©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Über Vernickeln

mit

gasförmigen Nickelverbindungen.

Von

Prof. Dr. Johann Oser.

Vortrag, gehalten den 22. November 1893.

(Mit Experimenten.)

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Verehrte Versammlung!

Den Gegenstand meines heutigen Vortrages bildet eine Verbindung, welche im Jahre 1890 von Mond entdeckt wurde und deren Darstellung und Verwendbarkeit auch für weitere, nicht fachliche Kreise Interesse haben dürfte.

Die Entdeckung dieser Verbindung hat seinerzeit unter den Chemikern große Überraschung hervorgerufen, da dieselbe nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse nicht vorauszusehen war und sowohl deren Eigenschaften, als auch die Art der Bildung nach den damaligen Erfahrungen und Anschauungen als unerwartet bezeichnet werden können.

Die Substanz, von der ich spreche, ist das Nickelkohlenoxyd. Es sind in derselben auf 58·6 Gewichtstheile Nickel 152 Gewichtstheile Kohlenoxyd enthalten, oder in 100 Gewichtstheilen der Verbindung sind 27·8 Gewichtstheile Nickel und 72·2 Gewichtstheile Kohlenoxyd vorhanden. Nach dieser Zusammensetzung und nach deren Dampfdichte wird sie durch die chemische Formel $Ni(CO)_4$ ausgedrückt. Das Nickelkohlenoxyd wird durch die directe Einwirkung von Kohlenoxydgas auf metallisches Nickel erhalten, welche Substanzen wohl hinlänglich bekannt sind.

Das Nickel kennen wir als ein fast silberweißes, stark glänzendes Metall von dem specifischen Ge-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

wichte 8·7, weshalb man dasselbe zu den sogenannten schweren Metallen rechnet. Legierungen des Nickels mit anderen Metallen wie Kupfer, Zink etc. sind schon längere Zeit bekannt und unter den Namen Neusilber, Argentan etc. in Verwendung. Seit Einführung unserer Nickelscheidemünzen ist auch das Nickel als solches populär geworden.

Das Kohlenoxyd ist ein brennbares, farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Seine Dichte ist etwas niedriger als die der atmosphärischen Luft. Es brennt mit blassblauer Flamme und liefert dabei Kohlensäure.

Das Kohlenoxyd wirkt in hohem Grade giftig auf den thierischen Organismus und können selbst sehr geringe Mengen desselben in der Respirationsluft den Tod herbeiführen.

Kohlenoxydgas entsteht immer, wenn Kohle bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt, oder wenn Kohlensäure durch glühende Kohlen streicht, und ist bekannt, dass das Verbrennen von Kohlen in Öfen, deren Zug absichtlich oder durch Zufall mehr oder weniger abgesperrt wurde, schwere oder tödtliche Kohlenoxydgas-Vergiftungen hervorrufen kann.

Auch in unserem Leuchtgas sind beträchtliche Mengen von Kohlenoxydgas enthalten, und sind besonders hierauf die so oft vorkommenden Leuchtgas-Vergiftungen zurückzuführen. Das Kohlenoxyd verbindet sich bei hohen Temperaturen leicht mit Sauerstoff, dabei in Kohlensäure übergehend $(CO + O = CO_2)$. Es ist unter diesen Verhältnissen auch im Stande, den

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Metalloxyden Sauerstoff zu entziehen und dieselben zu Metall zu reducieren, eine Wirkung, auf der besonders beim Hochofenprocess die Bildung von metallischem Eisen beruht.

Bei gewöhnlichen Temperaturen hingegen ist das Kohlenoxyd, abgesehen von seiner Wirkung auf den thierischen Organismus, ein sehr indifferentes Gas, und man konnte es sonst nur auf Umwegen in Verbindungen einführen.

Aus diesem Grunde war es daher außerordentlich überraschend, dass metallisches Nickel und Kohlenoxydgas sich schon bei gewöhnlicher Temperatur direct zu verbinden vermögen. Man kann diese Verbindung nach Mond am besten auf folgende Weise erhalten:

Man füllt eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase mit Nickeloxyd, leitet durch dieselbe Wasserstoffgas und erhitzt nach Verdrängung der in der Röhre enthaltenen Luft dieselbe auf ungefähr 400° C. Bei dieser Temperatur entzieht der Wasserstoff dem Nickeloxyd den Sauerstoff und bildet mit letzterem Wasser, welches bei dieser Temperatur dampfförmig auftritt und daher von dem durch die Röhre streichenden Wasserstoff fortgeführt wird, während metallisches Nickel zurückbleibt ($Ni\,O + H_2 = H_2\,O + Ni$).

Tritt kein Wasserdampf mehr auf, ein Zeichen, dass alles Nickeloxyd reduciert ist, so lässt man unter weiterem Durchleiten von Wasserstoff erkalten. Ist die Temperatur der Röhre auf circa 35° C. gesunken, so leitet man nun durch dieselbe Kohlenoxyd-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

gas, worauf sofort die Bildung von Nickelkohlenoxyd beginnt [$Ni + 4\,CO = Ni(CO)_4$].

Man kann das Vorhandensein von Nickelkohlenoxyd leicht nachweisen, wenn man das aus der Röhre entweichende Gas anzündet; es brennt nunmehr mit einer intensiv leuchtenden weißen Flamme, weil dem Kohlenoxyd, welches für sich mit nur sehr wenig leuchtender blassblauer Flamme brennt, nunmehr Dämpfe von Nickelkohlenoxyd beigemengt sind.

Die Bildung von Nickelkohlenoxyd kann man auch dadurch nachweisen, dass man die Entbindungsröhre, durch welche das Gas entweicht, erhitzt. Es belegt sich hierbei die Röhre im Innern mit einem schön weiß glänzenden Spiegel von Nickel. Das Nickelkohlenoxyd wird nämlich bei entsprechend hoher Temperatur geradeauf in seine beiden Bestandtheile: metallisches Nickel und Kohlenoxyd zerlegt [$Ni(CO)_4 = Ni + 4\,CO$].

Leitet man das Gas, welches Nickelkohlenoxyd enthält, durch eine U-förmige Röhre, welche sich in einer Kältemischung, z. B. aus Eis und Kochsalz bestehend, befindet, so sammelt sich in derselben das Nickelkohlenoxyd in flüssiger Form.

Die Condensierung zu einer Flüssigkeit lässt sich aber selbst bei Abkühlung bis auf —21° C. nur dann erreichen, wenn das durch den Kühlapparat geleitete Gasgemenge, bestehend aus Kohlenoxyd und Nickelkohlenoxyd, an letzterem verhältnismäßig reich ist. Ein so reiches Gasgemenge kann man aber nur dann

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

erhalten, wenn man das Kohlenoxydgas über sehr ausgedehnte Nickelschichten streichen lässt.

Das condensierte Nickelkohlenoxyd ist eine farblose Flüssigkeit, von sehr starkem, an den Schwefelkohlenstoff erinnerndem Lichtbrechungsvermögen. — Das specifische Gewicht ist bei 17° C. 1·318. — Es ist unlöslich in Wasser, in dem es in schweren Tropfen zu Boden sinkt. In Alkohol ist es etwas löslich, viel mehr in Chloroform und Benzol, am meisten löslich in Petroleum.

Leitet man daher ein Gemenge von Kohlenoxyd und Nickelkohlenoxyd durch Petroleum hindurch, so wird letzteres von dem Petroleum in beträchtlicher Menge zurückgehalten. Wird eine solche Petroleumlösung rasch erhitzt, so scheidet sich in derselben Nickel ab.

Das Nickelkohlenoxyd wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht angegriffen, und selbst concentrierte Salzsäure ist auf dasselbe ohne Wirkung. Dagegen wird es durch concentrierte Salpetersäure und Königswasser leicht zersetzt.

Das Nickelkohlenoxyd ist leicht flüchtig und kann dasselbe aus einem Glaskolben abdestilliert werden, indem es bei gewöhnlichem Luftdruck schon bei 43° C. siedet. Der Siedepunkt desselben liegt daher nur wenig höher als der des Äthyläthers (des sogenannten Schwefeläthers), welcher bei 35·5° C. siedet.

Die Destillation des Nickelkohlenoxyds erfordert übrigens große Vorsicht, da der Dampf desselben schon

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

bei 60° C. mit großer Heftigkeit explodiert. Selbst bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck sind schon sehr heftige Explosionen beobachtet worden. Es sollte daher diese Operation immer in einem abgeschlossenen Raume so vorgenommen werden, dass der außerhalb desselben befindliche Experimentator gegen Verletzungen durch Glassplitter geschützt ist.

Seines niedrigen Siedepunktes und der großen Tension seiner Dämpfe wegen verdampft das Nickelkohlenoxyd an freier Luft sehr rasch. Einige Tropfen desselben auf ein Uhrglas gebracht, verflüchtigen sich so rasch wie Äther.

So leicht flüchtige Metallverbindungen wie das Nickelkohlenoxyd sind erst seit ungefähr fünfzig Jahren bekannt, so z. B. das Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$, das Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ mit den Siedepunkten von 118° C., resp. 46° C.

Diese Verbindungen lassen sich jedoch nur auf einem verhältnismäßig großen Umwege darstellen, wogegen die Bildung des Nickelkohlenoxydes so einfach ist. Was diesen Körper für den Chemiker so interessant macht, ist ferner einerseits der Umstand, dass Nickel und Kohlenoxyd, denen man a priori ein geringes Vereinigungsstreben zugetraut haben würde, sich so energisch miteinander verbinden, andererseits die Thatsache, dass man diese Verbindung wieder so leicht in seine beiden Constituenten spalten kann.

Letztere Eigenschaft hat auch für die Praxis ein großes Interesse, da man mit Hilfe des Nickelkohlen-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

oxyds glatte, aus beliebigem Metall, Porzellan, Glas etc. bestehende Gegenstände auf die einfachste Weise mit einer glänzenden Nickelschichte überziehen kann. Behufs der Vernickelung auf diesem Wege braucht man nur den betreffenden Gegenstand auf circa 180 °C. zu erhitzen und bei Aufrechthaltung dieser Temperatur einen Gasstrom von Kohlenoxyd und Nickelkohlenoxyd darüberstreichen zu lassen. Es wurden auch bereits von Mond auf diese Verwendung der neuen Substanz die entsprechenden Patente genommen. Da das Eisen in chemischer Beziehung dem Nickel nahesteht, war auch bei jenem eine ähnliche Verbindung wie beim Nickel zu erwarten.

Die von Mond nach dieser Richtung durchgeführten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Der Weg, um Eisenkohlenoxyd herzustellen, ist im wesentlichen derselbe wie bei der Gewinnung des Nickelkohlenoxyds. Die Verbindung entsteht aber hier viel schwieriger als beim Nickel. Die geringen Mengen von Eisenkohlenoxyd, die von Mond bisher gewonnen wurden, ergeben wohl, dass dieses ebenfalls eine bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Verbindung ist und im wesentlichen ähnliche Zusammensetzung und Eigenschaften besitzt wie das Nickelkohlenoxyd, sie waren aber nicht ausreichend, um alle Eigenschaften desselben in genügender Weise feststellen zu können. Die Existenz des Eisenkohlenoxydes erklärt eine Erscheinung, von der man sich früher keine Rechenschaft zu geben wusste. Es wird nämlich jetzt theils zur Beleuchtung, theils

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

zu Heizzwecken vielfach ein Gas benützt, welches man nach seiner Darstellung Wassergas nennt.

Man stellt Wassergas in Großem dar, indem man Wasserdampf durch glühende Kohlen streichen lässt. Es wird dabei das Wasser in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, indem letzterer sich mit Kohle, theils zu Kohlenoxyd, theils zu Kohlensäure verbindet.

Man kann diesen Proceß durch folgende Gleichungen darstellen:

I. H_2O (Wasser) $+ C$ (Kohlenstoff) $= H_2$ (Wasserstoff) $+ CO$ (Kohlenoxyd).

II. $2\,H_2O$ (Wasser) $+ C$ (Kohlenstoff) $= 2\,H_2$ (Wasserstoff) $+ CO_2$ (Kohlensäure).

Der Process wird so geleitet, dass die Reaction I überwiegend und die von II nur in geringem Umfange auftritt, so dass man ein Gasgemenge erhält, welches hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenoxyd mit geringen Beimischungen von Kohlensäure und, da die Luft beim praktischen Betriebe nie ganz ausgeschlossen werden kann, von Stickstoff erhält.

Beispielsweise wurde die Zusammensetzung des im Eisenwerk zu Wittkowitz erzeugten Wassergases zu:

50	Volumprocenten	Wasserstoff
40	„	Kohlenoxyd
4	„	Kohlensäure
und 6	„	Stickstoff

gefunden.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Von diesen Bestandtheilen des Wassergases sind nur die beiden ersten brennbar und können daher nur diese bei der Verwendung desselben zu Heizzwecken Wärme reproducieren. Will man aber das Wassergas zur Beleuchtung verwenden, so bedarf es noch eines Zwischenmittels, um beim Verbrennen des Wassergases neben Wärme auch in entsprechendem Maße Licht zu entwickeln.

Sowohl Wasserstoff als Kohlenoxyd verbrennen nämlich mit nur sehr schwach leuchtender Flamme. Man lässt daher diese auf im wesentlichen aus Magnesia hergestellte Stifte wirken, wodurch diese zum lebhaften Weißglühen gebracht werden und damit eine sehr intensive Lichtwirkung geben.

Bei dieser Verwendung des Wassergases zur Beleuchtung hat man nun die Erfahrung gemacht, dass die Wirkung der Magnesiastifte nach einiger Zeit in so beträchtlichem Maße abnahm, dass man dieselben durch frisch hergestellte ersetzen musste. Bei der Untersuchung dieser Erscheinung fand man, dass die Abnahme der Lichtemission der Magnesiastifte darauf zurückzuführen sei, dass diese bei längerem Gebrauche mit einer dünnen Schichte von Eisenoxyd überzogen waren. Man konnte sich dies erst dann erklären, als man sich die Existenz einer im Wassergas enthaltenen flüchtigen Eisenverbindung vorstellen konnte.

Man hat nun in der That gefunden, dass bei der Leitung des Wassergases in eisernen Röhren sich flüchtiges Eisenkohlenoxyd bildet und das Wassergas ver-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

unreinigt. Damit war nun auch zugleich das Mittel an die Hand gegeben, das Eisenkohlenoxyd aus dem Wassergas durch Waschen desselben mit Schwefelsäure zu entfernen und dessen schädliche Einwirkungen fernzuhalten.

Die Existenz des Eisenkohlenoxydes gibt uns auch die Möglichkeit einer plausiblen Erklärung der Vorgänge bei der Herstellung von sogenanntem Cementstahl.

Es werden nämlich beim Cementieren Schmiedeeisenstäbe, zwischen Holzkohlenpulver eingepackt, in Kisten durch längere Zeit auf hohe Temperatur erhitzt. Das Schmiedeeisen nimmt dabei Kohlenstoff auf und geht in Stahl (Cementstahl) über. Da die Eisenstäbe hierbei bis in den Kern umgewandelt erscheinen, konnte man sich nicht gut vorstellen, in welcher Weise der nicht flüchtige und nicht schmelzbare Kohlenstoff von der Oberfläche der Stäbe in das Innere derselben wandern konnte. Bei der Annahme, dass bei diesem Process das flüchtige und ebenso, unter Abscheidung von Kohlenstoff und metallischem Eisen, leicht zersetzliche Eisenkohlenoxyd gebildet werde, ist das Vordringen des Kohlenstoffes von der Außenseite nach dem Innern leicht erklärlich.

Auch hier sehen wir wieder, wie die Entdeckung einer neuen Thatsache ihr Licht auf bisher dunkle Partien werfen kann und neue Ausblicke öffnet, die dem gesunden Auge bisher unbekannte Gebiete entschleiern.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: 34

Autor(en)/Author(s): Oser Johann

Artikel/Article: Über Vernickeln mit gasförmigen Nickelverbindungen. 351-362