mit Kauritleim auf dem Träger zu fixieren. Der Kontakt hielt etwa 10 Tage. Danach war auch bei diesem Kontakt das Nickelbromid vom Träger verschwunden. Vielleicht wendet man besser andere Klebemittel bzw. Härtungstemperaturen an, um zu einem Erfolg zu gelangen.

In den Versuchen V 63 a u. b wurde einer Anregung von Herrn Dr. KRÖPER gefolgt, die Nickelsalz- und Nickelcarbonylhaltigen Austräge in einem zweiten Ofen durch Niederschlagen auf Bimsstein zu entwickeln, um so den Kontakt zu regenerieren. Der 2. Ofen sollte dann nach Erschöpfung des ersten wiederum als Kontaktofen gefahren werden. Es zeigte sich, dass der durch Entwickeln der Austräge von Versuch 63 a erhaltene Kontakt für die Katalyse im V. 63 b durchaus geeignet war. Dieser Versuch mit mehrfachem Pendeln muss noch wiederholt werden. Es erscheint erfolgversprechend. Die übrigen in der Liste aufgeführten Versuche zeigen einerseits die Erprobung von neuen Kontakten, andererseits sollten sie die Maximalbelastungen und Ausbeutespitzen im Rieselfverfahren erproben. Die letzten Versuche dienten hauptsächlich zur Darstellung grösserer Mengen hochprozentigen Esters, um durch Aufarbeitung derselben, Erfahrungen über Menge und Art von Nebenprodukten zu sammeln. Weiter erwähnte Versuche über kontinuierliches Arbeiten im Sumpf, Rieseln mit Gasgegenstrom und Flüssigkeitsumlauf und über das diskontinuierliche Arbeiten lieferten so schlechte Ergebnisse, dass auf die Diskussion derselben verzichtet werden kann. Die Ergebnisse der Aufarbeitung der Austräge werden im 3. Teil dieses Berichtes besprochen.

Über die Ofenversuche kann zusammenfassend folgendes gesagt werden:

Es galt geeignete Methoden zu finden, die Lebensdauer der für die Acrylestere synthese im kontinuierlichen Verfahren benützten Kontakte zu erhöhen und ihre Aktivität zu steigern. Was die Aktivität betrifft, so stellen die 10 u. 20%igen Nickelbromidkontakte immer noch die besten Katalysatoren dar. Ein geringer Zusatz von Quecksilberchlorid wirkt fördernd auf die katalytische Aktivität.

Durch die Löslichkeit von Nickelbromid in Butanol und anderen Alkoholen und durch seine Tendenz, Nickelcarbonyl zu bilden,

Ist die Lebensdauer jedoch sehr beschränkt. Selbst wenn die nickelbromidhaltigen Austräge mehrmals zurückgeführt werden, tritt nach einiger Zeit keine Erhöhung des Estergehaltes mehr ein. Das bedeutet, dass das Nickelbromid, selbst wenn es nicht völlig in Nickelcarbonyl übergegangen ist, sich in eine Form umwandelt, die katalytisch nicht mehr wirksam ist (Kontaktvergiftung). Es wird vermutet, dass es mit dem Butanol-Verbindungen eingeht, die nicht mehr dissoziieren, da diese Verbindungen sich nicht mit Wasser ausschütteln lassen und keine Reaktion mit Dimethylglyoxim geben. Erst nach der Zerstörung mit starken Säuren wird die Nickeldimethylglyoximfällung wieder erhalten.

Nicht zu Ende geführte Versuchsreihen, wie das Fixieren des Nickelbromids mit Klebmitteln, die härtbar sind, und das mit Pendelversuchen bezeichnete alternierende Rieseln und Entwickeln der Kontakte mit den nickelhaltigen Austrägen, erscheinen noch erfolgversprechend.

In diesem Abschnitt werden kleinere Laborversuche geschildert, die im Rahmen der Arbeiten über die Acrylestersynthese erwähnenswert sind.

Da die Bestimmung von Acrylsäurebutylester neben Butanol im Labor bisher nur durch Ermittlung der Verseifungszahl vorgenommen wurde und die Bestimmung der Hydrierzahl wegen der langen Dauer ihrer Ausführung nur in wichtigen Fällen angewandt wurde, sollte versucht werden, die Bromzahl zur Ermittlung des Gehaltes an Acrylester heranzuziehen. Es wurde die Substanzprobe mit Brom in Eisessiglösung  $\frac{1}{4}$  -  $\frac{1}{4}$  Std. bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Danach wird das unverbrauchte Brom mit arseniger Säure zurücktitriert.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

% Acrylester	30,7%	46 %	61,5 %	86,5 %	100 %
Bromzahl nach $\frac{1}{4}$ Std.	87,4	69,7	111,4	65,9	-
$\frac{1}{2}$ "	121	115,6	128,7	113,5	-
$\frac{3}{4}$ "	118	155	115,7	156,7	-
1 "	103,9	120	146,7	171,8	-
$\frac{1}{4}$ "	106	120			
berechnet:	38,4	52,5	77	108	125

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, ist die Bromzahl für die Bestimmung von Acrylester unbrauchbar.

Ferner wurde die Einwirkung von Schwefel auf Nickelcarbonyl untersucht. Bei  $100^{\circ}$  war nach 24 Std. alles Nickelcarbonyl in Nickel-sulfid umgewandelt, wie durch Analyse des erhaltenen Produktes nachgewiesen wurde.

Um den Grundkörper der von HIEBER (Z.f.anorg.Chemie 233.S.359 (1937) ) entdeckten Merkaptoeisentricarbonylverbindungen herzustellen, wurde Eisentetracarbonyl mit 20 atü  $H_2S$  90 Std. bei  $25-50^{\circ}$  in der Schüttelbombe behandelt. Das erhaltene rotbraune Produkt entsprach nach der Reinigung der gesuchten Verbindung  $FeSH(CO)_3$  Eisentricarbonylhydrosulfid, wie durch Elementaranalyse belegt wurde.

Darstellung von Nickelamalgane auf Träger. Apparaturskizzen liegen dem Bericht bei:

Das Trägermaterial ( in den meisten Fällen italienischer Bims) wird in einen evakuierten Topf gebracht und die Oberfläche mit einem Sieb bedeckt, derart, dass beim Einfüllen des Quecksilbers der Bims unter der Hg-Oberfläche gehalten wird. Nach dem Einfüllen des Quecksilbers wird evakuiert und nach Erreichen des gewünschten Vakuums wieder Luft eingelassen. Das kann öfter bei mehr oder weniger starkem Vakuum, unter Umständen mit gleichzeitigem Heizen wiederholt werden. Nach dem Abgiessen des Quecksilbers wird der Bims durch Schütteln und Sieben vom oberflächlich anhängenden Quecksilber befreit. Er enthält durchschnittlich 65-85% Hg.

Dieser Kontakt wird nun bei  $300^{\circ}$  in der Rührapparatur, die als Skizze beiliegt, mit Nickelcarbonyl behandelt. Einzelheiten sind aus dem Bericht von Dr. HAAG, Op., zu ersehen. Der fertige Kontakt stellt in frischem Zustand silberglänzende teilweise zusammengebackene Körner dar, die Wasserstoffperoxyd unter starker Wärmetönung zersetzen und nach einigen Tagen an der Oberfläche schwarzes Nickel abscheiden.

Destillation und Aufarbeitung von hochprozentigen Ofenausträgen.

70%iger Ester aus Ofenausträgen wurde im Vakuum unter Zusatz von

Äthylblau an der Widmerkolonne destilliert. Die hochprozentigen Fraktionen vom  $K_p$  42-48°/ 1 mm wurden analysiert und mit Acrylsäurebutylester aus der Esterfabrik verglichen.

Esterprobe: aus Fabrik	% Ester	% Säure	% C	% H	Polymerisations- Ausbeute:	k-Wert:
	100%	-	65,58	9,44	100 %	98,5
I	88,0 89,0	3,2 3,6	65,59	9,39	95	76
II	89,7 91,7	2,2 4,7	65,76	9,63	97	92
III	90,5 88,7	1,8 2,5	65,62	9,78	95	93
IV	91,5 90,8	0,7 1,1	65,59	9,43	97	86
V	92,5 92,3	1,8 0,7	65,74	9,86	94	88

Zur weiteren Reinigung wurde durch Schütteln mit Sodalösung entsäuert und durch Abkühlen auf - 30° das Wasser ausgefroren. Dann wurde nochmals destilliert

Probe:	% Ester	% Säure	% C	% H	Hydrier- zahl:	Ausbeute	k-Wert:
A II	95,7	0	65,48	9,63	152	100 %	94,5
B II	97,5	0	65,84	9,73	153	100 %	88
A II				berech-	149		
B II				net	152		
ber. f. 100% Ester			65,58	9,44	156		

Durch Auswertung der Analysenergebnisse wurde festgestellt, dass diese Fraktionen nur aus Acrylester und Butanol bestehen und keine weiteren Nebenprodukte in nachweisbarer Menge enthalten.

Weitere Austräge wurden aufgearbeitet mit dem Ziel, die höhersiedenden flüssigen Anteile zu identifizieren, die besonders nach öfterer Austragsrückführung auftreten.

Es wurde dabei auch besonders auf die einwandfreie Bestimmung des in den Vorläufen befindlichen Nickelcarbonyls Wert gelegt, da von anderer Seite das Vorhandensein des Nickelcarbonyls bezweifelt wurde. Es wurden eindeutig im Austrag von Vers. 3/Ofen 27 (13,5 kg) 0,5% Nickelcarbonyl durch Titration der Vorläufe und Kühlfalleninhalte mit methanolischer Bromlösung und anschließender Ni-Bestimmung in dieser Lösung nachgewiesen (= 67,5 g Carbonyl/13,5 kg). Dieser %-Gehalt stellt im übrigen noch einen niedrigen Wert dar. Andere Ofenausträge enthielten mehr als 5% Ni(CO)<sub>4</sub>.

Durch mehrfache Fraktionierung der Ofenausträge V.58/24 u.V.3/27 konnten insgesamt etwa 12-13 kg 90-95%iger Acrylsäurebutylester gewonnen werden.

Drei hochprozentige Esterproben gingen zur Untersuchung.

Analyse Nr. 30/40/71050

Esterprobe:		I	II	III	ber. f. 100%
% Acrylsäure	Labor.	0,77	1,16	1,13	0
	Analyse	0,64	0,9	0,96	
% Ester	Labor	89 %	93,8	90,4	100
	Analyse	93 %	96,7	92,7	
Hydrierzahl		141	141	143	156
Garaus % Ester		90,5	90,5	91,6	100
% C		65,84	65,43	65,10	65,58
% H		9,69	9,71	9,57	9,44
% O		24,9	25,1	25,8	24,98
Polymerisation:					
% Gehalt der Emulsion		23,4	24,4	25,4	-
Koagulat		3 g	-	-	-
% Ausbeute		82	94	94	100
k-Wert		66	72	74	98

Die niedrigen k-Werte beruhen wahrscheinlich auf dem Gehalt des Esters an freier Acrylsäure und dem Wassergehalt. Es zeigten sich nämlich bessere Polymerisationsergebnisse bei den früheren hochprozentigen und entsäuerten Esterproben (S. 8).

Zur Verhinderung der Polymerisation bei der Vakuumdestillation wurde Methylenblau medicinale zugesetzt. Es blieben hierbei jedoch stets etwa 5-8% der Destillationscharge als zähes nicht mehr destillierbares Polymerisat zurück.

Aus der Überlegung heraus, dass die Wirksamkeit der Polymerisationsverhinderer hauptsächlich darin liegt, Peroxyde zu zerstören, sie also reduzierende Eigenschaften besitzen, die beim Methylenblau nicht vorhanden sind, wurde die Wirkung der reduzierten Form des MB, das Leukomethylenblau als Polymerisationsverhinderer mehrfach geprüft. Es zeigte ganz ausgezeichnete Eigenschaften. Bei einem Zusatz von weniger als 1<sup>o</sup>/oo zur Destillationscharge wurde keine Spur Polymerisat gefunden.

Das Leuko-MB lässt sich einfach aus MB mit Hydrosulfit darstellen, nur oxydiert es sich an der Oberfläche ausserordentlich leicht bei Luftzutritt, lässt sich dann aber trotzdem noch verwenden.

#### Aufarbeitung der Destillationsrückstände.

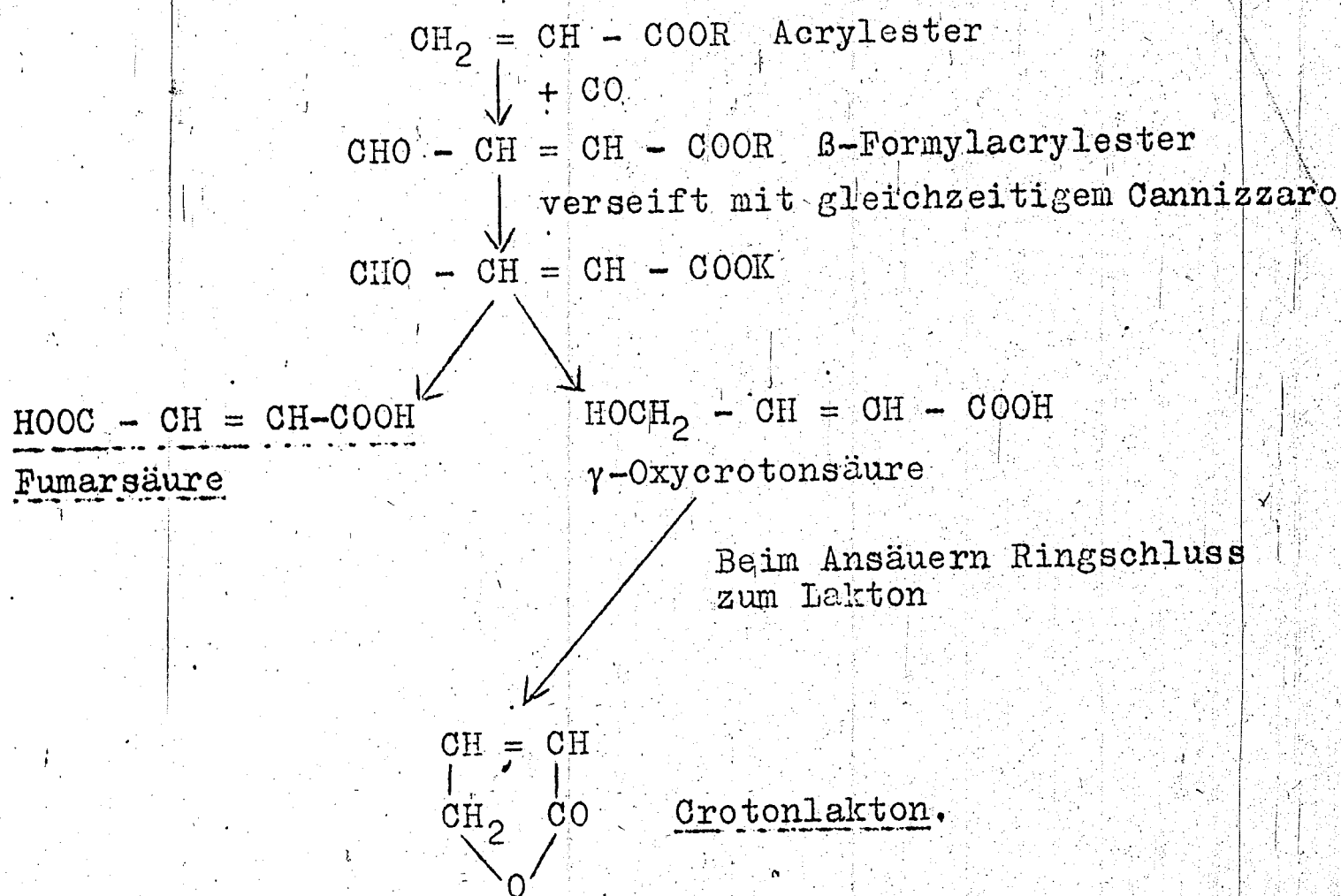
Die nach der Destillation der Ofenausträge anfallenden Rückstände stellen ein dickes Öl dar, welches von festen anorganischen und organischen Substanzen durchsetzt ist. Es ist etwa zu 2/3 destillierbar und zwar mit einem Siedebereich von 56-160<sup>o</sup>/ 1 mm. Die Farbe der Fraktionen vertieft sich von farblos bis tiefgelb. Die Fraktionen lassen sich teilweise verseifen und auch teilweise hydrieren, das heisst es sind noch Doppelbindungen vorhanden. Beim Erhitzen mit Benzoylperoxyd wird keine merkliche Polymerisation mehr beobachtet. Sie reduzieren ammoniakalische Silberlösung, geben aber keine Aldehyd- oder Ketonderivate.

Durch mehrfache fraktionierte Destillation mit und ohne Anwendung von Vakuum konnten keine einheitlichen Stoffe isoliert werden.

Daher wurde versucht, durch Verseifung definierte Substanzen zu erhalten. Das gelang auch teilweise. So konnte mit Sicherheit Fumarsäure identifiziert werden und Anhaltspunkte für das Vorhandensein des Crotonlaktone gewonnen werden, welches stets als

Die Fumarsäure begleitendes Öl gefunden wurde.

Für das Entstehen der Fumarsäure wird folgendes Reaktionsschema angenommen:



Wie gesagt, konnte das Laktone noch nicht isoliert werden. Jedoch sprechen Siedebereich und die Eigenschaft des Öles, ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren, sehr für das Vorhandensein des Laktone. Die oben geschilderten Rückstandsfraktionen würden nach dem Reaktionsschema den  $\beta$ -Formylacrylester enthalten. Auch dieser konnte noch nicht isoliert werden. Über die Art der weiteren Begleitstoffe kann noch nichts ausgesagt werden. Es wird jedoch vermutet, dass dimerer Acrylester ebenfalls einen Bestandteil des Rückstands bildet.

) Versuche zur Darstellung von Acrylester durch Vinylierung von Ameisensäureester



Die Ameisensäure und ihre Derivate, wie Ester, Amide und Nitrile, besitzen ein aktives Wasserstoffatom. Da bekannt ist, dass Acetylen

sich an Stoffe mit aktivem Wasserstoff leicht anlagert unter Bildung von Vinylverbindungen und die Reaktion zwischen Acetylen und Blausäure (das Nitril der Ameisensäure) zur Darstellung von Acrylnitril bereits in halbertechnischem Maßstab angewendet wird, sollte auch die Reaktion von Ameisensäureester mit Acetylen untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurde Ameisensäureester in Gegenwart von katalytisch wirksamen Substanzen mit Acetylen unter verschiedenen Bedingungen behandelt. Grenzen waren gegeben durch die leichte Verseifbarkeit der Ameisensäureester und ihre Zerfallstemperaturen (150-180°) und durch die bekannte Zerfallstendenz des Acetylens bei Druck über 20 atü und Temperaturen über 100°.

Die Versuche wurden drucklos in einer Glasapparatur bzw. in einem Kontaktofen und unter Druck in der Schüttelbombe durchgeführt. Eine Skizze der Glasapparatur liegt als Anlage diesem Bericht bei. Der Ester wurde im Acetylenstrom verdampft und passierte das auf 100° mit Dampf geheizte Kontaktrohr. Über diesem wurden die Dämpfe kondensiert und über ein Syphonrohr in den Verdampfer zurückgeleitet. Nach 12 - 24-stündiger Laufzeit wurde der Verdampferinhalt destilliert und festgestellt, ob höher als Ameisensäureester siedende Bestandteile vorhanden waren. Acrylester konnte in keinem Fall nachgewiesen werden, auch nicht bei Ausführung der Versuche unter Druck in der Bombe. Es wurden die verschiedensten Kontakte ausprobiert. Die Anwendung von alkalischen Kontakten verbietet sich durch die leichte Verseifbarkeit der Ameisensäureester. Deshalb wurde für alkalische Kontakte Formanilid verwendet. Auch hier wurde Acrylanilid nicht beobachtet.

Die Versuche über die Synthese von Acrylestern mussten wegen Übernahme eines anderen Arbeitsgebietes abgebrochen werden.

*A. Weidling*



B. 4/2

Betreff: Über die katalytische Acrylsäurebutylesterdarstellung  
im Rieselofenverfahren mit Nickelkontakten.

Bericht der Herren Dr. HECHT,  
Dr. MERKEL II,  
Dr. REINDL.

vom 15.8.1941

Bitte zurück an  
Büro Hauptlaboratorium

Über die katalytische Acrylsäurebutylesterdarstellung im Riesellofenverfahren mit Nickelkontakten.

- I. Einführung.
- II. Versuchsbedingungen
  - 1.) Der Riesellofen
  - 2.) Kontakte und Kontaktträger
  - 3.) Temperatur und Druck
  - 4.) Zulauf
  - 5.) Durchführung der Versuche und analytische Bestimmungen.
- III. Die Acrylesterdarstellung.
  - A) Mit Ni-Metall- und NiO-Kontakten
  - B) Mit  $NiJ_2$ ,  $NiBr_2$  und einigen Komplexverbindungen des  $NiBr_2$ 
    - 1.) Katalytische Wirksamkeit der Kontakte
      - a) Wirksamkeit von  $NiJ_2$  (im Vergleich zu  $NiBr_2$ )
      - b) Wirksamkeit von  $NiBr_2$ 
        - $\alpha$ ) Abhängigkeit der Esterausbeute von der Versuchsdauer (Erläuterung zu Fig. 3)
        - $\beta$ ) Einfluss der <sup>verschiedenen</sup> Versuchsbedingungen auf die Esterausbeute
        - $\gamma$ ) Reaktionsgeschwindigkeit der Esterbildung
      - c) Wirksamkeit der  $NiBr_2$ -Komplexsalze.
    - 2.) Zur Frage des Unwirksamwerdens des Kontaktes
      - a) durch mechanischen Zerfall des Kontaktträgers
      - b) durch die Löslichkeit des Ni-Salzes in Alkohol
        - $\alpha$ ) Vorversuche
        - $\beta$ ) Riesellofenversuche

Durchschlag

c) durch Nickelkarbonylbildung

a) Vorversuche

β) die  $\text{Ni(CO)}_4$ -Bildung im Rieselofen

1.) im Abgas

2.) in den Austrägen

3.) Die Untersuchung des aus den Austrägen isolierten Rückstandes

a) Gewinnung des festen Rückstandes

b) Eigenschaften

c) Analysenergebnisse

4.) Die Rieselofenverfahren

a) Die Verfahren mit  $\text{NiBr}_2$  als Katalysator

α) Methoden mit fixiertem Kontakt

β) Methoden mit Kontakten, die nicht auf einer Trägermasse niedergeschlagen sind.

b) Verfahren mit schwerlöslichen Kontakten

c) Verfahren mit flüssigen Kontaktträgern.

IV. Zusammenfassung.

Durchschlag

I. Einführung.

Durch die grundlegende Entdeckung von Dr. REPPE, nach welcher aus Alkoholen, Kohlenoxyd und Acetylen auf katalytischem Wege die Darstellung der Acrylsäureester gelang, wurde es möglich, diese für das Kunststoffgebiet äusserst wichtigen Körper nunmehr katalytisch in einer Stufe aus einfachen Bausteinen aufzubauen. Als Katalysator sind vor allem Nickelsalze geeignet.

Die katalytische Wirksamkeit einer grossen Anzahl von Nickelverbindungen für diese Reaktion, desgl. die Versuchsbedingungen, bei denen die Esterbildung katalysiert wird, ist in längeren Versuchsreihen von Dr. WESCHKY und Dr. K. WOLF geprüft worden (1a).

Es wurde festgestellt, dass die Nickelhalogenide die besten Katalysatoren sind, deren Wirksamkeit von  $NiCl_2$  über  $NiBr_2$  nach  $NiI_2$  zunimmt. Die von Dr. WESCHKY durchgeführten Versuche ergaben weiterhin, dass für die "kontinuierliche Gewinnung von Acrylsäure-Estern auf katalytischem Wege nur das Rieselofenverfahren über festangeordneten Kontakten" in Frage kommt. Nebenprodukte konnten nur wenige gefasst werden. Der weitere Ausbau des Rieselofenverfahrens scheiterte daran, dass nach den Versuchsergebnissen die Nickelkarbonylbildung, die als Nebenreaktion auftreten soll, und das Ablösen des  $NiBr_2$  vom Kontaktträger die Kontaktsubstanz nach kurzer Zeit zerstören. Es wurde nicht untersucht, ob hierbei die Nickelkarbonylbildung oder das Lösen der Kontaktsubstanz im Alkohol die grössere Wirkung hat.

Die Untersuchungen über die Acrylesterdarstellung - insbesondere die Rieselofenversuche - wurden von uns seit März 1941 weitergeführt mit dem Ziel, folgende Fragen zu klären:

- 1.) Welchen Veränderungen ist die wirksame Kontaktsubstanz bei den gegebenen Versuchsbedingungen unterworfen (siehe Teil III B 2)
- 2.) Wie verläuft der Reaktionsmechanismus der Esterbildung bei

- 1) Vgl. hierzu D.P. Anm. J. 65 758 (O.Z. 11 814) und Referat Dir. Dr. REPPE auf der Kuko vom 18.12.1940 "Eine neue Synthese von Acrylsäure und deren Derivaten".
- 2) Siehe Bericht von Dr. WESCHKY und Dr. K. WOLF vom 21.7.1940 und Bericht von Dr. WESCHKY vom 7.7.1941.

Durchschlag