

# Untersuchungen über das System Cermischmetall—Wasserstoff.

Von  
**K. Dialer.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

Als Kontaktsubstanzen für die katalytische Hydrierung werden vielfach Stoffe verwendet, die ein hohes Aufnahmevermögen für Wasserstoff besitzen, wie z. B. Palladium und Nickel. Nun weisen auch das Cer und seine Legierungen mit den Seltenerdmetallen, die sogenannten Mischmetalle, ein außerordentlich hohes Wasserstoffsorptionsvermögen auf. Einer Verwendung dieser Stoffe als Hydrierkontakte stellen sich jedoch, wie Versuche an Acetylen ergaben,<sup>1</sup> schwerwiegende Hindernisse entgegen, deren Hauptursache in der außerordentlichen Giftempfindlichkeit des Cers zu liegen schien. Die gleiche Ursache war auch dafür verantwortlich zu machen, daß bei früheren Versuchen ein von Sieverts und Müller-Goldegg<sup>2</sup> angegebenes Sorptionsverfahren trotz sorgfältigem Arbeiten nicht reproduziert werden konnte. Auch waren bei der Einstellung des Wasserstoffdruckgleichgewichtes und des Sättigungswertes Erscheinungen aufgetreten, die eine Klärung verlangten. Dies um so mehr, als die Angaben der älteren Literatur zum Teil widersprechend waren, neuere Ergebnisse aber nicht vorlagen. Zweck dieser Untersuchungen sollte es also sein, in dieser Hinsicht einen Beitrag zur Kenntnis des Systems Cer- bzw. Cermischmetall—Wasserstoff zu leisten.

<sup>1</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse von C. A. Knorr (s. Dipl.-Arbeit Dialer, Innsbruck 1944). Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C. A. Knorr für die Erschließung seines Arbeitsgebietes herzlichst zu danken.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 131, 65 (1923). Diese Arbeit wird im folgenden mit S. und M.-G. bezeichnet werden.

### Apparatur und Verfahren.

Nach einigen Vorversuchen wurde eine *Sorptionsapparatur* errichtet, die neben der Möglichkeit einer katalytischen Hydrierung mit strömenden Gasen auch den Vorteil bot, daß Temperaturinstellungen schnell vorgenommen werden konnten und dabei das Aussehen des Reaktionsproduktes zu verfolgen war (Abb. 1).

Das zu den Versuchen herangezogene Cermischmetall hatte nach den Angaben der Fabrik (I. G. Farben, Werk Bitterfeld) folgende Zusam-

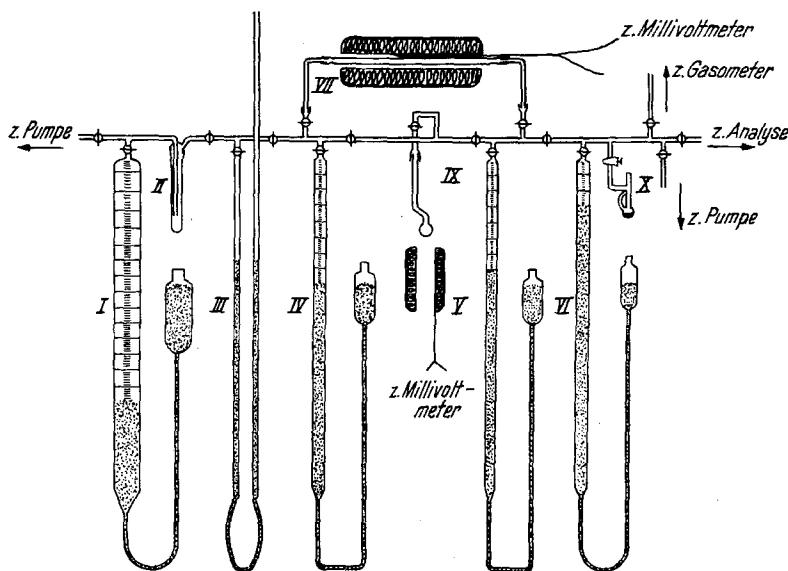


Abb. 1.

setzung: zirka 48% Cer, 30% Lanthan, 20% Neodym und sehr wenig Praseodym. Die Verunreinigungen hielten sich in folgenden Grenzen: Fe 2,1 bis 2,8%; Al 0,2 bis 0,3%; Si 0,2 bis 0,3%; Ca 0,02 bis 0,03%; Mg 0,02 bis 0,05%.

Die zu untersuchenden prismatischen Stücke wurden vorsichtig aus dem Metallblock ausgesägt, dann mit der Feile und bei einigen Versuchen auch mit Schmirgelpapier sorgfältig gereinigt. Dabei mußte diese Reinigung im lebhaften Stickstoffstrom vorgenommen werden, um Sauerstoff und Wasserdampf möglichst von der Metalloberfläche<sup>3</sup> fernzuhalten. Nach dem sofortigen Wägen in einem mit Stickstoff gefüllten Wägegläschen und Einbringen in das ebenfalls mit N<sub>2</sub> gefüllte Reaktions-

<sup>3</sup> Anlaufversuche ergaben, daß die sich momentan ausbildende Oxydschicht erst bei Anwesenheit von Wasserdampf rissig wird, so daß erst dann eine tiefer greifende Korrosion stattfinden kann.

kölbchen wurde die Apparatur evakuiert und anschließend wiederholt mit Stickstoff bzw. Wasserstoff gespült.

Der verwendete Wasserstoff wurde entweder elektrolytisch aus 15%iger Kalilauge an Nickel-Elektroden erzeugt oder einer Stahlflasche entnommen. Ein ins Gewicht fallender Unterschied konnte dabei nicht festgestellt werden. Wohl aber kommt der Reinigung des Wasserstoffes eine besondere Bedeutung zu, die nach Angaben von *A. Klemenc*<sup>4</sup> mit der Variante durchgeführt wurde, daß nach dem Trocknen mit  $P_2O_5$  der Wasserstoff eine 40 cm lange, auf 500° C erhitzte und mit Palladium-asbest gefüllte Quarzröhre sowie eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle passierte. Als wesentlich an der Reinigungsapparatur erwies sich die ausschließliche Verwendung von Schliffverbindung.

### Sättigungswert.

Die ersten Angaben<sup>5</sup> über Sättigungswerte waren durch Messung der Gewichtszunahme bestimmt worden und hatten ein Sättigungsverhältnis von zirka 1 C : 2,7 bis 3,3 H ergeben. Diese Werte sind jedoch unzuverlässig, da durch die bei der Wägung unvermeidbare Berührung mit der Luft sofort eine Gewichtszunahme eintritt.

Das von *S.* und *M.-G.* benützte 94,9%ige Cer sorbierte ohne Vorbehandlung bei 300° C Wasserstoff, beim Cer-Mischmetall (53,8% Cer) lag die Sorptionstemperatur bei 380°. Nach einer „Aktivierung“ durch Umschmelzen im Vakuum bei 800 bis 900° erlangten die Metalle die Fähigkeit, Wasserstoff bereits bei Zimmertemperatur aufzunehmen. Die pro Gramm sorbierten Kubikzentimeter  $H_2$  (aus der Volumabnahme bestimmt) lagen beim Cer zwischen 203,5 und 214,6, beim Cer-Mischmetall<sup>6</sup> zwischen 203,8 und 216,1, entsprechend einem Verhältnis von 2,7 bis 2,8 H auf 1 Ce.

Erst nach einigen Fehlschlägen gelang es uns, durch Vornahme der angegebenen Präparierung des Mischmetalles und Reinigung des Wasserstoffes nicht nur die Werte von *S.* und *M.-G.* zu reproduzieren, sondern darüber hinaus bei Raumtemperatur auch ohne thermische Vorbehandlung im Vakuum wesentlich höhere und konstantere Sättigungswerte sowie kürzere Reaktionszeiten zu erzielen. Ein Teil der ausgeführten Versuche ist in Tab. I zusammengestellt (die in Spalte 4 angegebenen Werte sind aus der Volumabnahme bestimmt). Wie man sieht, zeigen die in den Versuchen (ohne C 8 und C 15) erhaltenen Sättigungswerte eine — innerhalb der Meßgenauigkeit — sehr gute Konstanz. Bringt man an dem aus diesen Versuchen gemittelten Wert von 232,8 ccm noch eine Korrektur für die Verunreinigungen des Metalles an, so erhält man einen Wert von 239,9 ccm/g Cer. Berechnet man unter Zugrunde-

<sup>4</sup> *A. Klemenc*, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen (1938).

<sup>5</sup> *W. Muthmann* und *K. Kraft*, Liebigs Ann. Chem. **325**, 261 (1902); *F. W. Dafert* und *R. Miklauz*, Mh. Chem. **33**, 911 (1912).

<sup>6</sup> Die durch die verschiedene Zusammensetzung des Materials bedingten Unterschiede im Sorptionsvermögen waren also sehr gering.

legung der Formel  $\text{MeH}_3$  den Wert für ein Metall der angegebenen Zusammensetzung, so ergibt sich dieser zu 240,1 ccm/g, ein Resultat, das in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem beobachteten Mittelwert steht. Die mittlere Streuung um den theoretischen Wert beträgt  $\pm 0,37\%$ .

Tabelle I.

Ver- such Nr.	g Metall Ce-Mi.	Sorpt.- Temp. °C	Sorbiert ccm H <sub>2</sub> pro g Ce-Mi.	Druck Torr	Sorpt.- Dauer Min.	Vorbehandlungs-	
						Temp. °C	Dauer Min. (im Vak.)
C 8	0,4970	19	240,0	715,5 <sup>7</sup>	490	830	—
C 9	0,2996	20	232,8	716	240	—	—
C 10	0,0570	20	233	707,5	306	—	—
C 12	0,3476	21	232,8	701,5 <sup>7</sup>	80	440	20
C 13	0,1768	20	232,5	701,7	55	650	20
C 14	0,2175	20	231	701,5 <sup>7</sup>	90	235	22
C 15	3,1544	400	193,8	700	19	400	20
C 17	0,2766	20,0 <sup>8</sup>	233,2	702,5 <sup>7</sup>	184	845	8
C 18	0,1927	19,3	233,5	702,5 <sup>7</sup>	138	585	20

Der im Versuch C 8 erhaltene Höchstwert von 240,0 bzw. korrigiert 247,3 ccm/g konnte nicht mehr erreicht werden und ist daher möglicherweise auf einen Wägefehler zurückzuführen. Vielleicht ist aber auch unter gewissen Bedingungen eine Übersättigung des Cers an Wasserstoff möglich. Darauf scheint ebenfalls der Umstand hinzuweisen, daß fertig reagierte Produkte bei längerem Stehen manchmal etwas Gas abgeben.<sup>8</sup> Der niedere Wert von Versuch C 15 röhrt daher, daß mit steigender Temperatur die aufgenommenen Mengen geringer werden, eine Tatsache, die als Folge des im nächsten Abschnitt zu besprechenden Zersetzungsdrukkes zu werten ist.

Die mit Wasserstoff beladenen Präparate gestatten durch ihr Verhalten bei Luftberührung auch einen annähernden Aufschluß über ihre Reinheit. Ganz reine Produkte glimmen nämlich mit vernehmlichem Knall auf, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen, und zerfallen schnell zu einem braunroten<sup>9</sup> Pulver. Bei etwas weniger reinen Präparaten geschieht dies wesentlich langsamer und weniger heftig. Die mit nicht scharf gereinigtem Wasserstoff beladenen Produkte waren überhaupt nicht selbstentzündlich, sondern zerfielen an der Luft mit der Zeit in ein gelbbraunes Pulver.

Einen wichtigen Hinweis zur Erklärung der erwähnten anfänglichen Fehlschläge unserer Versuche erhielten wir aus einem der letzten Experimente. Dabei war infolge einer Undichtigkeit etwas Luft zum Metall getreten, das dann, trotz längerer Vorbehandlung bei 820° C im Vakuum, nach dem Erkalten keinen Wasserstoff aufnahm. Wie eine daraufhin erfolgte Prüfung des Präparates ergab, war das im Innern schwarze Produkt von einer zu-

<sup>7</sup> Die Endphase der Sorption wurde bei 760 Torr untersucht.

<sup>8</sup> S. dazu auch S. und M.-G., loc. cit.

<sup>9</sup> Farbe des von *Muthmann* und Vorgängern beobachteten Cerhydrids.

sammenhängenden dunkelgelb-grauen Schicht umgeben. Das Ganze sah so aus, wie wenn ein von einer Sandhaut überzogener Flüssigkeitstropfen erstarrt wäre. Bei Vorliegen einer dickeren Verunreinigungsschicht (wahrscheinlich aus Oxyd bzw. Oxyhydrat bestehend) vermag das Cer also in beobachtbaren Zeiten überhaupt nicht mit dem Wasserstoff zu reagieren. Ist der Gehalt an Verunreinigungen kleiner, so nimmt das Cer zwar  $H_2$  auf, jedoch bleibt der Sättigungswert wesentlich hinter dem für  $CeH_3$  berechneten Wert zurück. Eine Überschlagsrechnung über die prozentuale Erniedrigung dieses Wertes (zirka 10%) und die anzunehmende Verunreinigungskonzentration (0,1 bis 10%) zeigt, daß ein vergiftendes Molekül einen Komplex von 100 bis 1000 Cer-Atomen zu blockieren vermag. Nun haben N. I. Kobosew und W. W. Monblanova<sup>10</sup> nachgewiesen, daß die  $H_2$ -Diffusion beim Pd nicht durch das Gitter, sondern längs der Grenzen zwischen den einzelnen Kristalliten vor sich geht, wobei die Stelle des Einlasses in diese Risse die Kristallkanten des Pd darstellen. Wenn man diese Vorstellung auch auf das Cer anwenden darf, so kann man den erwähnten Blockierungsvorgang vielleicht so erklären, daß ein oder mehrere Giftmoleküle die Einlaßstellen eines bestimmten Bereiches besetzen und damit den Wasserstoffzutritt zum betreffenden Kristalliten verhindern. Hiefür spricht auch, daß die reineren und damit vollständiger umgesetzten Produkte wesentlich aufgeblätterter sind als diejenigen, die den vollen Sättigungswert nicht erreichen konnten. Genauere Aussagen zu diesem Befund sind allerdings nur durch Versuche mit schrittweiser, definierter Vergiftung des Cers vor der Sorption zu erwarten.

### Zersetzungsdruk und „Alterung“.

Daß die Verbindung von Cer mit dem Wasserstoff beim Erhitzen einen merkbaren Dissoziationsdruck aufweist, hat zuerst Matignon<sup>11</sup> festgestellt. Muthmann und E. Baur<sup>12</sup> studierten diese Erscheinung näher und beobachteten dabei, daß die Dissoziation des Cer- und Lanthanwasserstoffes in einem Temperaturgebiet bis 740° nicht umkehrbar verläuft und daß bei längerer Versuchsdauer (einige Tage) das Sorptionsvermögen für einen gegebenen Wasserstoffdruck abnimmt. Sie führten dieses Verhalten, das sie als „Alterung“ bezeichneten, nicht auf die ihnen zwar bekannten Verunreinigungen von Oxyd und Nitrid zurück, sondern auf eine eigenartige Veränderung in der Molekularstruktur der Hydride. Auch S. und M.-G. machten Beobachtungen ähnlicher Art. Da bei ihren Versuchen besonders eine bedeutende Hemmung in der Sorptionsgeschwindigkeit festgestellt wurde, kamen die Verfasser zu dem Schluß, daß möglicherweise die niedrigeren Sorptionswerte durch Reaktionsverzögerungen vorgetäuscht würden.

<sup>10</sup> Acta physicochim. URSS. 1, 611 (1934). Zu einem ähnlichen Ergebnis sind A. Portevin, G. Chaudron und L. Morlan [C. R. Acad. Sci. Paris 215, 351 (1942)] am System Fe-H gelangt. An dem unterschiedlichen Verhalten von mono- und polykristallinem Eisen konnten sie nämlich zeigen, daß die Wasserstoffabgabe über die Spalten und Fugen der Kristalle erfolgen müsse.

<sup>11</sup> C. R. Acad. Sci. Paris 131, 891 (1900).

<sup>12</sup> Liebigs Ann. Chem. 325, 281 (1902).

Unsere Versuche zeigten anfänglich dasselbe Bild, mit Ausnahme des Sinkens der Reaktionsgeschwindigkeit; diese blieb bei derselben Temperatur meist ungefähr gleich. Erst die Vrseuche mit besonders reinen Präparaten brachten eine Aufklärung, wie Abb. 2, Kurve I, zeigen möge. Die Werte dieser Kurve wurden folgendermaßen erhalten: Nach beendeter Sorption bei Raumtemperatur wurde der überschüssige Wasserstoff aus der Apparatur abgepumpt. Das Präparat wurde dann verschiedenen

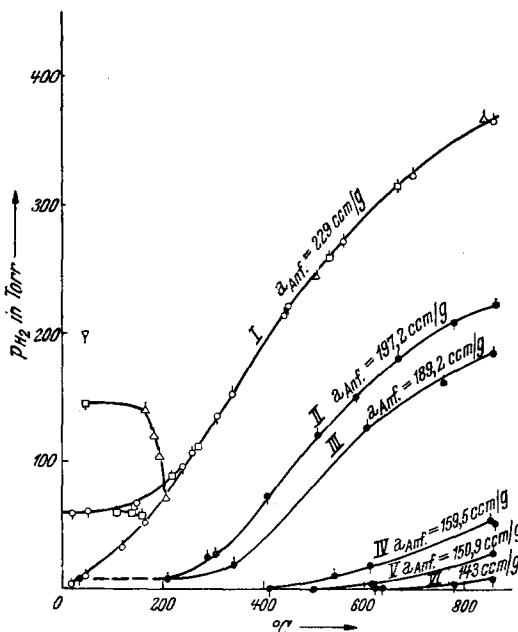


Abb. 2.

Temperaturen ausgesetzt, der dabei entstehende Druck gemessen<sup>13</sup> und gegen die Temperatur aufgetragen. Und zwar bedeuten die nach oben gestrichelten die bei Temperatursteigerung, die nach unten gestrichelten die bei Temperaturverminderung bzw. raschem Abschrecken erhaltenen Werte. Zwischen den einzelnen mit  $\bigcirc$ ,  $\square$ ,  $\Delta$  bezeichneten Versuchsreihen lag jedesmal ein Tag. Über 200° liegen also die Meßpunkte mit guter Genauigkeit auf derselben Kurve. Unterschreitet man aber, von höheren Temperaturwerten herkommend, diese Grenze (die bei einem Versuch übrigens auf 100° gedrückt werden konnte), so schließt sich die Substanz ab und nimmt keinen H<sub>2</sub> mehr auf, ein Effekt, der durch rasches Ab-

<sup>13</sup> Die Beobachtungsdauer betrug durchschnittlich 20 Minuten bzw. wurde die Konstanz des Wertes abgewartet.

kühlen oder öfters Wiederholen des Temperaturan- und -abstieges noch gesteigert werden kann. Erst wenn der Körper wieder auf ungefähr diese Grenztemperatur gebracht wird, stellt sich das ursprüngliche Druckgleichgewicht wieder ein. Die früher beobachteten Alterungserscheinungen lassen sich demnach so deuten, daß dabei infolge relativ größerer Unreinheit die erwähnte Grenztemperatur wesentlich höher lag. Infolgedessen erstreckten sich die — bei den reineren Produkten nur unterhalb 200° auftretenden — Störungen auch auf hohe Temperaturen. (Bei stärkerer Verunreinigung nimmt Cer auch bei 880° keinen H<sub>2</sub> auf.) Es ist daher anzunehmen, daß völlig reines Cerhydrid unter der Voraussetzung gleichen H<sub>2</sub>-Gehaltes einen nur von der Temperatur und nicht von der Alterung (Strukturveränderung) abhängigen Zersetzungsdruk aufweist.

Die experimentell bestimmbarer Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes von der Temperatur und von der H<sub>2</sub>-Konzentration im Cer sollen die übrigen Kurven der Abb. 2 veranschaulichen. Die eingetragenen Punkte sind nach Abpumpen einer gemessenen Menge Wasserstoff in gleicher Weise bestimmt wie die der Kurve I. Die Kurven sind allerdings insofern nicht direkt verwertbar, als die angegebenen Konzentrationen auf den Anfangszustand berechnet und bei steigenden Temperaturen um den Betrag des abdissozierten H<sub>2</sub> verändert sind. Immerhin erlauben aber ihre Werte die Aussage, daß das System Cermischmetall—Wasserstoff nicht das Bild einer invariablen Festphase bietet. Eine genauere Auswertung erfolgt im nächsten Abschnitt.

### Isothermen.

Die Bestimmung der Isothermen wurde auf zwei verschiedenen Wegen vorgenommen. Der erste davon, der allerdings nur für hohe Konzentrationen in Frage kommt, war der der Interpolation zusammengehöriger Werte aus den bereits besprochenen Dissoziationsdruckkurven. Die Konzentrationswerte wurden dabei durch Subtraktion des gelieferten Gasvolumens von der ursprünglich vorhandenen Anfangskonzentration erhalten. Der zweite Weg war der der stufenweisen H<sub>2</sub>-Aufnahme bei konstanter Temperatur, der auch für kleinere Konzentrationen gangbar war.

Die aufgefundenen Isothermen lassen sich in drei Äste zerlegen. Zur Besprechung der beiden ersten Isothermenäste (0 bis zirka 150 ccm/g) ziehen wir vorteilhafterweise die 600°-Isothermen heran, weil bei dieser Temperatur das Cer noch in fester Form vorliegt, anderseits eine ins Gewicht fallende Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung kaum mehr zu erwarten ist. In Abb. 3 sind zwei Isothermen (605° und 585°) in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Die Kurven beginnen mit einem um 45° geneigten Teilstück, was gleichbedeutend ist mit einer anfänglichen direkten Proportionalität zwischen aufgenommener

Menge  $a$  und Wasserstoffdruck  $p$  (in Torr). Von einer bestimmten Konzentration ab — im betrachteten Temperaturbereich zirka 15 ccm/g —

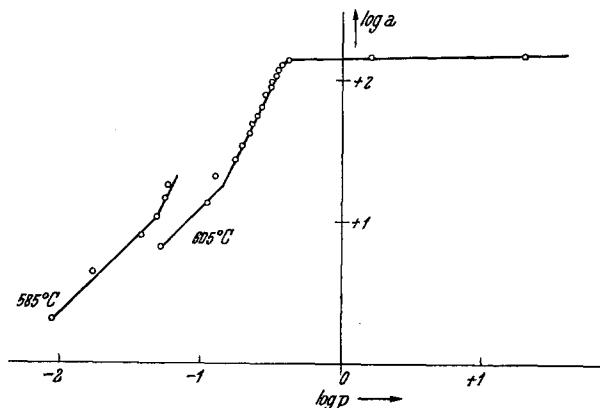


Abb. 3.

ist der Tangens des Neigungswinkels der Isotherme ungefähr gleich 2, ein Zeichen dafür, daß in diesem Abschnitt die Konzentration ungefähr quadratisch mit dem  $H_2$ -Druck zunimmt. Hierzu ist allerdings festzu-

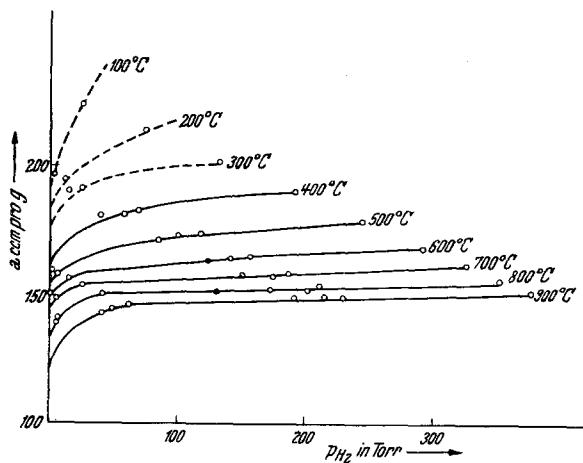


Abb. 4.

stellen, daß die Versuchsergebnisse bis zu Konzentrationen von zirka 150 ccm/g mit gewissem Vorbehalt aufzunehmen sind. Einmal sind sie nicht besonders gut zu reproduzieren und zum andern konnten die Punkte nicht von beiden Seiten eingestellt werden, da eine stufenweise Desorption unterhalb 150 ccm/g nur schwierig zu erreichen ist. Es ist daher immerhin denkbar, daß irgendwelche Hemmungerscheinungen an der Phasen-

grenzfläche oder in den Mikrorissen der Kristallite eine Gleichgewichtslage vortäuschen.

An den zweiten Kurvenast schließt sich nach einem kurzen Übergangsstück die Isotherme im Gebiet hoher Konzentrationen an, bei der einer großen Druckzunahme ein nur geringer, etwa linearer Konzentrationsanstieg entspricht (Abbildung 4). Diesen Werten kommt insofern erhöhte Bedeutung zu, als sie sich mit nur geringer Hysteresis und guter Reproduzierbarkeit von beiden Seiten (Sorption und Desorption) einstellen lassen und daher wahren Gleichgewichtslagen entsprechen dürfen.

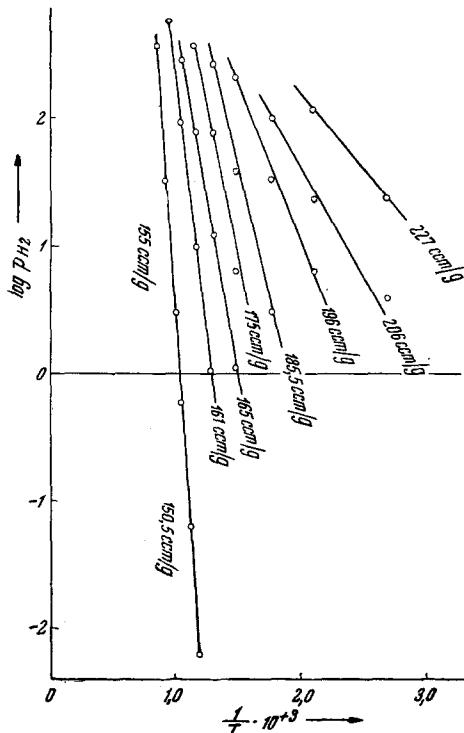


Abb. 5.

turen also, die bereits über dem Schmelzpunkt des Cers liegen.

Eine befriedigende geschlossene Erklärung für den festgestellten Isothermenverlauf kann wohl noch nicht gegeben werden — die Verhältnisse liegen hier ähnlich kompliziert wie bei den meisten Metall-Wasserstoffverbindungen. Doch scheint uns gegen die von S. und M.-G. vertretene Annahme eines Systems zweier nicht mischbarer Lösungsphasen, ähnlich wie beim Palladium, neben den anderen von den Autoren selbst vorgebrachten Bedenken (Inkonstanz des Druckes im zweiten Ast, Stetigkeit der Übergänge) vor allen Dingen der Umstand zu sprechen, daß sich die Löslichkeit diskontinuierlich ändern müßte, sobald das Lösungsmittel (Cer) seinen Aggregatzustand ändert (fest → flüssig).

Ein Vergleich mit den von S. und M.-G. gefundenen Isothermen ergibt annähernde Übereinstimmung im Gesamtbild (Dreiteiligkeit der Kurven, starker Konzentrationsanstieg im 2. Teil) sowie im Verlauf des 3. Isothermenastes, jedoch weichen die Angaben für die Gebiete niederer Konzentration von unseren Ergebnissen ab. Dies könnte allerdings darauf zurückzuführen sein, daß S. und M.-G. aus apparativen Gründen — ihr Meßbereich erstreckte sich nur auf Drucke über 1 Torr — die beiden ersten Isothermenäste nur bei Temperaturen über 800° verfolgen konnten, bei Tempera-

### Isosteren und energetische Verhältnisse.

Für das Gebiet höherer Wasserstoffkonzentrationen wurden Isosteren aufgenommen, die aus den in Abb. 4 dargestellten Werten durch Interpolation gewonnen wurden. Abb. 5 zeigt die bei logarithmischer Auftragung des  $H_2$ -Druckes gegen die reziproke Temperatur erhaltenen Kurven. Für die Isosteren bis 185,5 ccm/g<sup>14</sup> ergeben sich dabei gute Gerade, während die Punkte der 196- und 206-ccm-Isostere eine etwas größere Abweichung zeigen, die entweder auf eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Sorptionswärme oder möglicherweise auch auf eine

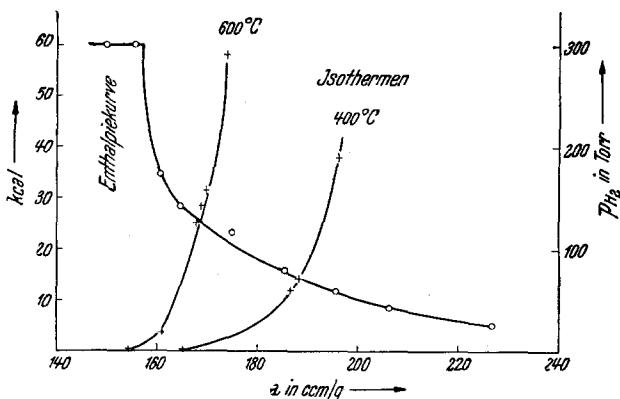


Abb. 6.

Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung bei den dabei betrachteten relativ niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist. Die 150,5- und 155,5-ccm-Isosteren fallen innerhalb der Fehlernähe in eine Gerade zusammen. Bei diesen Konzentrationen, die einem Verhältnis von zirka 1 Ce : 2 H entsprechen, tritt aber auch die schon erwähnte Erscheinung auf, daß einer sehr geringen Druckänderung ein sehr starker Konzentrationsanstieg entspricht.

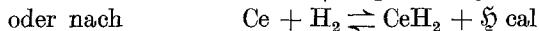
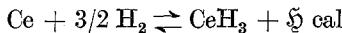
Aus dem Tangens des Neigungswinkels der Isosteren läßt sich mit Hilfe der *van't Hoff'schen* Beziehung die Sorptionsenergie berechnen, sofern man diese in erster Näherung als temperaturkonstant ansieht. In Abb. 6 sind die auf diese Weise erhaltenen Werte gegen die Konzentration als Abszisse aufgetragen. Wie ersichtlich, bleibt die Sorptionswärme bis etwa 160 ccm/g ( $CeH_2$ ) konstant, um im Anfang ziemlich steil und dann allmählich flacher werdend bis zum Sättigungswert (Ce : 3 H) abzufallen. Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs mit den Druckverhältnissen wurden in das Diagramm eine 600°- und 400°-Isotherme

<sup>14</sup> Die im folgenden angegebenen Konzentrationen sind auf reines Selten-erdmetall korrigiert.

eingesetzt. Man sieht, daß mit dem Abfall der Sorptionswärme das plötzliche starke Ansteigen des Druckes einhergeht. Dies ist so zu verstehen, daß bis zu Konzentrationen von 160 ccm/g ( $\text{CeH}_2$ ) der Wasserstoff ziemlich fest gebunden wird, während darüber hinaus aber infolge der fallenden Sorptionsenergie eine steigende Abnahme der Bindungsfestigkeit eintritt. Damit im Einklang steht die experimentelle Erfahrung, daß das Abpumpen des  $\text{H}_2$  bei Konzentrationen von über 160 ccm/g ziemlich leicht vorstatten geht, während unterhalb dieser Grenze ein Abpumpen nur sehr schwierig und — auch bei hohen Temperaturen — nicht vollständig erfolgen kann.

Für einen quantitativen Vergleich mit kalorimetrisch bestimmten Wärmetonungen können die in Abb. 6 aufgezeigten, nach *van't Hoff* berechneten Sorptionswärmen nicht herangezogen werden, da ihre Temperaturabhängigkeit hierbei nicht außer acht gelassen werden darf.

Um einen Anhalt über den zu erwartenden Temperaturverlauf der Sorptionswärme zu gewinnen — mit Ausnahme des  $\text{H}_2$  liegen keine Messungen der Molwärme für höhere Temperaturen vor —, wurden unter der Annahme, daß die Reaktion des Cers mit dem Wasserstoff entweder nach einer Gleichung von der Form



verläuft, Gleichgewichtslagen berechnet und auf ihre Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund geprüft.

Da eine Absolutberechnung infolge fehlender Unterlagen für die Reaktions-Endprodukte nicht möglich ist, mußten Näherungsrechnungen herangezogen werden, und zwar die *Nernstsche* Näherungsformel sowie die zwei ersten der von *Ulich*<sup>15</sup> angegebenen Näherungen. Als Reaktionsenthalpie wurde den Berechnungen der von *Sieverts*<sup>16</sup> kalorimetrisch bestimmte Wert zugrunde gelegt. Die Normalentropiewerte wurden einem Tabellenwerk<sup>17</sup> entnommen, für die Reaktionsendprodukte nach der von *Eastman*<sup>18</sup> angegebenen Formel berechnet. Für die *Eastman*-Konstante wurde ein Wert von 11,0 eingesetzt, der sich bei einer Betrachtung der bekannten Entropiewerte für Hydride als wahrscheinlich ergab. Zur Berechnung von  $\Sigma v_c$  wurde für  $\text{CeH}_3$  der von *F. Kellenberger* und *K. Kraft*<sup>19</sup> gemessene Wert eingesetzt. Der Wert für  $\text{CeH}_2$  wurde daraus mit Hilfe der Regel von *Neumann* und *Kopp* berechnet.

Die Tab. 2 und 3 bringen die Zusammenstellung der experimentell gefundenen Wasserstoffdrücke mit den nach den angegebenen Näherungsformeln berechneten. Hierbei beziehen sich die experimentellen Er-

<sup>15</sup> Z. Elektrochem. **45**, 521 (1939); Zeichenerklärung siehe dort!

<sup>16</sup> Z. angew. Chem. **172**, 27 (1928).

<sup>17</sup> Landolt-Börnstein-Roth-Scheel. 5. Aufl.

<sup>18</sup> J. Amer. chem. Soc. **45**, 80 (1923).

<sup>19</sup> Liebigs Ann. Chem. **325**, 279 (1902).

gebnisse der Tab. 2 auf  $a = 220$  bzw. korrig. 227 ccm/g, die der Tab. 3 auf  $a = 151$  bzw. korrig. 155,5 ccm/g. Wie man ersieht, stimmen in Tab. 2 zwar die einzelnen Näherungen ziemlich gut untereinander überein, jedoch zeigen die experimentellen Werte davon sehr starke Abweichungen, bei Raumtemperatur sogar über 20 Größenordnungen. Auf Grund dieses Befundes muß die erste betrachtete Reaktionsmöglichkeit ( $\text{CeH}_3$ ) wohl ausgeschlossen werden. Dagegen spricht die recht befriedigende Übereinstimmung der Werte von Tab. 3 für die Annahme der zugrunde gelegten Reaktionsmöglichkeit:  $\text{Ce} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CeH}_2$ . Berücksichtigt man einerseits den Charakter der Näherungsrechnung, andererseits die Uneinheitlichkeit des Untersuchungsmaterials und die möglichen Fehlerquellen bei der Entropieberechnung nach Eastman, so ist die Übereinstimmung in der Tat besser, als man erwarten konnte.<sup>20</sup>

Tabelle 2.  $\text{Ce} + 3/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CeH}_3$   
 $\mathfrak{H}_\theta = 63,4 \text{ kcal}$      $\mathfrak{S}_\theta = 41,2 \text{ Cl}$      $\Sigma v_c = 3,92$   
 $a = 227 \text{ ccm/g}$

$T_{\text{abs}}$	log $p$ nach Nernst	log $p$ nach Ulrich I	log $p$ nach Ulrich II	log $p$ gefunden
300	— 24,9	— 25,7	— 25,7	— 2,27
573	— 9,72	— 10,14	— 10,04	— 0,37
773	— 5,32	— 5,94	— 5,75	+ 0,21
873	— 3,84	— 4,56	— 4,31	+ 0,34
1073	— 1,71	— 2,28	— 1,98	+ 0,62

Tabelle 3.  $\text{Ce} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CeH}_2$   
 $\mathfrak{H}_\theta = 42,2_6 \text{ kcal}$      $\mathfrak{S}_\theta = 29,2 \text{ Cl}$      $\Sigma v_c = 2,62$   
 $a = 155,5 \text{ ccm/g}$

$T_{\text{abs}}$	log $p$ nach Nernst	log $p$ nach Ulrich I	log $p$ nach Ulrich II	log $p$ gefunden
300	— 24,9	— 24,4	— 24,4	unmeßbar
573	— 9,72	— 9,74	— 9,64	“
773	— 5,32	— 5,56	— 5,37	< — 5
873	— 3,84	— 4,18	— 3,95	— 4,28
1073	— 1,71	— 2,22	— 1,90	— 1,37

Man kann nun in umgekehrter Weise aus den Gleichgewichtslagen die Reaktionsenthalpien bei Raumtemperatur berechnen. Die auf diese

<sup>20</sup> In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von I. Shukow (Chem. Zbl. 1927 II, 2658) hingewiesen, in der der Verfasser auf Grund einfacher Tensionsmessungen zu der Annahme einer Verbindung  $\text{CeH}_2$  kam, die zwar noch Wasserstoff aufnehmen können, aber nur als Lösungsmittel, ohne irgendwelche „chemische“ Wechselwirkung. Der von diesem Autor ange-

Weise erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 7 (ausgezogene Linie) aufgezeichnet. Es ist allerdings zu beachten, daß die zur Berechnung verwendeten Unterlagen, wie Reaktionsentropie und Molwärmen, streng genommen nur für den Bereich unter 160 cmm/g ( $\text{CeH}_2$ ) gelten, während sie darüber hinaus einen mehr annähernden Charakter tragen. Als kalorimetrisch gemessener Vergleichswert kann die von Sieverts an Cer-Wasserstoff bestimmte Bildungswärme nur mit Vorbehalt herangezogen werden, da sie aus der Gesamtwärmetönung von fast gesättigten Produkten für 1 Mol  $\text{H}_2$  berechnet ist und daher den Abfall der Sorptionswärme bei höheren Konzentrationen mit einschließt. Dagegen stehen

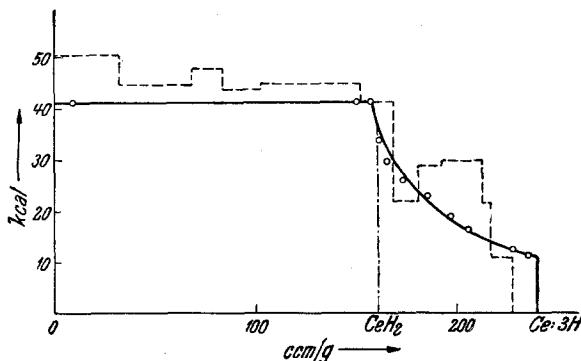


Abb. 7.

uns kalorimetrische Daten mit genauerem Konzentrationsverlauf für das Hydrid eines lanthanreichen Mischmetalles aus einer vorläufigen Mitteilung von *A. Sieverts* und *A. Gotta*<sup>21</sup> zur Verfügung, die zum Vergleich in Abb. 7 (gestrichelte Linie) eingetragen sind (die Werte sind aus zwei Versuchen gemittelt, wobei die Konzentrationen gleichfalls auf reines Seltenerdmetall umgerechnet sind). Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß sich die berechneten Bildungswärmen recht gut an die kalorimetrisch bestimmten anschließen und vor allem, daß beide bis zum Erreichen des molaren Verhältnisses konstant verlaufen, um darüber hinaus stark abzufallen, wie dies auch schon aus der von diesen Ergebnissen unabhängigen Abb. 6 hervorgeht.

#### Anhang: Orientierende kinetische Versuche.

Zur Messung der *Diffusionsgeschwindigkeit* des Wasserstoffs in Cer-mischmetall benützten wir das von *W. Jost* und *A. Widmann*<sup>22</sup> an-

gebene Zersetzungsdruk des  $\text{CeH}_2$  (bei  $450^\circ \text{C}$  zirka 1 Torr) stimmt übrigens gut mit unseren Messungen überein (1,1 Torr bei  $440^\circ \text{C}$  für  $a = 160 \text{ ccm/g}$ ).

<sup>21</sup> Z. Elektrochem. **32**, 105 (1926).

<sup>22</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 247 (1935).

gegebene Verfahren. Wir verwendeten dazu eine Cermischmetallkugel von 11 mm Durchmesser, die bei  $400^{\circ}\text{C}$ <sup>23</sup> mit Wasserstoff von 700 Torr behandelt wurde. Das Ergebnis dieses Versuches ließ sich jedoch deswegen nicht quantitativ auswerten, weil die Metallkugel während der Beladung infolge der Gitteraufspaltung in mehrere sektorartige Teile zerfiel und daher die Anfangsbedingungen nicht eingehalten werden konnten. Immerhin ließ sich aber wenigstens eine untere Grenze für die Diffusionskonstante angeben. Sie wurde für  $400^{\circ}$  zu  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{sec}^{-1}$  gefunden und liegt damit in der allgemein für den Wasserstoffdurchgang durch Metalle angegebenen Größenordnung.

Demnach war bei unseren Versuchen mit normalen Probenkörpern (Plattendicke zirka 0,3 cm) eine Störung der beobachteten Reaktion durch Diffusion nicht zu befürchten, was auch durch einen Versuch mit einem Blättchen von 0,02 cm Dicke bestätigt werden konnte.

Den typischen, im allgemeinen allerdings auch vom Reinheitsgrad abhängenden Verlauf der Phasengrenzreaktion gibt Abb. 8 wieder. Wie daraus ersichtlich, nimmt bei gleicher Sorptionstemperatur ( $20^{\circ}$ ) die Geschwindigkeit mit der Vorbehandlungstemperatur bis zu einem Optimum von zirka  $650^{\circ}$  zu, um darüber hinaus wieder abzufallen. Dieser Befund entspricht dem Verhalten, wie es nach *E. Cremer*<sup>24</sup> bei oxydischen Katalysatoren (insbesondere denen der Seltenerdmetalle) anzunehmen ist, wonach eine Erhöhung der Aktivität durch erhöhte Vorbehandlungs-

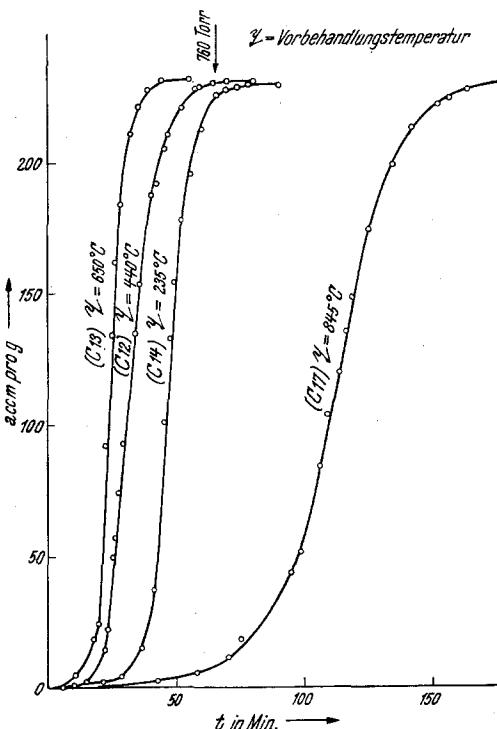


Abb. 8.

<sup>23</sup> Die Temperatur wurde so hoch gewählt, um möglichst von Störungen durch Oberflächenvergiftung frei zu sein.

<sup>24</sup> Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 231 (1929); *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).

temperatur erzielt werden kann. Der Abfall der Aktivität bei der Vorbehandlungstemperatur von  $845^\circ$  ist aus dem Einschmelzen der aktiven Zentren zu erklären, da diese Temperatur bereits über dem Schmelzpunkt des Cers liegt.

### Zusammenfassung.

Durch Anwendung besonderer Reinigungsverfahren wurden konstante Sättigungswerte von Wasserstoff an dem untersuchten Cermischmetall erzielt, die im Mittel um  $\pm 0,37\%$  um den theoretischen Wert für eine Verbindung vom Typ  $\text{MeH}_3$  streuten. Dabei konnte gezeigt werden, daß Cermischmetall bei peinlichem Ausschluß von Sauerstoff und Wasserdampf auch ohne thermische Vorbehandlung schon bei Raumtemperatur Wasserstoff bis zur Sättigung aufnimmt.

Von früheren Autoren gefundene „Alterungen“erscheinungen konnten als oberflächenbedingt erklärt und ihr Auftreten beseitigt bzw. auf ein kleines Temperaturgebiet eingeschränkt werden.

Berechnungen von Gleichgewichtslagen für verschiedene Temperaturen und für die Annahme verschiedener Reaktionsendprodukte machen das Vorliegen einer Reaktion:  $\text{Ce} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CeH}_2$  wahrscheinlich, während die Reaktion:  $\text{Ce} + 3/2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{CeH}_3$  wohl ausgeschlossen werden muß.

Aus aufgenommenen Isosteren und aus Gleichgewichtsdrucken wurden Reaktionsenthalpien berechnet, die in guter Übereinstimmung mit kalorimetrischen Werten stehen. Die Reaktionsenthalpie bleibt bis zum Erreichen des Verhältnisses 1 Ce : 2 H konstant, um dann bis zum Sättigungswert stark abzufallen.

Im Anhang werden einige orientierende Versuche zur Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion aufgeführt.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1945/46 am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck ausgeführt. Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle Frau Prof. Dr. *E. Cremer* meinen herzlichsten Dank auszusprechen für ihre wertvollen Anregungen und für die großzügige Förderung, die sie dieser Arbeit zuteil werden ließ.