

Über die Verbindungen des Cers mit Stickstoff und Wasserstoff

von

F. W. Dafert und R. Miklauz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Wir haben im Verlaufe unserer Studien über das Verhalten verschiedener Metalle gegen Stickstoff und Wasserstoff¹ Gelegenheit gehabt, nicht nur eine Reihe älterer Angaben über das Cer auf ihre Richtigkeit zu prüfen, sondern auch einige neue Beobachtungen zu machen, die im folgenden zusammengestellt seien. Das von uns verwendete Cermetall haben wir teils von der Firma H. Kahlbaum in Berlin, teils von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld erhalten; den letzteren sind wir für die unentgeltliche Ablassung einer größeren Menge technisch reinen Materials zu besonderem Danke verpflichtet. Beide Muster enthielten rund 96% Ce, neben Ceroxyd und geringen Mengen anderer Verunreinigungen. Zu einer weiteren besonderen Reinigung des Metalls reichten die uns zur Verfügung stehenden Hilfsmittel nicht aus; sie war auch in Hinblick auf die, wie sich gleich zeigen wird, beschränkte Fragestellung entbehrlich. Es interessierte uns nämlich in erster Linie zunächst nur zu erfahren, ob das Cer überhaupt Stickstoffwasserstoffverbindungen bildet, also ob etwa sein Nitrid Wasserstoff oder sein Hydrid Stickstoff aufzunehmen vermag. Alles andere kam erst in zweiter Linie in

¹ Berichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien; Bd. CXVIII, Abt. IIb, Juli 1909; Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910; Bd. CXX, Abt. IIb, Dezember 1911.

Betracht. Weil nun das unserem Cermetall beigemengte Cer-
oxyd in den Grenzen der angewandten Versuchstemperaturen
weder mit Wasserstoff noch mit Stickstoff reagiert, stellt die
Gegenwart geringer Mengen dieses Oxydes für uns eigentlich
mehr eine rechnerische Unbequemlichkeit als eine störende
Verunreinigung dar. Der Einfachheit halber führen wir dem-
gemäß bei unseren Analysen stets die unter sich vergleichbaren
auf 100% Cermetall umgerechneten Zahlen an.

I. Cerhydrid.

Unreines Cerhydrid wurde zuerst von Cl. Winkler¹ aus
einem erhitzten Gemenge von Ceroyd und Magnesium im
molekularen Verhältnis, durch Behandlung mit Wasserstoff
bereitet; es enthielt naturgemäß große Mengen von Magnesium-
oxyd. Erst Muthmann und Kraft² stellten das Cerhydrid aus
reinem metallischem Cer durch unmittelbare Einwirkung von
Wasserstoff her, wobei sie wahrnahmen, daß der Reaktions-
beginn bei 250° bis 270° C. liegt. Die Zusammensetzung
suchten sie aus der Gewichtszunahme zu ermitteln, die 2·4%
betrug (Theorie für CeH_2 1·41%, für CeH_3 2·11% und für
 CeH_4 2·78%). Weil der analogen Lanthanverbindung die
Formel LaH_3 zukommt, entscheiden sie sich für CeH_3 . Um die
Frage nach der Zusammensetzung des Cerhydrids endgültig zu
entscheiden, bedienten wir uns des für solche Zwecke kon-
struierten Apparates,³ der den quantitativen Verlauf derartiger
Reaktionen bei Abschluß der Luft usw. zu beobachten erlaubt.
Die Erwärmung erfolgte wie immer im elektrischen Ofen,
die Messung der Temperatur mit dem Pyrometer nach Le
Chatelier. Der Beginn lebhafter Absorption liegt bei 310° C.
Die Temperatur wurde langsam bis ungefähr 450° C. ge-
steigert.

¹ Ber., 24, 873 (1891).

² Annalen, 325, 261 (1902).

³ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, Bd. CXIX,
Abt. IIb, Juli 1910.

Wir erhielten folgende Zahlen:

Cermetall	Cerwasserstoff	Zunahme	Wasserstoff in Prozenten auf reines Cer berechnet
0·5160 g	0·5272 g	0·0112 g	2·20
0·7388 »	0·7553 »	0·0165 »	2·27
1·7511 »	1·7852 »	0·0341 »	1·99
1·8391 »	1·8785 »	0·0394 »	2·19

Der mittlere Gehalt ist somit 2·16%, was der Formel CeH_3 fast genau entspricht. Das Cerhydrid bildet spröde, leicht zerreibliche Stücke von der Form des angewandten Metalls. Seine Farbe ist dunkelblau bis schwarz, stellenweise auch bräunlich, ähnlich der »Anlauffarbe« des Eisens. An der Luft entzündet sich das Cerhydrid von selbst. Lipski¹ gibt an, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Ammoniak rieche, was wir bestätigen können. Diese Tatsache dürfte darauf zurückzuführen sein, daß einerseits das zu Spänen verarbeitete Metall bereits Spuren von Stickstoff enthält, wir fanden 0·03%, und daß andererseits der Wasserstoff auch bei sorgfältigster Reinigung wohl nicht völlig stickstofffrei zu erhalten ist. Der Stickstoffgehalt unserer Produkte betrug 0·01 bis 0·02%. Die Analyse wurde bei Abschluß von Luft derart durchgeführt, daß das Reaktionsrohr gleichzeitig als Zersetzungsgefäß benützt werden konnte. Daß sich bei der langsamen Zersetzung des Cerwasserstoffs an feuchter Luft kein Ammoniak bildet, zeigt folgender Versuch: Wir stellten uns auf die gewöhnliche Weise möglichst reines Cerhydrid dar und ließen darauf nach vollkommener Abkühlung langsam nicht vorgetrocknete Luft einwirken. Selbst nach zwei Tagen trat keine Reaktion ein. Nun leiteten wir über das Hydrid einen langsamen Strom feuchter Luft, die zum Schluß zwecks Absorption des allfällig gebildeten Ammoniaks durch verdünnte Schwefelsäure strich. Das Hydrid erwärmte sich bald; es trat lebhafte Gasentwicklung ein, wobei die Substanz rostbraun wurde, ohne jedoch Stickstoff aufgenommen zu haben.

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 15, 189 (1909).

Lipski hat den zur Darstellung von Cerhydrid benützten Wasserstoff, weil er sich als rein erwies, unmittelbar der Bombe entnommen, getrocknet und auf Gemenge von Cerdioxyd mit Magnesium einwirken lassen. Wir können daher mit Recht vermuten, daß die von ihm dargestellten Cerwasserstoffpräparate nicht zu vernachlässigende Mengen von Cernitrid und Magnesiumnitrid enthalten haben. Besonders das letztere verrät sich, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit an feuchter Luft, durch einen intensiven Ammoniakgeruch.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn sich das in einem kleinen Tiegel oder in einem Probeglas befindliche Cerhydrid an der Luft bis zur Selbstzersetzung erhitzt oder wenn man es bis zu diesem Punkte erwärmt. Das durch die Dissoziation des Cerwasserstoffs frei werdende Cermetall verbindet sich dann mit dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft zu einem Gemenge von Cernitrid und Ceroxyd, während der Wasserstoff größtenteils zu Wasser verbrennt, das seinerseits wieder mit dem Cernitrid unter Ammoniakbildung reagiert. Bereits Muthmann und Krafft¹ wiesen in dem Verbrennungsrückstand des Cerhydrids Stickstoff nach; wir fanden darin ungefähr 1·5% Stickstoff in Form von Nitrid. Übrigens verbrennt, wie wir wahrnahmen, auch reines metallisches Cer an der Luft unter den gleichen Bedingungen wie Cerhydrid zu einem Gemenge von Oxyd und Nitrid, eine Eigenschaft, die es mit vielen anderen Metallen teilt, die zu Stickstoff eine große Affinität besitzen. Die Verbrennungsrückstände enthielten in diesem Fall 1 bis 3% Stickstoff.

Aus dem Angeführten erhellt, daß dem Cerhydrid durchaus keine besondere Fähigkeit, den Stickstoff der Luft in Ammoniak überzuführen, innewohnt; es ist lediglich seine große Neigung zur Selbstzersetzung, die den Anstoß zur Nitridbildung gibt, indem die Selbstentzündung die nötige Reaktionswärme zur Einleitung des Prozesses der Verbrennung des Cers in Sauerstoff und Stickstoff liefert.

¹ A. a. O., p. 266.

II. Cernitrid.

W. Muthmann und K. Krafft¹ haben das Cernitrid, dessen Existenz schon vorher von Moissan² und Matignon³ vermutet worden war, zuerst durch Erwärmen von metallischem Cer im Stickstoffstrom hergestellt, ohne jedoch ein Präparat zu erhalten, in dem das gesamte vorhandene Metall an Stickstoff gebunden gewesen wäre, offenbar, weil das oberflächlich gebildete Cernitrid das darunter liegende Cer als schützende Hülle umgibt. Der Stickstoffgehalt ihrer Nitride war 7·35%₀ und 7·36%₀ (Theorie 9·08%₀). Ähnliches berichtet Lipski.⁴ Auch wir erreichten in unserem Reaktionsapparat, der mit Rücksicht auf die hier in Betracht kommenden Wärmegrade mit einem Rohr aus glasiertem Porzellan versehen wurde, zuerst nicht mehr als 8·34%₀ Stickstoff. Der Beginn der Reaktion liegt bei 620° C., ihr Optimum, bei dem die Absorption unter Feuererscheinung verläuft, bei ungefähr 780° C. Die Reindarstellung des Cernitrids gelang uns jedoch auf dem Umwege über das Cerhydrid, wenn über dieses bei 800 bis 900° C. solange Stickstoff geleitet wurde, bis das austretende Gas keinen Wasserstoff mehr enthielt. Bei Anwendung von 1·5 g Cermetall war die ganze Operation in einer Stunde beendet. Die Analyse ergab 9·08%₀ Stickstoff, was genau der Theorie entspricht. Das so gewonnene Cernitrid ist fast schwarz und zeigt ebenfalls (siehe oben) die Anlauffarben des Eisens; die Farbe im Innern pflegt um ein wenig heller zu sein. Die sehr spröde Masse läßt sich leicht zerreiben. An feuchter Luft zerfällt sie langsam unter Bildung von Ammoniak und Ceroxyd.

III. Verhalten des Cerhydrids gegen Stickstoff.

Über das Verhalten des Cerhydrids gegen Stickstoff liegen widersprechende Angaben vor. Muthmann und Kraft fanden,

¹ A. a. O., p. 268.

² Compt. rend., 131, 865 (1900).

³ Ebenda, p. 837.

⁴ Zeitschr. f. Elektrochemie, 15, 189 (1909).

daß sich bei diesem Prozeß zwar ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt, aber selbst bei niedriger Temperatur keine Spur von gasförmigem Ammoniak bilde, Lipski dagegen berichtet, daß er bei Zimmertemperatur einen langsamen Stickstoffstrom über 1 g Cerhydrid geleitet hat, und daß hiebei nach $3\frac{1}{2}$ Stunden nicht weniger als $30\text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ Säure, entsprechend $7\cdot5\text{ cm}^3$ unserer Barytlauge, durch gebildetes Ammoniak gebunden waren. Nach weiterem dreistündigem Überleiten setzte die Ammoniakbildung gänzlich aus. Wir arbeiteten in unserem Apparate und fanden zunächst, daß das Cerhydrid glatt in Cernitrid übergeht (siehe p. 915). Bei der Anwendung von $2\cdot5\text{ g}$ Cermetall und vierstündigem Überleiten bildete sich gasförmiges Ammoniak, ausgedrückt in Kubikzentimetern $\frac{4}{10}$ n.-Barytlauge:

Bei 20° C	0·1,
110	0·0,
250	0·15,
350	0·05,
800	0·0.

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die unvermeidlichen Titrationsfehler eine Latitude von $0\cdot1\text{ cm}^3$ Lauge bedingen, wird man dieses Ergebnis als ein völlig negatives bezeichnen müssen. Mangels näherer Angaben über die Beschaffenheit von Lipski's Endprodukt wagen wir nicht zu entscheiden, auf welche Umstände seine abweichenden Beobachtungen zurückzuführen sind, ob auf Verunreinigungen des angewandten Stickstoffs und des Cerhydrids oder auf eine mangelhafte Trocknung der Apparatur und des Gases.

IV. Verhalten des Cernitrids gegen Wasserstoff.

Normann Whitehouse¹ und Jakob Lipski,² die das Verhalten des Cernitrids gegen Wasserstoff studiert haben, fanden übereinstimmend, daß das Nitrid unter Ersatz des Stickstoffs durch Wasserstoff bei gleichzeitiger Bildung von Cer-

¹ Journ. Chem. Soc. Ind., 26, 738 (1907).

² A. a. O.

hydrid Ammoniak abspaltet. Nach Lipski ist Cernitrid als ein geeigneter Katalysator für die Ammoniakbildung anzusehen; die günstigste Temperatur liegt zwischen 200 und 300° C. Man könnte, sagt er, leicht einen Ammoniakgehalt von einem Volumprozent und darüber erzielen. Durch minimale Mengen von Feuchtigkeit oder Sauerstoff und durch längere Beanspruchung werde der Katalysator unbrauchbar, erhole sich jedoch von selbst wieder. Offenbar trete eine »Verarmung der Oberfläche des Kontaktes« ein, die dann wieder verschwinde.

Unsere Versuche ergaben hinsichtlich der Ammoniakausbeute (siehe p. 916) folgende Zahlen, wenn 2·5 g Cernitrid verwendet wurden:

Bei 20° C. und 6 stündigem Überleiten	0·0 cm^3 ,
» 130° C. » 6 » »	0·2 cm^3 ,
» 270° C. » 6 » »	0·25 cm^3 ,
» 700° C. » 7 » »	0·25 cm^3 ,
» 220° C. » 28 » »	0·25 cm^3 ,
» 270° C. » 25 » »	0·15 cm^3 .

Diese Werte sind so unbedeutend, auch durch Ausdehnung des Versuches über 24 Stunden hinaus gelingt es nicht, größere Ausbeuten zu erzielen, daß wir zur Annahme neigen, sie auf zufällig in den Reaktionsapparat gelangte Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen.

Die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Cernitrid ruft eine Veränderung des Aussehens der Cer Verbindung hervor. Beim Erhitzen auf 900° C. nimmt sie eine matt messinggelbe Farbe an; oberflächlich ist die Substanz blaugrau angelauten. Nach der Analyse liegt reines Cerhydrid vor. Von den abweichenden Ergebnissen Lipski's gilt das früher Gesagte.

V. Verhalten des Cermetalls gegen Stickstoff-Wasserstoffgemenge.

Wenn ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff auf Cer einwirkt, entsteht bei relativ niedriger Temperatur neben Cernitrid hauptsächlich Cerhydrid, das bei höherer Temperatur

in reines Cernitrid übergeht. Eine nennenswerte Ammoniakbildung ist hierbei nicht wahrzunehmen.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor:

1. Das Cer bildet zum Unterschiede von anderen Metallen auf dem von uns in mehreren Fällen mit Erfolg betretenen Weg weder ein Imid noch andere Stickstoff-Wasserstoffverbindungen, was theoretisch bemerkenswert ist.

2. Das Cernitrid läßt sich aus dem Cerhydrid unschwer in reinem Zustande bereiten.

3. Die behauptete synthetische Bildung des Ammoniaks aus seinen Elementen mit Hilfe von Cerhydrid oder Cernitrid als Kontaksubstanz haben wir nicht beobachtet; die gegenteiligen Ergebnisse rühren vermutlich von Mängeln in der Versuchsanordnung her.
