

**481. Otto Pettersson: Kohlenstoffverbindungen von den Metallen der seltenen Erden.**

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

In einem Aufsatz der Zeitschrift für anorganische Chemie von 1893 beschrieb ich ein Verfahren, Chloride der seltenen Erdmetalle von vollkommen neutraler Zusammensetzung zu erhalten durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die bezüglichen Oxyde in einer auf Rothgluth erhitzten Kohlenröhre. Das sublimirte Chlorid zeigte in jedem Fall bei der Analyse die der Formel  $RCl_3$  entsprechende Relation zwischen Metall und Chlor, wie aus dem folgenden Beispiel zu ersehen ist.

Ceriumchlorid (aus reinem  $CeO_2$ ;  $Ce = 140$ )

$$\text{Metall (Ce)} = 55.85 \text{ pCt. } \frac{55.85}{140} = 0.399 = 1.00$$

$$\text{Chlor} = 43.25 \text{ pCt. } \frac{43.25}{35.5} = 1.218 = 3.04.$$

Vor einem Jahr gelang es mir, durch elektrische Reduction in Kohlentiegeln Kohlenstoffverbindungen der seltenen Erdmetalle <sup>1)</sup> (sogen. Carbide) darzustellen, und ich fand bald, dass dieselben ein sehr geeignetes Material für die Darstellung von Chloriden sind und wahrscheinlich auch einen guten Ausgangspunkt für das Studium der Chemie der seltenen Elemente darbieten. Die Reduction der Oxyde wird leicht ausgeführt in einem Kohlentiegel, wie Fig. 1 zeigt. Das massive Kohlenstück, woraus der Tiegel gedreht worden, ist von einem Mantel von Eisenblech umgeben, so dass der obere Theil des Tiegels, welcher während der Reduction glühend wird, durch einen ringförmigen Luftraum von dem Eisenblech getrennt ist. Das von der glühenden Tiegelwand entwickelte Kohlenoxyd verhindert den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu der Innen- und Aussenseite des Tiegels. Der Inhalt wird ferner geschützt durch Auflegen eines ausgebohrten und durchgesägten Deckels von Kohle. Der eiserne Mantel wird mit dem negativen Pol der Dynamomaschine verbunden; als positiver Pol dient eine bewegliche Kohlenstange, welche durch ein Zahnrad eingestellt werden kann. Die Oxyde werden trocken, so wie sie durch Glühen der Oxalate erhalten werden, und mit Kohlenpulver gemischt der Hitze des elektrischen Lichtbogens <sup>2)</sup> ausgesetzt, welchen ein Strom von etwa 60 Volt und 45—100 Ampères liefert.

<sup>1)</sup> Svensk Kemisk Tidsskrift VI No. 7 p. 176. Eingereicht bei der Sitzung d. Chem. Gesellschaft in Stockholm 18. October 1894, wo Präparate von diesen Carbiden vorgezeigt wurden.

<sup>2)</sup> Ich habe nicht nöthig, mich hier über die weiteren Details der Reduction auf elektrischem Wege oder über die Vorsichtsmaassregeln, welche

Der Lichtbogen spielt zwischen der Spitze der positiven Kohlenelektrode und dem Boden des Tiegels, wo sich ein geschmolzener Regulus von Metall-Carbid ansammelt. In dem Maass, wie die Reduction fortschreitet, wird in den Ofen von oben her das Gemisch von Oxyd und Kohlenstoff eingefüllt. In einem mittelmässig grossen Tiegel kann man im Verlauf einer Stunde einen ansehnlichen Regulus darstellen. Die Erscheinung von Flammen, von vergastem Metall herrührend, welche ein sehr brillantes Spectrum zeigen, worin die am meisten hervortretenden Linien (wie z. B.  $Er_{\alpha}$  und  $Er_{\beta}$ )

Fig. 1.

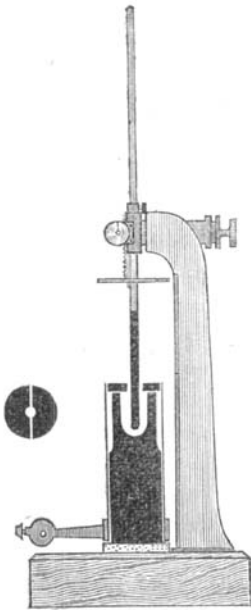
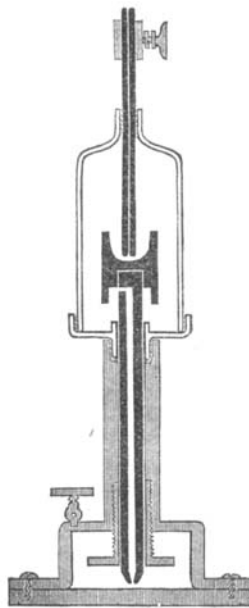


Fig. 2.



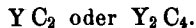
bei Handhabung solcher Ströme einzuhalten sind, zu verbreiten, seitdem Moissan in einer Abhandlung von diesem Jahr in den *Ann. d. Chim. et Phys.* die Technik solcher Experimente in kleinerem wie in grösserem Maassstab ausführlich beschrieben. Der einfache Apparat, welcher in Fig. 1 abgebildet ist, womit ich im September 1894 zuerst die Darstellung von Carbiden der seltenen Erdmetalle ausführte, reicht für diesen Zweck vollkommen aus. Eine andere Anordnung, worin der elektrische Tiegel in eine Porzellan-glocke eingeschlossen ist und die Reduction in einem beliebigen Gase ausgeführt werden kann, zeigt Fig. 2. Ich bediene mich deren zu verschiedenen Zwecken, wie Umschmelzung und Affinirung von Rohproducten, welche in dem gewöhnlichen Tiegel (Fig. 1) erhalten wurden, Darstellung von Chloriden u. s. w. Das Gas tritt durch die untere gebohrte Kohlenstange ein und entweicht durch die ringförmige Oeffnung zwischen der Porzellan-glocke und der oberen Kohlenstange.

renversirt sind, begleitet von weissem Rauch (Oxyd) deutet jedesmal die vollendete Reduction an.

Die Carbide sind krystallinisch, spröde, auf frischer Bruchfläche goldgelb oder messinggelb. Da dieselben aber rasch von der Feuchtigkeit der Luft angegriffen werden, überzieht sich die metallglänzende Bruchfläche mit einer dünnen grauen Oxydschicht beinahe ebenso schnell wie eine frische Schnittfläche von metallischem Natrium an der Luft. Sämmtliche bisher dargestellten Carbide werden von Wasser unter heftiger Entwicklung von Wasserstoff und carburirtem Wasserstoff und unter Abscheidung von Oxydhydrat und graphitischem Kohlenstoff angegriffen. Die Analyse geschieht am besten durch Erhitzen der gepulverten Substanz zur Glühhitze in einem Platinrohr unter Ueberleiten von Sauerstoff. Die gebildete Kohlensäure wird nach einem von mir früher angegebenen Verfahren <sup>1)</sup> in Barytwasser aufgenommen und volumetrisch bestimmt, das Oxyd wird gewogen. Falls dasselbe nicht die Farbe des reinen Oxyds zeigt, ist noch ein kleiner Rest von Graphit vorhanden, der durch anhaltendes und heftiges Glühen an der Luft verbrannt werden muss. Der Graphit wird durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure, Filtriren durch einen Platintrichter mit Asbest und Glühen desselben bestimmt. Einige analytische Resultate mögen hier Platz finden <sup>2)</sup>:

1. Yttriumcarbid (Atomgew. $R''' = 90.7$ )	
Y-Metall . .	$77.55; \frac{77.55}{90.7} = 0.85 = 1.00$
C (chem. geb.)	$18.90; \frac{18.90}{12} = 1.58 = 1.86$
C (graphit.) .	$\frac{2.57}{\phantom{0000}}$
	99.02.

Moissan hat in der Beschreibung seiner grossartigen Arbeit über die Darstellung von Metall-Carbiden auf elektrischem Wege die Meinung ausgesprochen, der ich vollkommen beistimme, dass der graphitische Kohlenstoff als ein accessorischer Bestandtheil dieser Carbide zu betrachten ist, von dem bei der Berechnung ihrer chemischen Formel abzusehen ist. Die chemische Formel dieses Yttriumcarbids ist folglich:



Das specifische Gewicht dieses Carbids wurde von Hrn. Anderson nach dem von mir ausgearbeiteten Verfahren bestimmt zu

$$1) \text{ sp. Gew.} = 4.188 \qquad 2) \text{ sp. Gew.} = 4.183$$

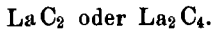
<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte: Kohlensäurebestimmungsmethode von O. Pettersson.

<sup>2)</sup> Ueber die näheren Details verweise ich auf die Originalabhandlung in Bih. K. S. V. A's-Handl. Bd. 21, II No. 1 (Jan. 9. 1895).

## 2. Lanthancarbid (Atomgew. La = 139)

La-Metall . .	83.14;	$\frac{83.14}{139} = 0.59 = 1.00$
C (chem. geb.)	13.14;	$\frac{13.14}{12} = 1.09 = 1.85$
C (graphit.) .	<u>2.99;</u>	
		99.27.

Die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel:



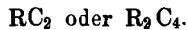
Das spezifische Gewicht wurde gefunden in drei Versuchen

1) sp. Gew. = 4.716    2) sp. Gew. = 4.715    3) sp. Gew. = 4.718.

Ein Beispiel von einem an Graphit reicheren Carbid bildet das Product, welches durch Reduction von Oxyd, welches aus Xenotim stammte, erhalten wurde (Atomgew. R = 109.2). Dieses Carbid, welches ich zuerst von Allen erhalten, wurde nach einer viel umständlicheren Methode analysirt.

Metall . . . . .	76.06 pCt.;	$\frac{76.06}{109.2} = 0.69 = 1.00$
Oxyd . . . . .	0.38 pCt.;	
Graphit . . . . .	6.48 pCt.;	
Chem. geb. C (aus d. Verlust)	17.08 pCt.;	$\frac{17.08}{12} = 1.42 = 2.04.$

Folglich ist die Zusammensetzung auch hier



Von dem Beryllium ist es mir noch nicht gelungen ein oxydfreies Carbid darzustellen.

Von Cerium hat neulich Hr. Guinchard in dem hiesigen Laboratorium das Carbid erhalten.

Ebenso ist es Hrn. Cand. Larson gelungen ein Carbid aus reiner Niobsäure zu reduciren. Die Beschreibung dieser Versuche wird später erscheinen.

Aus den Carbiden der seltenen Erdmetalle bereitet man am leichtesten, wie schon erwähnt wurde, neutrale Chloride durch Erhitzen in einem Strom von Salzsäure bei lebhafter Glühhitze, wobei die Chloride sublimiren. Zur Umdestillation oder Fractionirung solcher Producte benutze ich ein Rohr von Iridium Platin. Darin können jedoch nicht die Carbide selbst ohne weiteres erhitzt werden, weil das Metall darin sich bei Rothgluth mit dem Platin legirt.

Stockholms Högskolas Laboratorium.