

bedeckt. Diese sind jedoch Chlor-acetimidchlorid und kein Ketimid-Chlorhydrat. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet: hierbei gehen sie in das Imid der Chlor-essigsäure, $\text{NH}(\text{CO}.\text{CH}_2.\text{Cl})_2$, über. Dieses bildet weiße Krystalle vom Schmp. 195° , die die Schleimhäute angreifen und zum Niesen reizen.

0.1310 g Sbst.: 0.2208 g AgCl. — 0.151 g Sbst.: 11.3 ccm N (17° , 765 mm, 50-proz. KOH).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_2$. Ber. Cl 41.77, N 8.23. Gef. Cl 41.70, N 8.84.

465. H. Huber, L. Kirschfeld und A. Sieverts: Vanadin, Titan und Wasserstoff.

(Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen¹⁾ sind in letzter Zeit vergleichbare Zahlen über das Wasserstoff-Absorptionsvermögen der seltenen Erdmetalle, des Zirkoniums und des Thoriums bekannt geworden. Die folgende Mitteilung faßt in aller Kürze ähnliche Messungen am Vanadin und Titan zusammen, deren ausführliche Wiedergabe an anderer Stelle erfolgen soll. Die kurze Darstellung mag sich dadurch rechtfertigen, daß sie bisher unbekannte Regelmäßigkeiten an einer Reihe von Elementen erkennen läßt.

Vanadin und Wasserstoff.

In seiner klassischen Arbeit über das Vanadin hat H. E. Roscoe die Aufnahmefähigkeit des Elements für Wasserstoff als erster beobachtet. Beim Erhitzen und Abkühlen des Metalls in Wasserstoff entstanden metallisch aussehende Produkte, die luft-empfindlich oder pyrophor waren und bis zu 1.3% Wasserstoff enthielten²⁾. Später ist das Absorptionsvermögen des Metalls noch einmal von Muthmann und seinen Mitarbeitern³⁾ untersucht worden mit dem erstaunlichen Ergebnis, daß bei andauerndem Erhitzen in strömendem Wasserstoff die Gewichtszunahme des Metalls schließlich 17% betrug, was einem Atomverhältnis V:H = 1:9 entspricht. Das Produkt war schwarz und völlig luft-beständig. Wir haben diese Versuche ebenso wenig bestätigen können, wie Prandtl und Manz⁴⁾, deren Ergebnisse uns erst nachträglich bekannt wurden.

Für die folgenden Versuche stand eine Probe Vanadinmetall aus dem Untersuchungslaboratorium der Firma Siemens & Halske, Berlin, zur Verfügung. Wir möchten dafür dem Leiter des Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. Gerdien, auch an dieser Stelle danken. Das harte, grobkrystallinische Metall ließ sich nur zum kleinen Teil pulvern. Die Hauptmenge wurde in Form von Bohrspänen verwendet. Bei der qualitativen Untersuchung wurden geringe Mengen Eisen (1.4%) und Aluminium und Spuren eines in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes gefunden. Bei der Gewichts-Analyse ergab sich

¹⁾ Z. a. Ch. **131**, 65 [1923], **146**, 149 [1925], **150**, 261 [1926], **153**, 289 [1926] und Z. El. Ch. **32**, 105 [1926].

²⁾ Ann. Suppl. **7**, 70 [1870], **8**, 95 [1872].

³⁾ Muthmann, Weiß und Riedelbauch, A. **355**, 85 [1907].

⁴⁾ Z. a. Ch. **79**, 216 [1913].

ein Gehalt von 90% V^{4a}). Die Messung der Absorption geschah in bekannter Weise; dabei befand sich das Vanadin in einem Porzellan-Schiffchen innerhalb eines Porzellan-Rohres. Später wurde ein Quarz-Kolben benutzt. Zunächst absorbierte das Metall weder bei Zimmer-Temperatur, noch beim Erhitzen. Reaktionsfähig wurde es erst, nachdem es im Vakuum etwa 1 Stde. auf 1100° erhitzt war, wobei geringe, von Versuch zu Versuch wechselnde Mengen (1.3–4.7 ccm/g V) eines brennbaren Gases (H₂?) entwichen. So aktiviert, nahm das Metall bei hohen Temperaturen sehr schnell Wasserstoff auf, die Volumen-Einstellungen erfolgten rasch und sicher von beiden Seiten. Auch ließ sich der Wasserstoff bei 1100° leicht vollständig abpumpen, so daß am Schluß jeder Versuchsreihe die Gesamtmenge des gebrauchten Wasserstoffs kontrolliert werden konnte. Die bei anderen Metallen als „Alterungs-Erscheinungen“ bekannten Unregelmäßigkeiten bei der Aufnahme und Abgabe des Wasserstoffs haben wir am Vanadin nicht beobachtet. Unterhalb 400° absorbierte das Metall träge, bei 300° wurden die End-Einstellungen langsam erreicht, und beim Abkühlen auf Zimmer-Temperatur ergaben sich stark schwankende Absorptionswerte. Die höchste, beim Abkühlen in Wasserstoff von Atmosphären-Druck aufgenommene Gasmenge betrug 122.6 ccm Wasserstoff auf 1 g Metall. Das Produkt enthielt also 1.09% H₂, entspr. einem Atomverhältnis von V:H = 1.00:0.56, doch liegt der wahre Gleichgewichtswert wahrscheinlich noch höher. Das mit Wasserstoff beladene Vanadin war hell und metallglänzend; an der Luft färbte es sich rasch dunkler und wurde endlich dunkelgrau. Pyrophor war keines der Produkte. Die Dichte des Vanadins wurde zu 5.684, die des Vanadinwasserstoffs (mit 123 ccm H₂ in 1 g Metall) zu 5.303 bestimmt. Durch die Aufnahme von Wasserstoff verringerte sich also die Dichte des Metalls um fast 7%⁵).

Die für Wasserstoff von Atmosphären-Druck erhaltenen und auf 1 g Metall umgerechneten Wasserstoff-Mengen (ccm NTP) sind in Tabelle 1 zusammengestellt; dabei sind für 500–1100° nur solche Zahlen aufgenommen, die durch Kontrollversuche bestätigt waren, während für 300° und 20° die höchsten gemessenen Werte angeführt sind. Für die Zeichnung der Isobare (Fig. 3) ist als Abszisse die Celsius-Temperatur, als Ordinate die Zahl der von 1 Atom Vanadin gebundenen Wasserstoff-Atome benutzt (vergl. auch die letzte Zeile von Tab. 1).

Tabelle 1.

Temp.	Zimmer-Temp.	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°
ccm H ₂ , absorbiert von 1 g Vd	122.6	66.11	22.47	11.23	7.06	4.51	3.23	2.59	2.31	2.01
g-At. H, absorbiert von 1 g-At. Vd . .	0.556	0.301	0.102	0.051	0.032	0.021	0.015	0.012	0.011	0.009

^{4a}) Mit der Herstellung möglichst reinen Vanadins sind wir beschäftigt. Es wird wahrscheinlich größere Absorptionswerte zeigen. Die Zahlen der Tabelle 1 beziehen sich auf das unreine Metall der Versuche. ⁵) Messungen von Hrn A. Gotta.

In Fig. 1 sind Isothermen des Systems Vanadin-Wasserstoff wiedergegeben. Bei 300° verliefen die Einstellungen bei Gasentziehung so langsam, daß auf eine Wiederholung der Versuche verzichtet wurde. Dagegen wurde die 400°- und 600°-Kurve sowohl bei steigendem wie bei fallendem Druck aufgenommen. Die absorbierten Mengen sind bei 800° wie bei 600°, annähernd auch noch bei 400°, der Quadratwurzel aus dem Wasserstoff-Druck proportional; bei 300° versagt diese Beziehung.

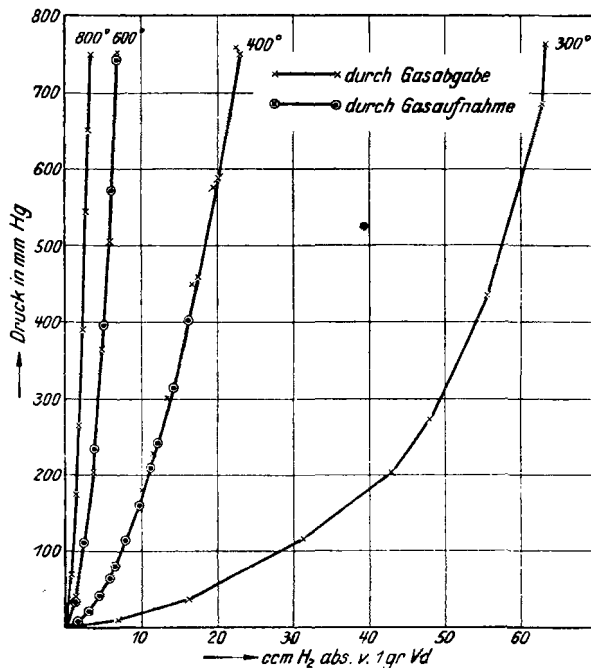


Fig. 1

Titan und Wasserstoff.

Einen mit Titanoxyd verunreinigten Titanwasserstoff erhielt Cl. Winkler⁶⁾ 1890, als er Titandioxyd mit Magnesiummetall in einer Wasserstoff-Atmosphäre reduzierte. Einige Jahre später stellte E. A. Schneider⁷⁾ aus amorphem Titan durch Erhitzen und Abkühlen in Wasserstoff einen stark pyrophoren Titanwasserstoff dar, über dessen Zusammensetzung er weiter keine Angaben macht. M. Billy⁸⁾ gibt für das Titanhydrid die Formel Ti_4H_5 an; das von ihm analysierte Produkt war aus $TiCl_4$ durch Erhitzen mit Natriumhydrid im Wasserstoff-Strom gewonnen worden. Über gasförmige Verbindungen von Titan mit Wasserstoff liegen widersprechende Angaben vor, die zur Zeit nachgeprüft werden.

Das für unsere Versuche benutzte Titan haben wir durch Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Natrium in einer evakuierten Eisenbombe hergestellt. Das von der Deutschen Gasglühlicht Auer-Gesellschaft, Berlin, bezogene Titan-tetrachlorid wurde durch fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt (benutzte Fraktion:

⁶⁾ B. 23, 2661 [1890].

⁷⁾ Z. a. Ch. 8, 81 [1895].

⁸⁾ A. ch. [9] 16, 5 [1921].

136° ± 0.25°, unkorrigiert). Das Natrium, als Natrium pro analysi von E. Merck bezogen, sublimierten wir im Vakuum. Das gewonnene Titanmetall war teilweise zu kleinen, silberweißen Kugeln zusammenschmolzen, der Rest war dunkel und sehr feinkörnig. Bei der Analyse — Aufschluß mit Kaliumbisulfat und Fällung der Titansäure durch Hydrolyse mit NH₃ — wurden 99.4% Ti gefunden.

Im Vakuum gab 1 g Metall zwischen 800° und 1100° durchschnittlich 13 ccm brennbares Gas ab (wahrscheinlich H₂). Bei niedrigen Temperaturen absorbierte das so vorbehandelte Titan nicht. Erst bei 375° begann die Absorption merklich zu werden, und die Geschwindigkeit wuchs während der Reaktion, offenbar weil sich das absorbierende Metall durch die Reaktionswärme erhitze. Bei höheren Temperaturen erfolgten die Einstellungen (von einem ganz bestimmten Intervall abgesehen) stets glatt und sicher. Bei wiederholter Benutzung derselben Probe ging das Absorptionsvermögen von Versuch zu Versuch um je etwa 2% zurück. Die mit Wasserstoff beladenen Metallkörner waren etwas heller als das Metall selbst und lose zusammengesintert, aber unverändert in ihrer Form. An der Luft wurde die metallglänzende Oberfläche allmählich dunkler.

Die Dichte⁵⁾ des Metalls war 4.523, die des Hydrids (mit 376 ccm H₂ in 1 g Ti) 3.912. Bei der Aufnahme des Wasserstoffs hatte sich also die Dichte um 13.5% verringert.

In Tabelle 2 sind die für Wasserstoff von Atmosphären-Druck gemessenen Absorptionswerte (ccm H₂/1 g Metall) zusammengestellt. Die Ordinaten der Isobare in Figur 3 geben Atome Wasserstoff auf 1 Atom Ti wieder. Obschon die beim Abkühlen auf Zimmer-Temperatur erhaltenen Zahlen nur wenig voneinander abweichen, liegt auch die höchste (407 ccm) viel-

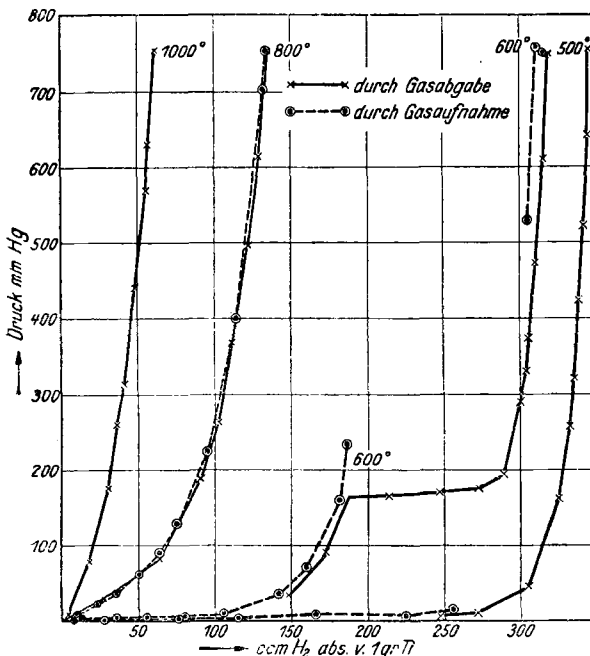


Fig. 2

leicht noch unterhalb des Gleichgewichts. Die von 1 g Titan aufgenommene Wasserstoff-Menge ist so groß, daß sie nur durch den Wasserstoff-Gehalt der Hydride des Lithiums, Natriums und Calciums übertroffen wird.

Tabelle 2.

Temperatur	Zimmer-Temp.	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°
ccm H ₂ , absorbiert von 1 g Ti	407.4	387.7	363.4	328.0	183.9	140.9	98.15	66.09	45.92
g-At. H, absorbiert von 1 g-At. Ti	1.749	1.664	1.560	1.408	0.789	0.605	0.421	0.284	0.197

In der Tafel der Isothermen (Fig. 2) sind alle Arten von Kurven vertreten, die bis jetzt an Metallen mit großem Lösungsvermögen für Wasserstoff ermittelt worden sind. Während die 500°-Isotherme noch die zuerst an den Cermetallen beobachtete Form zeigt, gehorcht die 1000°-Isotherme annähernd der Gleichung

$$\text{absorbierte Menge} = K \sqrt{\text{Wasserstoff-Druck.}}$$

Dazwischen liegen Übergänge zwischen beiden Kurventypen. Besonders interessant ist das Intervall 650–670°, innerhalb dessen die Isothermen sich am stärksten verändern, und im Zusammenhang damit die Isobare steil abfällt (vergl. Fig. 3). Um die Figur 2 nicht zu überlasten, haben wir

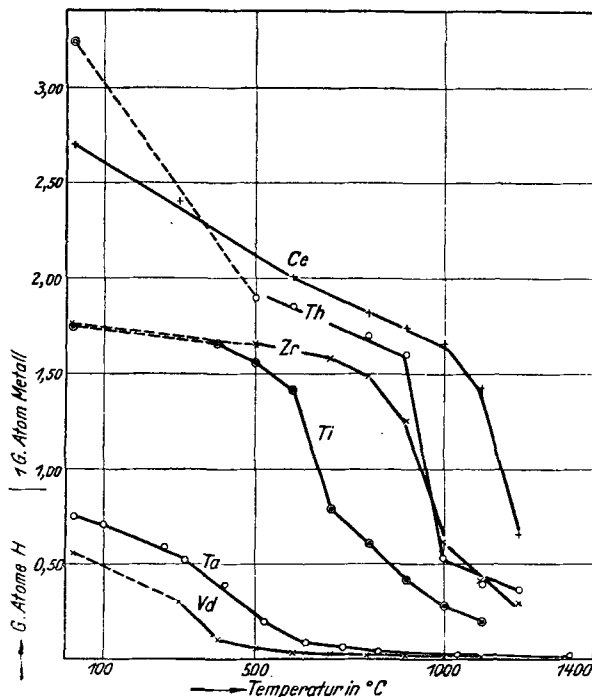
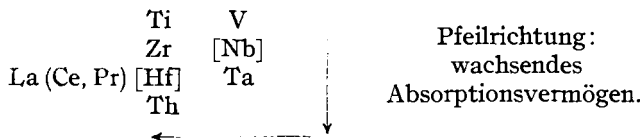


Fig. 3

die dahin gehörenden Messungen nicht eingezeichnet. Auch von den in diesem Temperaturgebiet auftretenden Gleichgewichts-Überschreitungen soll erst in der ausführlichen Abhandlung berichtet werden.

In Figur 3 ist das Wasserstoff-Absorptionsvermögen der Metalle



graphisch durch Zusammenstellung der Isobaren⁹⁾ veranschaulicht. Die Ordinaten bedeuten, wie schon bemerkt, Atome Wasserstoff auf 1 Atom Metall. Unsichere Kurventeile sind punktiert gezeichnet, sie liegen vermutlich zu tief. Nehmen wir an, daß Niob und Hafnium bei der geplanten Untersuchung sich in das Bild noch einfügen werden, so ergibt sich für die beiden in Frage stehenden Gruppen des Periodischen Systems Folgendes:

1. die Form der Isobaren ist für alle Metalle ähnlich;
2. der Steilabfall der Isobaren verschiebt sich zu um so höheren Temperaturen, je größer das Aufnahmevermögen des Metalls für Wasserstoff ist;
3. das Absorptionsvermögen für Wasserstoff wird innerhalb jeder Gruppe mit steigendem Atomgewicht größer;
4. von zwei nebeneinander stehenden Elementen hat das mit der kleineren Ordnungszahl das größere Absorptionsvermögen.

Dem gleichen Typus gehören auch die Wasserstoff-Legierungen des Cers, Lanthans und Praseodyms an. Als Vertreter dieser Gruppe ist in Figur 3 die Isobare des Cerwasserstoffs¹⁰⁾ aufgenommen, die nahe der Thorium-Isobare verläuft. Den Cermetallen und dem Thorium kommt also das höchste (atomare) Absorptionsvermögen für Wasserstoff zu.

Was endlich die Isothermen anbetrifft, so gilt das beim Titan Gesagte, falls man nur die Betrachtung über ein hinreichend großes Temperatur-Intervall ausdehnt, in großen Zügen vermutlich auch für die übrigen Elemente.

Wir möchten diesen Bericht nicht schließen, ohne der wertvollen Hilfe dankend zu gedenken, die uns die Firma W. C. Heraeus, Hanau, bei unseren Versuchen gewährt hat.

Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.,
25. Oktober 1926.

⁹⁾ Für Thorium ist bei 20° ein etwas höherer Wert eingesetzt als bei Sieverts und Roell, Z. a. Ch. 153, 289. Die neue Zahl hat Hr. Gotta an einer von uns selbst hergestellten Thoriumprobe ermittelt.

¹⁰⁾ Die Isobaren des Lanthan- und Praseodymwasserstoffes fallen fast mit ihr zusammen.