



Doctoral Thesis

## Ueber die Reindarstellung von Stontium und Strontiumhydrid und die Bestimmung des Dissoziationsdruckes des Hydrides

**Author(s):**

Hauptli, Gerard

**Publication Date:**

1957

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000096715> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2707

**Über die Reindarstellung  
von Strontium und Strontiumhydrid  
und die Bestimmung  
des Dissoziationsdruckes des Hydrides**

Von der  
Eidgenössischen Technischen  
Hochschule in Zürich

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften  
genehmigte

**PROMOTIONSARBEIT**

vorgelegt von

**GERARD HÄUPTLI**

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Bern und Fällanden (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Juris-Verlag Zürich

1957

Leer - Vide - Empty

A mes chers parents

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell,

danke ich aufrichtig für seine wertvolle Hilfe und das grosse Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	9
A. Die Reindarstellung von Strontium	10
I. Besprechung der Literatur	10
1. Die Schmelzflusselektrolyse	10
2. Die Reduktion des Oxydes	10
II. Thermodynamik der Reaktion	12
III. Die Apparatur	13
IV. Die Reinigung des Argons	16
V. Die Darstellung von reinem Strontium	17
1. Reinigung der Ausgangsmaterialien	17
2. Darstellung des Strontiumoxydes	18
3. Darstellung des reinen Metalls	19
4. Analyse des reinen Strontiums	25
B. Die Darstellung von Strontiumhydrid	30
I. Besprechung der Literatur	30
II. Die Darstellung von reinem Wasserstoff	31
III. Vorversuche	32
IV. Herstellung von grösseren Mengen von Strontiumhydrid	43
C. Die Bestimmung des thermischen Dissoziationsdruckes von Strontiumhydrid	44
I. Besprechung der Literatur	44
II. Die Apparatur	47
1. Aufbau der Apparatur	47
2. Eichung der Apparatur	49
3. Das semipermeable Membrangefäss	50
III. Die Dampfdruckmessungen	51
1. Prinzip der Messungen	51
2. Erste Messreihe	52
3. Zweite Messreihe	56
IV. Besprechung der Resultate	57
1. Die Phasenregel	57
2. Anwendung der Phasenregel für ein System Festkörper-Gas	58
V. Auswertungen und Berechnungen	59
1. Die Bildungswärme von Strontiumhydrid	59
2. Die Aktivierungsenergie	61
3. Die Gitterenergie	61
D. Zusammenfassung	63
Literaturverzeichnis	64



Leer - Vide - Empty

## EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurde das Studium der Hydride sehr gefördert. Besonders die komplexen, flüchtigen Hydride des Bors, Aluminiums und Galliums wurden genau untersucht.

Aber auch das Verhalten der salzartigen Hydride der Alkalien und Erdalkalien, in welchen das negative Wasserstoffion eine ähnliche Stellung einnimmt wie ein Halogen, wurde erforscht.

Auf besonderes Interesse stiess die Dissoziation der Erdalkalihydride, da deren Dampfdruck nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung des Bodenkörpers abhängt. Während das Calciumhydrid schon sehr eingehend untersucht wurde (Johnson und Mitarbeiter<sup>32</sup>), Treadwell und Sticher<sup>33,35</sup>), sind über das Strontiumhydrid nur wenige und sich widersprechende Angaben erhältlich.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell habe ich es im Folgenden unternommen, die Dissoziationsdrucke von Strontiumhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Gehalt der Probe an Wasserstoff zu untersuchen. Hierzu musste vorher reinstes Strontiummetall dargestellt werden. Dieses musste darauf möglichst vollständig hydriert werden, so dass die stöchiometrische Zusammensetzung der Formel  $\text{SrH}_2$  entsprach.

Mit diesem Produkt wurden dann die Messungen ausgeführt. Diese beanspruchen insofern besonderes Interesse, als der Dampfdruck des Hydrides in einem Temperaturbereich gemessen werden sollte, in welchem das Metall selber schon merklich flüchtig ist. Aus diesem Grunde mussten die Messungen durch eine semipermeable Membran hindurch ausgeführt werden, was einen bedeutenden apparativen Aufwand erforderte.

## A. DIE REINDARSTELLUNG VON STRONTIUM

### I. Besprechung der Literatur

Prinzipiell ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Darstellung von metallischem Strontium: Elektrolyse eines Strontiumsalzes aus der wasserfreien Schmelze oder Reduktion des Oxydes mit einem geeigneten Reduktionsmittel.

#### 1. Die Schmelzflusselektrolyse

Schon Matthissen<sup>1)</sup> und Bunsen<sup>2)</sup> beschreiben die Darstellung von Strontium (und Barium) durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride. In analogen Apparaturen, wie sie schon zur Elektrolyse von Calcium dienten, stellten Neumann und Bergve<sup>3)</sup> sowie Trautz<sup>4)</sup> Strontium aus einer Schmelze von wasserfreiem Strontiumchlorid dar, dem zur Erniedrigung des Schmelzpunktes von 848°C auf 628°C 15,8 % Calciumchlorid beigegeben wurde.

Nach Guntz und Roederer<sup>5, 6, 7, 8)</sup> gelang die Elektrolyse auch aus wässrigen Strontiumchloridlösungen mit einer Quecksilberkathode. Das entstandene Amalgam konnte durch sorgfältiges Erhitzen im Vakuum auf 15 % Strontiumgehalt angereichert werden. Dann destillierte ein azeotropes Gemisch von Strontium und Quecksilber ab. Durch Hydrieren mit reinem Wasserstoff konnte das Strontium fixiert werden, und bei weiterem Erhitzen destillierte das Quecksilber vollkommen weg. Durch thermische Dissoziation des Hydrides wurde das reine, quecksilberfreie Strontium auf einem gekühlten Stahlrohr aufgefangen.

#### 2. Die Reduktion des Oxydes

In der Literatur wird die Reduktion von Strontiumoxyd mit Magnesium, Aluminium und Silicium beschrieben.

Die Reduktion erfolgt immer im Hochvakuum bei hohen Temperaturen, wobei das entstehende Strontium wegdestilliert und auf einer gekühlten Stahlfolie aufgefangen wird.

Magnesium wurde von Winkler<sup>9)</sup> vorgeschlagen, wobei aber ein Gemisch von Strontium und Magnesium sowie deren Oxyde erhalten wurde. Trotzdem stellten Ephraim und Michel<sup>10)</sup> ihr Strontium nach dieser Methode dar.

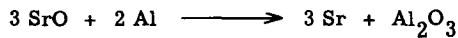
Aus der folgenden Tabelle ist aber sofort ersichtlich, dass Magnesium wegen seines zu hohen Dampfdruckes gänzlich ungeeignet zur Darstellung von Strontium ist.

Tabelle 1

Dampfdrucke von elementarem Strontium, Magnesium und Aluminium:

Temperatur °C	Dampfdruck mmHg		
	Strontium	Magnesium	Aluminium
400	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
600	$4,76 \cdot 10^{-2}$	0,891	$1,0 \cdot 10^{-4}$
800	2,291	26,92	$1,9 \cdot 10^{-2}$
1000	38,02	302,0	0,562
1200	218,8		7,763
1400	891,2		50,12

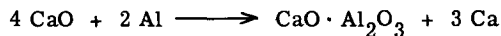
Als erste schlugen Guntz und Galliot<sup>11)</sup> den Ersatz von Magnesium durch das schwerer flüchtige Aluminium vor. Sie arbeiteten mit stöchiometrischen Mengen nach der folgenden Gleichung:



Das fein pulverisierte Strontiumoxyd wurde mit feinkörnigem Aluminium vermischt und in einem Stahlrohr im Porzellanofen im Vakuum allmählich auf 1000°C erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Das Strontium wurde auf einem gekühlten, polierten Stahlrohr kondensiert. Aus 30 g Oxyd erhielten die Verfasser 19 g Metall, was einer 75 %-igen Ausbeute entspricht. Die Reinheit betrug 96 bis 98 % und konnte durch eine Redestillation des Metalls auf 99,41 % gebracht werden.

Aehnlich arbeiteten noch Dafert und Miklaur<sup>12)</sup>, Biltz und Hüttig<sup>13)</sup> und Zindl und Harder<sup>14)</sup>.

Nach Jander und Wuhrer<sup>15)</sup> bildet sich beim Erhitzen von Calciumoxyd mit Aluminium in jedem Verhältnis zuerst immer das Doppeloxyd nach der Gleichung:



Das Gleiche folgt aus Patenten der IG Farbenindustrie<sup>16)</sup>.

Es ist daher anzunehmen, dass entgegen den älteren Ansichten die Reaktion im obigen Sinne unter Bildung eines Doppeloxydes verläuft.

Matignon<sup>17)</sup> führte die Reduktion mit Silicium bei 1250°C aus und erhielt eine Ausbeute von nur 21 %. Die IG Farbenindustrie<sup>16)</sup> ersetzte das teure Silicium durch Ferrosilicium.

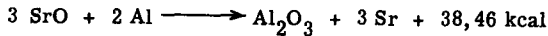
## II. Thermodynamik der Reaktion

Die Bildungswärmen und die freien Bildungsenergien der Oxyde aus den Elementen betragen für Aluminium und Strontium:

	H	F
SrO	- 141,1 kcal	- 133,8 kcal
3 SrO	- 423,3	- 401,4
Korund	- 399	- 376,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorph	- 384,84	

Die freie Energie von amorphem Aluminiumoxyd kann aus den Werten für Korund angenähert zu -364 kcal bestimmt werden.

Die Wärmetönung der Reaktion ergibt sich somit zu:



Die freie Energie der entsprechenden Reaktion beträgt + 37,4 kcal, oder 12,5 kcal pro Mol reduziertes Strontium. Dies bedeutet, dass die Reaktion bei Normaldruck nur von rechts nach links verlaufen könnte.

Die Reaktion soll aber im Hochvakuum ausgeführt werden, und wir müssen die Verdünnungsenergie berücksichtigen. Diese beträgt für konstante Temperaturen:

$$\Delta F_v = \int_1^2 V dp = R \cdot T \int_1^2 \frac{dp}{p} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{p_2}{p_1}$$

Die Drucke betragen in unserem Falle:

$$\underline{p_1 = \sim 1 \text{ mm Hg}} \qquad \underline{p_2 = \sim 10^{-5} \text{ mm Hg}}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \sim 10^{-5} \qquad \log \frac{p_2}{p_1} = -5$$

$$\Delta F_v = 4,6 \cdot 1000 \cdot (-5) = -23 \text{ kcal für 1 Mol Strontium}$$

Der Wert von 12,5 kcal für die freie Energie der Reaktion für ein Mol Strontium dürfte ohne grössere Änderung auch für die Temperatur von 1000<sup>o</sup>K gelten, da die Schmelzwärmen der beiden Metalle sich gegenseitig praktisch vollständig kompensieren. Durch die Verdünnungsenergie ergibt sich also ein Gewinn von:

$$-23 + 12,5 = -10,5 \text{ kcal}$$

für ein Mol Strontium.

Durch die Bildung des Doppeloxydes wird dieser Wert noch eine bedeutende Erhöhung erfahren.

### III. Die Apparatur

Die meisten Autoren benutzten zur aluminothermischen Darstellung von Erdalkalimetallen aus dem Oxyd ein von aussen geheiztes Stahlrohr mit hineinragendem Kühler. Das ganze System war an eine Hochvakuumanlage angeschlossen.

Die benötigte Temperatur zum in Gang setzen der Reaktion ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) und das folgende langandauernde Erhitzen bis zu deren Vollendung (4 bis 5 Stunden bei  $1200^{\circ}\text{C}$ ) bewirkten aber eine sehr grosse Beanspruchung des verwendeten Stahles. Nach ein- bis zweimaligem Gebrauch war eine selbst 8 mm dicke Stahlwand fast gänzlich durchoxydiert. Auch ist bei so hohen Temperaturen Stahl für Gase schon merklich durchlässig.

Es wurde daher eine am Institut schon vorhandene Hochvakuumanlage wieder instandgestellt und dazu eine einfache Innenheizung entwickelt. Das Vorvakuum von  $1/100$  mm Hg wurde mit einer Oerlikoner Vakuumpumpe erreicht. Anschliessend waren zwei Oeldiffusionspumpen geschaltet, und über der zweiten Pumpe direkt der Ofen angeflanscht. Man erreichte so ein Vakuum von  $10^{-5}$  mm Hg direkt im Reaktionsraum und vermied Druckabfälle durch längere Vakuumleitungen.

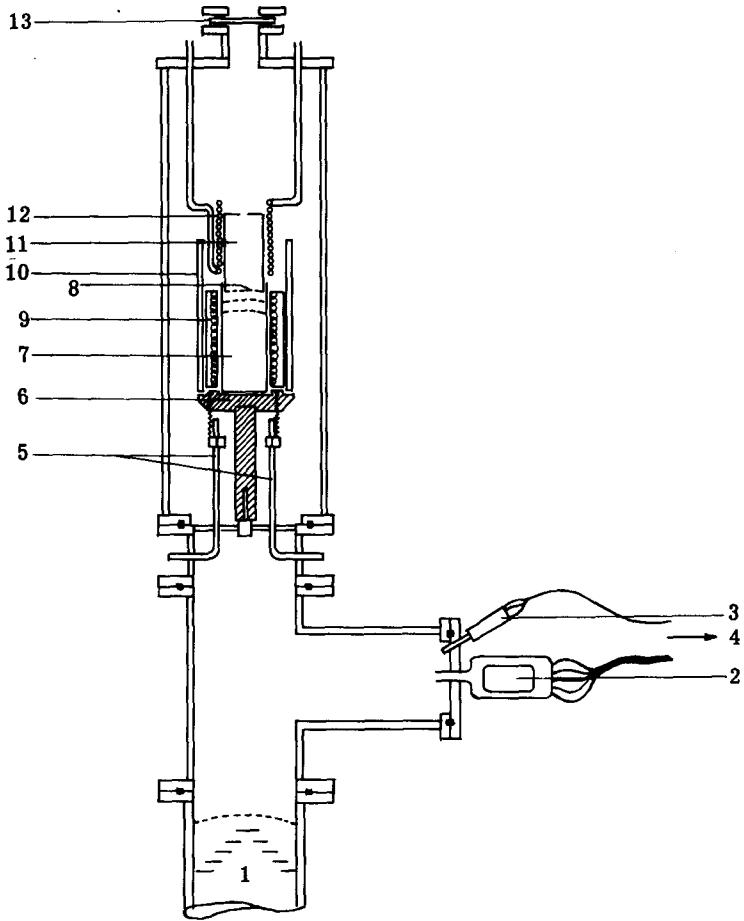
Das Vakuum konnte an einem Seitenflansch mit einem Thermokreuz (bis  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg) und einer Ionisationsröhre (bis  $10^{-6}$  mm Hg) gemessen werden. Die Ablesung direkt in Mikron Quecksilber erfolgte über ein kombiniertes Messgerät der British-American Research Ltd. (Combined Thermocouple Gauge Control Type 706).

Ueber der Pumpe war ein Rohrstück von 8,5 cm Höhe geflanscht, welches als Träger für die Heizung und den Tiegel diente und auch die wassergekühlten Stromzuführungen aus Kupferrohr enthielt. Es handelte sich hierbei um zwei Schlaufen, die isoliert und vakuumdicht eingeführt in den Ofen ragten. Ueber das Ganze war eine Stahlglocke gestülpt, welche den Kühler und oben ein Beobachtungsfenster enthielt.

Als Träger für die Heizung und den Reaktionstiegel diente ein pilzartiger Graphitisch, dessen Stiel zwischen den zwei Stromzuführungen an einen Halter des Zwischenflansches führte. (Figur 1.)

Der Träger der Heizung bestand aus einem innen gerillten Rohr von 8 cm äusserem Durchmesser und 10 cm Höhe. Als Heizdraht diente schwedischer Kanthal-Draht von 1 mm Durchmesser und einem Widerstand von 1,846 Ohm pro Meter. Es waren zwei Drähte von 2,4 Meter Länge parallel geschaltet, was einem Gesamtwiderstand der Heizung von etwa zwei Ohm entsprach. Bei 50 Volt und 24 Ampère betrug die Heizleistung 1200 Watt bei einer zu heizenden Oberfläche von  $170 \text{ cm}^2$ , was zur Erreichung von  $1200^{\circ}\text{C}$  vollauf genügte.

Die Heizung hatte mit möglichst tiefer Spannung zu erfolgen, und es musste verhindert werden, dass zwischen zwei Heizdrähten ein zu hohes Potential herrschte, da



- |                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| 1. Zum Pumpenstand        | 8. Drahtgitter          |
| 2. Ionisationsröhre       | 9. Heizung              |
| 3. Thermokreuz            | 10. Strahlungsschutz    |
| 4. Zum Vakuum Messgerät   | 11. Kühlerfolie         |
| 5. Stromzuleitungen       | 12. Kühlschlange        |
| 6. Graphittisch           | 13. Beobachtungsfenster |
| 7. Tiegel mit 3 Aufsätzen |                         |

Figur 1  
Apparatur zur Darstellung und Redestillation von Strontium

sonst im Hochvakuum und durch die bei der Destillation in der Apparatur entstehenden Metalldämpfe sehr leicht Funken übersprangen, wodurch die Heizdrähte zum Schmelzen gebracht wurden.

Die gewählte Parallelschaltung gewährte eine maximale Spannung von  $12\frac{1}{2}$  Volt zwischen zwei Drähten von 1 cm Abstand.

Ein poliertes Stahlrohr von 9 cm Durchmesser und 15 cm Höhe diente als äußerer Wärmeschutz gegen zu starke Abstrahlung. Auf eine Auskleidung mit Schamotte wurde verzichtet, da die absorbierten Gase die Vorevakuierung und Aufheizung zu stark verlängert hätten.

Zur Aufnahme der Charge diente ein Eisentiegel von  $4\frac{1}{2}$  cm Durchmesser und 8 cm Höhe, auf welchen zwei Ringe von je 1 cm Höhe gesetzt werden konnten. Zwischen diesen Ringen wurde je ein Eisengitter von 1 mm Maschenweite gespannt, welche dazu dienten, bei der Destillation entweichenden Flugstaub zurückzuhalten. Der oberste Ring ragte gerade aus der Heizzone hervor und daran war dicht die Kühlfolie gesetzt, welche in die kupferne Kühlspirale ragte. Durch ein Loch im Deckblatt des Kühlers und das Glasfenster im oberen Teil des Ofens konnte der glühende Tiegelinhalt beobachtet und mit einem Strahlungs-pyrometer die Temperatur abgelesen werden.

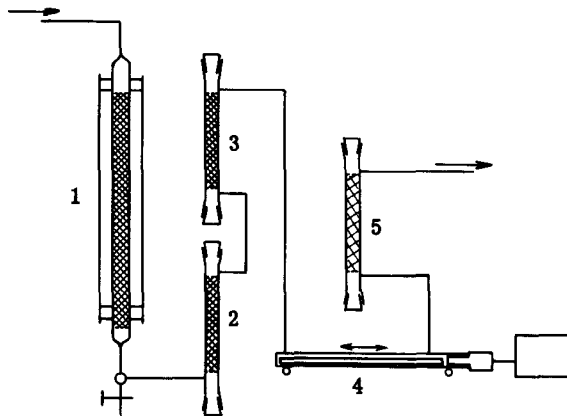


#### IV. Die Reinigung des Argons

Da sowohl metallisches Strontium, Strontiumoxyd wie insbesondere Strontiumhydrid sehr feuchtigkeits- und luftempfindliche Substanzen sind, mussten sämtliche Operationen, wie Entnahme aus den Reaktionsöfen, Wägungen, Zerkleinerungen und Abfüllungen unter Schutzgasatmosphäre ausgeführt werden.

Das zur Verfügung stehende Argon des Handels ist immer mit Spuren von Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt. Es wurde daher mit der von Herrn Perrin (Diss. ETH 1955) gebauten Apparatur gereinigt (Absorption von Sauerstoff am Kupferturm (1) nach Meyer und Ronge<sup>18</sup>), Trocknung über Aetznatron (2) und Phosphorpenoxyd (3), und Entfernung des Stickstoffs bei 400°C in einem stählernen Schüttelofen (4) über flüssigem Lithium).

Die Apparatur wurde insbesondere darin verbessert, dass nach dem Lithiumofen noch ein Filterturm mit Wattefilter eingesetzt wurde (5), um den vom Gasstrom immer mitgerissenen Flugstaub von Lithiumnitrid zurückzuhalten.



Figur 2

Die Reinigungsapparatur für Argon

## V. Die Darstellung von reinstem Strontium

Die Darstellung des reinen Metalls erfolgte aluminothermisch aus dem Oxyd. Dieses wurde durch Decarboxylierung aus dem Carbonat gewonnen, welches durch Fällung des Nitrats mit Ammoniumcarbonat erhalten worden war.

### 1. Reinigung der Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsprodukt diente Strontiumnitrat des Handels. Es wurde einmal aus Wasser umkristallisiert und hierauf nach feiner Pulverung mittels Aethylenglykol-Monobutyläther eventuell vorhandenes Calciumnitrat extrahiert.

Aethylenglykol-Monobutyläther oder Butyl-Cellosolve wurde von Barker<sup>19)</sup> zur Extraktion vorgeschlagen. Der Aether siedet bei  $170,6^{\circ}\text{C}$ . Die Löslichkeiten in 100 ccm betragen für Calciumnitrat 24,3 g und für Strontiumnitrat 0,0011 g. Dank des hohen Siedepunktes müssen die Salze nicht wasserfrei verwendet werden, da vorhandene Feuchtigkeit vorher wegdestilliert.

100 g fein zerriebenes Strontiumnitrat wurden mit 200 ccm Aethylenglykol-Monobutyläther versetzt und in einem Rundkolben 10 Minuten gekocht, um alles Wasser zu vertreiben. Hierauf wurde am Rückfluss weitere zwei Stunden gekocht und heiss filtriert.

Das Filtrat wurde vollständig wegdestilliert und ergab einen Rückstand von 2,7 mg. Die Prüfung in der Flamme ergab einen sehr geringen Calciumgehalt und ein längeres Nachleuchten der karminroten Strontiumfarbe.

Der Rückstand der Filtration wurde im Trockenofen bei  $180^{\circ}\text{C}$  getrocknet und zur Weiterverarbeitung aufbewahrt. Mit dem Flammphotometer konnte kein Calcium mehr nachgewiesen werden.

Zur Fällung des Carbonats wurde das Ammoniumsalz verwendet, um Verunreinigungen durch Alkalien zu vermeiden. Das verwendete Ammoniumcarbonat war vollständig alkalifrei (keine Flammenfärbung). Eine Probe von 1 g ergab nach zweistündigem Glühen bei  $1000^{\circ}\text{C}$  keinen wägbaren Rückstand und konnte also direkt verwendet werden.

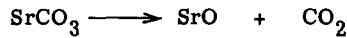
Das für die Reduktion verwendete Aluminium war chemisch reines Aluminiumgries. Die Korngrösse betrug 1 bis 2 mm. Aluminiumpulver ergab bei der Reduktion eine zu heftige Reaktion, wodurch viel Oxyd als Flugstaub mitgerissen wurde.

## 2. Darstellung des Strontiumoxydes:

100 g gereinigtes, calciumfreies Strontiumnitrat wurden in 500 ccm destilliertem Wasser gelöst und unter mechanischem Rühren langsam eine Lösung von 65 g Ammoniumcarbonat (20 % Ueberschuss) in 500 ccm destilliertem Wasser zugetropft und eine Stunde gerührt. Nach zweistündigem Absitzenlassen wurde die überstehende Lösung dekantiert, das Strontiumcarbonat abgenutscht und im Trockenofen bei 120°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 68,5 g entsprechend 98,5 % der Theorie.

Das auf diese Weise gewonnene Strontiumcarbonat war sehr feinkristallin, jedoch nicht staubig und eignete sich sehr gut zur weiteren Verarbeitung.

Das frischgefällte und getrocknete Carbonat wurde durch thermische Zersetzung ins Oxyd überführt:

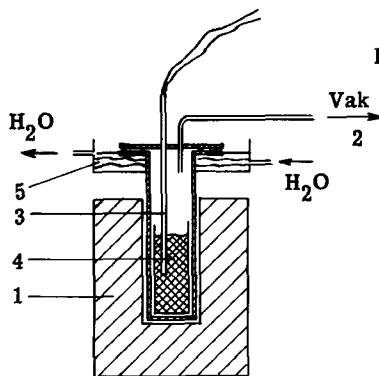


Nach Jones und Becker<sup>20)</sup> betragen die Dissoziationsdrucke für verschiedene Temperaturen:

Temperatur (°C)	700	800	900	1000	1100	1258
Druck (mm Hg)	0,09	0,91	6,19	31,22	124,5	760

Durch Ausführen der Reaktion im Vakuum konnte die benötigte Temperatur reduziert werden. Die Messung des Druckes ergab gleichzeitig eine Kontrolle über den Verlauf der Reaktion.

Ein Stahlrohr mit aufgesetztem Flansch und einer Dichtung aus speziell hitzebeständigem Gummi konnte mit einer Vakuumpumpe auf 1/100 mm Hg evakuiert werden. Der Flansch war wie aus Figur 3 hervorgeht wassergekühlt.



Figur 3  
Darstellung von Strontiumoxyd

1. Ofen
2. Zur Vakuumpumpe
3. Thermoelement
4. Tiegel
5. Kühlung des Flansches

Das Strontiumcarbonat wurde in einen Tiegel aus reinem Aluminiumoxyd eingefüllt, die Apparatur evakuiert und in einer Stunde auf 600°C erhitzt. Von dieser Temperatur an begann der Druck zu steigen. Es wurde langsam innert drei Stunden die Temperatur auf 1000°C erhöht, wobei der Druck ständig mehr als 1 mm Hg betrug. Nach weiterem einstündigem Erhitzen auf 1000°C fiel der Druck auf 1/100 mm Hg herunter.

Das Aufheizen durfte nicht zu schnell erfolgen, um zu verhindern, dass durch das entweichende Kohlendioxyd Material aus dem Tiegel mitgerissen wurde.

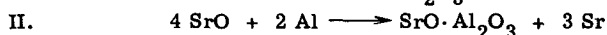
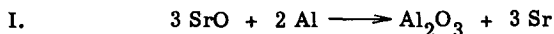
Es war äusserst wichtig, alles CO<sub>2</sub> vollständig abzutreiben.

Zur Probe wurde eine Spatelspitze des frisch bereiteten Oxydes im Stickstoffstrom in Salzsäure gelöst und das Gas durch Barytlauge geleitet, wobei keine Trübung entstand.

### 3. Darstellung des reinen Metalls

#### a) Stöchiometrie der Reaktion

In der Literatur werden folgende zwei Gleichungen für die aluminothermische Reduktion der Erdalkalioxyde vorgeschlagen:



Es wurde immer die der Gleichung I zugrunde liegende Menge Aluminium beigegeben, damit sicher ein Ueberschuss davon vorhanden sei.

Die Analyse der Rückstände der Reduktionen zeigte dann, dass die Reaktion aber nach der Gleichung II verlief. Es wurde also immer mit einem Ueberschuss von 16,6% Aluminium gearbeitet.

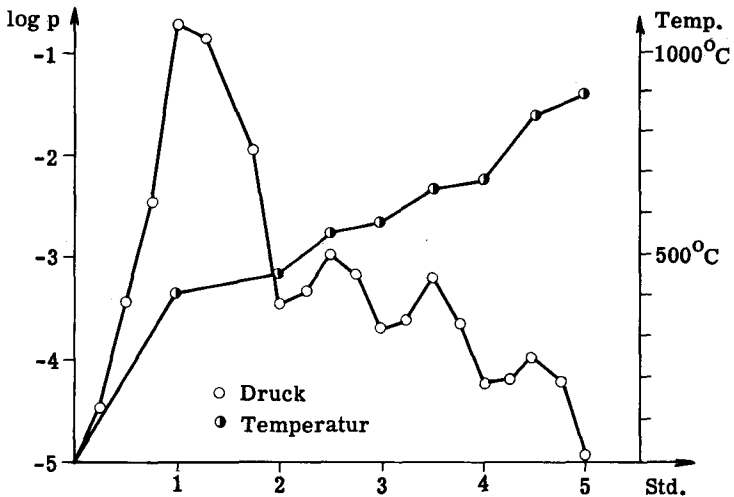
#### b) Vorbereitung des Materials

Die Reduktion des Oxydes erfolgte mit Aluminiumgries. Es wurde ein inniges Gemisch von Strontiumoxyd und Aluminium gemacht und das Pulver hierauf zu Pillen von 15 mm Durchmesser und 12 bis 15 mm Höhe gepresst. Man erhielt so ein möglichst dichtes Gefüge der beiden Reaktionskomponenten. Bei der Reaktion entstand dann viel weniger Flugstaub als bei der Vorlage eines lockeren Pulvers. Auch erlaubten die Zwischenräume zwischen den Pillen dem entstehenden Strontium, viel leichter wegzudestillieren.

Nachdem das Material im Eisentiegel eingefüllt war, wurden die Ringe mit den Eisendrahtnetzen und der Kühlmantel aufgesetzt und die ganze Apparatur zugedeckt und vakuumdicht verschraubt, evakuiert und entgast.

### c) Evakuierung und Entgasung der Apparatur

Auch eine gut evakuierte Apparatur zeigte beim Erwärmen sofort einen Druckanstieg infolge der Abgabe der oberflächlich absorbierten Gase. Anfänglich wurde der Heizstrom stufenweise gesteigert. Nach jeder hiedurch bedingten Temperaturerhöhung stieg der Druck schnell an und sank erst nach Stunden auf ein genügendes Vakuum. Eine vollständige Entgasung bis zum Start der Reaktion dauerte auf diese Weise viel zu lange. Es erwies sich als weit vorteilhafter, die Temperatur innert zwei Stunden auf dunkle Rotglut zu steigern. Hiedurch erfolgte innert einer Stunde ein Druckanstieg bis auf  $200\mu$  in der Apparatur; dies bewies aber nur, dass die Entgasung jetzt in vollem Gang war und rasch fortschritt. Durch die guten Pumpleistungen war schon nach einer weiteren Stunde der Druck wieder auf  $3 \cdot 10^{-4}$  mm Hg gesunken. Beim weiteren Anheizen bis zum Start der Reaktion stieg der Druck nie mehr über  $10^{-3}$  mm Hg, um innert 20 Minuten wieder auf  $10^{-4}$  mm Hg zu sinken.



Figur 4

Verlauf von Druck und Temperatur während der Entgasung

d) Verlauf der Reaktion:

Bei etwa 900°C begann die Destillation bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mm Hg, wobei infolge der Getterwirkung das Vakuum den Wert von  $10^{-5}$  mm Hg erreichte. Sobald die Destillation im Gang war, beobachtete man durch das Schauglas ein bläuliches Schimmern in der Apparatur, herrührend von den Metaldämpfen. Die Temperatur wurde innert vier Stunden auf 1150°C erhöht, bis der bläuliche Schimmer wieder verschwand. Dies zeigte an, dass die Reaktion zu Ende war. Die Apparatur wurde über Nacht im Vakuum abkühlen gelassen und am nächsten Morgen entleert.

e) Entleerung der Apparatur:

Diese hat wegen der leichten Entzündbarkeit des frisch destillierten Metalls äusserst vorsichtig zu geschehen. Ein 50 Liter Gasometer mit Oel als Sperrflüssigkeit wurde mit Argon aus der Bombe gefüllt. Mit einer Membranpumpe wurde das Argon während 15 Stunden durch die Reinigungsapparatur und zurück in den Gasometer gepumpt. Durch diesen Kreislauf erhielt man einen Vorrat an mehrfach gereinigtem, stickstoff- und sauerstoff-freiem, trockenem Argon.

Durch ein Ventil wurde die Apparatur mit gereinigtem Argon gefüllt und im Ueberdruck des Gasometers stehen gelassen. Hierauf wurde das Beobachtungsfenster weggeschraubt und die Oeffnung sofort durch eine zweite Argonleitung aus dem Gasometer verschlossen. Infolge des Ueberdruckes aus dem Gasometer konnte dabei keine Luft in die Apparatur eindringen.

Das Ventil wurde wieder geschlossen und die erste Argonleitung in ein zugedecktes 10 lt Becherglas mit einem Standzylinder mit Schliffverschluss geleitet.

Während sich das Becherglas langsam mit Argon füllte, wurde die Glocke des Ofens losgeschraubt, samt dem Kühler mit dem destillierten Strontium abgehoben und waagrecht über das Becherglas gestellt. Dabei strömte immer frisches Argon aus der zweiten Leitung durch den Kühler über das Strontium.

Mit der durch einen Asbesthandschuh geschützten Hand wurde das Strontium mit der Kühlfolie aus der Kühlschlange losgerissen und mit einer schnellen Bewegung in den Standzylinder im Becherglas befördert. Es gelang so, das destillierte Strontium praktisch ohne Kontakt mit der Luft aus der Apparatur zu entnehmen.

f) Eigenschaften des frisch destillierten Strontiums

Das erhaltene Metall zeigte eine silberglänzende, kristalline Struktur. Es war viel härter als die Alkalimetalle, aber weicher als Aluminium. Es lag am zylindrischen Kühler in einer Schicht von 1 bis 2 cm Dicke auf. Das Deckblatt war nur mit einer 1 bis 2 mm dicken Schicht bedeckt.

Das Material konnte nie durch einfaches Zerdrücken oder Zerreiben der Kristalle zerkleinert werden, wie in der Literatur beschrieben. Das Kristallgefüge hielt viel zu fest zusammen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass das Material nicht wie bei den meisten Autoren beschrieben an einen stabförmigen Kühler von aussen andestilliert wurde, sondern in eine zylindrische, von aussen gekühlte Folie hinein. (Fig. 5)



Lockeres Gefüge um  
stabförmigen Kühler



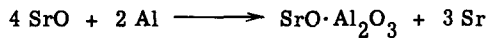
Dichtes, kompaktes Gefüge  
in zylindrischem Kühler

Figur 5

Das frisch destillierte Metall ist äusserst luftempfindlich. Schon nach wenigen Sekunden überzieht es sich zuerst gelblich, dann gräulich und verliert schon nach einer Minute den metallischen Glanz. Nach fünf bis zehn Minuten ist ein kleineres Stück schon durch und durch oxydiert und rein weiss.

#### g) Besprechung der Reaktion

Wie schon erwähnt, betrug das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangssubstanzen Strontiumoxyd zu Aluminium immer 3:2. Aus der Analyse des Rückstandes ging hervor, dass die Reaktion aber nach der Gleichung



im Verhältnis 4:2 verlief. Immer wurde im Rückstand ein Mindestgehalt an Strontium von 43 % festgestellt (theoretisch für das Doppeloxyd 42,7 %). Es wurden aber die weiteren Destillationen doch mit Ansätzen nach der Gleichung



ausgeführt, in der Hoffnung, die Reaktion würde einmal soweit fortschreiten. Das war aber nie der Fall.

Das Doppeloxyd  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  scheint so stabil zu sein, dass die angewandten Bedingungen nicht genühten, um das letzte Strontium auch zu gewinnen.

Die Zugabe von Strontiumfluorid als Flussmittel in der Menge von 2 bis 4 % wurde wieder fallen gelassen, da weder die Reaktion besser verlief, noch die Ausbeute

verbessert wurde, hingegen oft der Tiegel zerfressen war.

Der Start der Reaktion erfolgte durchwegs bei einem Druck von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mm Hg bei Temperaturen zwischen 900 und  $950^{\circ}\text{C}$ . Die Dauer der Destillation betrug 5 bis 6 Stunden. Kürzere Destillationsdauern (durch Defekte in der Heizung bedingt) ergaben schlechtere Ausbeuten.

Die Endtemperatur wurde nie über  $1150^{\circ}\text{C}$  erhöht, weil sonst meist die Heizdrähte (die eine wesentlich höhere Temperatur als der Tiegelinhalt aufwiesen) durchschmolzen.

Die Ausbeute betrug je nach Destillation 45 bis 78 % der Theorie. Ein Teil der Strontiumdämpfe entwich immer in den Raum ausserhalb des Kühlers und war verloren. Bei der Destillation kleiner Mengen machte dieser Verlust prozentual mehr aus als bei grösseren Ansätzen.

Eine Uebersicht über verschiedene Destillationen zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 2  
Zusammenstellung einiger Reduktionen von Strontiumoxyd

Einwage SrO	g	17,0	69,0	130,0
Einwage Al	g	3,0	12,0	23,0
Anfangstemperatur	$^{\circ}\text{C}$	900	930	910
Anfangsdruck	mm Hg	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Dauer der Dest.	Std.	3	6	5
Endtemperatur	$^{\circ}\text{C}$	1100	1150	1150
Enddruck	mm Hg	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Ausbeute				
theor. nach Gl. I	g	14,36	58,3	110
theor. nach Gl. II	g	10,8	43,8	82,5
gefunden	g	4,95	32,1	64,6
gefunden % der Th.	%	45,8	73	77,7
Reinheit des Sr	% Sr	96,7	98,2	98,7
Rückstand	g	8,4	37	76
Sr im Rückstand	%	51,2	46,7	43,6
Al im Rückstand	%	35,8	32,4	32,8

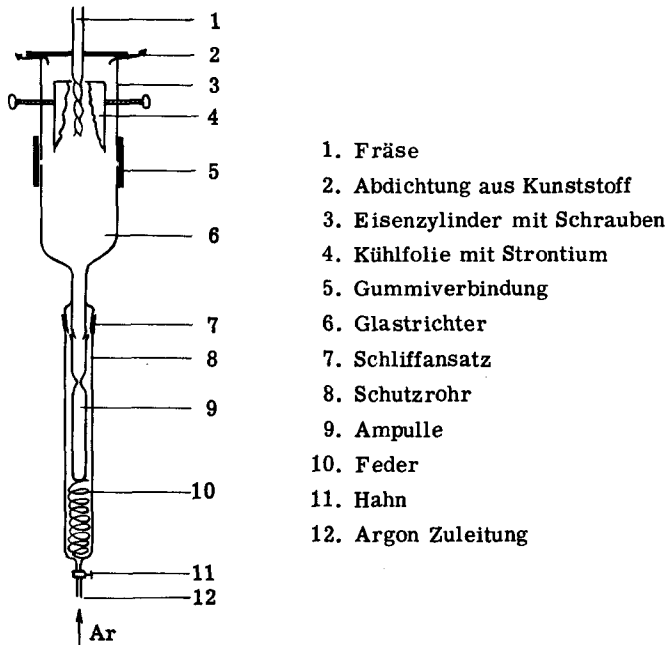
Zur Analyse und zur weiteren Verwendung musste das Strontium noch zerkleinert werden. Es war zu hart, um direkt mit der Schere oder mit dem Messer geschnitten zu werden. An der Drehbank konnten Späne abgedreht werden, aber es war unmög-



lich, die Operation vollständig in einer Schutzatmosphäre von Argon auszuführen. Sofort waren die Späne von einer Oxydschicht überdeckt. Es wurde daher eine spezielle Apparatur konstruiert, die es erlaubte, Späne direkt in Argonatmosphäre abzufräsen und aufzufangen.

#### h) Herstellung von Strontiumspänen unter Argonatmosphäre

Die Apparatur bestand aus einem 30 cm langen Rohr von 2,2 cm lichter Weite mit unten angeschlossenem Hahn, durch welchen das Argon geleitet wurde. Oben war es mit einem Schliff mit einem Pulvertrichter verbunden. Im Rohr drückte eine schwache Stahlfeder das zu füllende Gefäß (Ampulle oder Wägegglas) an das Rohr des Pulvertrichters. Dieser war oben mit einem Gummiring mit einem Stahlrohr des gleichen Durchmessers verbunden, in welchem die zylindrische Kühlfolie mit dem destillierten Strontium mittels drei Schrauben festgehalten wurde. Eine von einem starken Elektromotor angetriebene Fräse ragte von oben durch eine Abdichtung aus Kunststoff in das Stahlrohr und erlaubte es, das Strontium anzufräsen. Der ganze Apparat war federnd an einem Stativ befestigt und konnte frei hin- und herbewegt werden, wodurch das Strontium an die Fräse angeedrückt wurde.



Figur 6  
Apparatur zur Herstellung von Strontiumspänen unter Argon

Zum Fräsen wurde der Hahn geöffnet und die Apparatur mit Argon gefüllt. Es strömte immer frisches Argon von unten nach, und oben konnte es zwischen der Fräse und dem Kunststoffverschluss wieder entweichen.

Somit befanden sich während des ganzen Fräsvorgangs sowohl das zu fräsende Material sowie die feinen Späne in der Schutzatmosphäre.

Zum Wechseln der Vorlage wurde der Schliff unter dem Pulvertrichter schnell gelöst und das Rohr durch eine andere Argonzuleitung ersetzt. Das Schutzgas strömte gleichzeitig immer noch durch das Rohr, wodurch sowohl das noch zu fräsende Strontium als auch die Späne in der Ampulle in der Schutzgasatmosphäre blieben. Es war jetzt ein leichtes, einen mit einem Schlauch an einer Vakuumpumpe verbundenen Gummizapfen in die Ampulle zu stecken und diese zu evakuieren. Sie konnte dann am Vakuum zugeschmolzen werden.

Ein Wägeglas konnte einfach im Argon-Gegenstrom geschlossen und in einem kleinen Vakuumexsikkator unter Argonatmosphäre aufbewahrt werden.

#### i) Redestillation des rohen Strontiums

In der gleichen Apparatur, die zur aluminothermischen Darstellung des Strontiums diente, wurde das Metall auch einer zweiten Destillation unterworfen. Tabelle 1 orientiert über den Dampfdruck von Strontium bei verschiedenen Temperaturen. Man ersieht daraus, dass bei einem Vakuum von  $2 \cdot 10^{-4}$  mm Hg das Strontium schon etwas über  $400^{\circ}\text{C}$  destilliert.

Der Tiegel wurde mit Strontiumspänen gefüllt und in die Apparatur gegeben. Die Entgasung ging mit reiner Strontiumfüllung viel schneller als bei der Darstellung aus dem Oxyd. Die Destillation begann schon unterhalb des Messbereiches des Strahlungs-pyrometers und war nach drei Stunden beim Erreichen einer Temperatur von  $700^{\circ}\text{C}$  beendet. Abkühlung und Entnahme erfolgten genau wie bei der Darstellung des Metalls. Die Ausbeute erreichte 85 bis 90 %, und das Metall wies eine Reinheit von 99,9 % auf.

### 4. Analyse des reinen Strontiums

#### a) Mögliche Verunreinigungen

Es mussten zwei Hauptgruppen von möglichen Verunreinigungen unterschieden werden:

1. Fremdmetalle im Strontium, hauptsächlich Eisen, Silicium, Aluminium, andere Erdalkalien und Alkalien.

2. Nichtmetallische Verunreinigungen, wie Oxyd, Hydroxyd, Carbonat, Nitrid, welche auch nachträglich eine ursprünglich reine Probe durch Luftinfluss verunreinigen konnten.

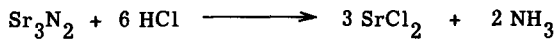
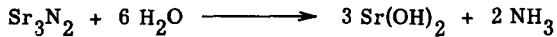
Die Analyse auf Eisen, Silicium und Aluminium erfolgte nach den üblichen analytischen Methoden.

Auf Erdalkalien und Alkalien wurde das Strontium flammphotometrisch untersucht. Ich möchte hierbei für die erhaltene Hilfe meinem Kollegen, Herrn Dr. M. Jösl er, den herzlichsten Dank aussprechen.

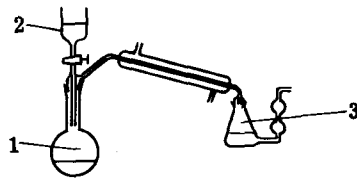
Die Untersuchung der nichtmetallischen Verunreinigungen erforderte den Bau von zwei Apparaturen.

### b) Die Untersuchung auf Nitrid

In der unten beschriebenen Apparatur wurde eine gewogene Probe im Kolben mit leicht angesäuertem Wasser zersetzt, wobei sich aus vorhandenem Nitrid das Strontiumsalz und Ammoniak bildete:



Nach Zugabe von starker Natronlauge konnte der Ammoniak wegdestilliert und in vorgesetzter normaler Schwefelsäure aufgefangen und titriert werden.



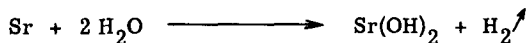
1. Zersetzungskolben
2. Tropftrichter
3. Vorlage mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Figur 7

Apparatur zur Untersuchung auf Nitride

### c) Die Untersuchung auf Sauerstoff

Der Oxydgehalt einer Strontiumprobe wurde indirekt bestimmt, indem das Strontium mit Wasser zersetzt und der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff aufgefangen und gemessen wurde. Nur metallisches Strontium reagiert dabei nach der Reaktion

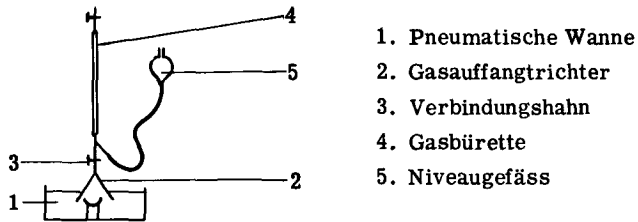


Ein Milimol Strontium entwickelt dabei 22,4 ccm Wasserstoff. Strontiumoxyd und -Nitrid reagieren nicht. Aus der Einwage kann somit nach Subtraktion des ermittel-

ten Metallgehaltes und des oben bestimmten Nitrides die Menge oxydiertes Metall berechnet werden. Selbstverständlich muss hierbei auch eine Verunreinigung durch andere Alkalien oder Erdalkalien berücksichtigt werden, da auch diese mit Wasser Wasserstoff entwickeln.

Zur Messung diente eine Apparatur wie sie Moers<sup>21)</sup> zur Bestimmung von Lithium und Lithiumhydrid verwendet hat.

Die Probe wurde unter Argon in ein speziell präpariertes Wäageglas mit zwei angeschmolzenen Stäbchen gebracht und gewogen. Diese beiden Glasstäbe erlaubten es, das Wäageglas unter einem Trichter in einer pneumatischen Wanne zu öffnen und den sich entwickelnden Wasserstoff im Trichter aufzufangen. Von dort strömte dieser nach Öffnen des Hahnes in die Bürette. Mit der Niveaubirne wurde auf Niveaugleichheit gestellt und das Volumen abgelesen. Es erfolgten dann die üblichen Korrekturen auf Normalbedingungen. Das Volumen des Wäagegläschens war vorher in Blindproben bestimmt worden und war abzuzählen.



Figur 8

Apparatur zur Bestimmung des Oxydgehaltes des Strontiums

#### d) Zusammenstellung der Analysenresultate

Eisen, Silicium, Aluminium.

Im gekauften 99,85 %-igen Strontium konnte kein Eisen, Silicium oder Aluminium nachgewiesen werden.

Im Strontium eigener Herstellung ergab die Analyse einen Gehalt von 0,77 % Aluminium. Eisen und Silicium waren nicht vorhanden.

Nach erfolgter Redestillation betrug der Gehalt an Aluminium weniger als 0,1 %.

Erdalkalien und Alkalien.

Im Handelsstrontium wurde flammphotometrisch ein Gehalt von 1 % Calcium bestimmt. Andere Alkalien und Erdalkalien waren nicht vorhanden.

Das eigene Metall enthielt, wie aus der sorgfältigsten Herstellung aus reinsten Ausgangsmaterialien zu erwarten war, keine bestimmbar Mengen dieser Verunreinigungen.

Nitrid.

Weder im Handelsstrontium noch in frisch hergestelltem Metall konnten messbare Mengen von Strontiumnitrid festgestellt werden.

Oxyd.

Ueber den Gehalt verschiedener Strontiumproben an Oxyd orientiert die folgende Tabelle. Aus der Zusammenstellung ersieht man auch den Gesamtgehalt an metallischem Strontium der betreffenden Probe.

Tabelle 3

E i n w a g e					Menge entwickelter Wasserstoff (ccm)						% der Einwa- ge als met. Sr	
mg	davon laut Analyse				theoretisch			gef.	% des Sr als			
	Al	Ca	Sr		aus				Met.	Ox.		
	%	%	%	mg	Sr	Ca	tot.					
127,2	--	1	99,0	126	32,2	0,7	32,9	31,9	96,8	3,2	95,9	1)
143,5	--	1	99,0	142	36,3	0,8	37,1	35,8	96,4	3,6	95,5	1)
136,7	--	1	99,0	135,2	34,9	0,8	35,7	35,2	98,5	1,5	97,5	2)
115,8	--	1	99,0	114,6	29,3	0,6	29,9	29,8	99,7	0,3	98,7	2)
158,1	0,77	-	99,23	156,9	40,1	--	40,1	40,0	99,8	0,2	99,0	3)
127,6	0,77	-	99,23	126,6	32,4	--	32,4	32,2	99,4	0,6	98,7	3)
142,1	0,1	-	99,9	142	36,3	--	36,3	36,3	100,0	0	99,9	4)
132,9	0,1	-	99,9	132,8	33,9	--	33,9	33,9	100,0	0	99,9	4)

- 1) Strontium aus dem Handel
- 2) Redestilliertes Strontium aus dem Handel
- 3) Selbst hergestelltes Strontium
- 4) Selbst hergestelltes redestilliertes Strontium

Die Analysen erfolgten stets mit frischen Proben, das heisst beim Handelsstrontium frisch nach erstmaligem Oeffnen der paraffinierten Büchse der Lieferfirma, bei den eigenen Produkten nach der Herstellung der Späne sofort nach erfolgter Destillation. Da die Späne im Vakuum eingeschmolzen aufbewahrt wurden, konnte keine Aenderung des Gehaltes an Strontium durch Lagerung entstehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das rohe Handelsprodukt zu wenig rein für unsere Zwecke war. Es enthielt neben einem Prozent Calcium noch über drei Procente Oxyd als Verunreinigung. Durch einmalige Destillation konnte dieser Oxyd-gehalt auf etwa ein Prozent herabgesetzt werden.

Das eigene Strontium war schon ohne Redestillation sehr rein und enthielt nur 1 % Aluminium als Fremdkörper. Dieses konnte leicht durch einmalige Hochvakuumdestillation entfernt werden.

## B. DIE DARSTELLUNG VON STRONTIUMHYDRID

### I. Besprechung der Literatur

Winkler<sup>9)</sup> beschrieb als erster die Darstellung von Strontiumhydrid. Er reduzierte Strontiumoxyd mit Magnesium im Wasserstoffstrom und erhielt so ein noch sehr verunreinigtes Produkt.

Gautier<sup>22, 23)</sup> stellte Strontiumhydrid aus Strontiumlegierungen mit Cadmium, Zink und Quecksilber dar. Er leitete bei Rotglut Wasserstoff über die betreffende Legierung. Zweck der Arbeit war ein Fixieren des Strontiums zur Wegdestillation des Fremdmetalls. Durch thermische Zersetzung des Hydrides bei höherer Temperatur und Vakuum wurde so das reine Metall erhalten.

Dafert und Miklauz<sup>12)</sup> stellten reines Strontiumhydrid aus frisch dargestelltem Strontium her, indem sie es im Wasserstoffstrom erhitzen. Sie beobachteten bei 215°C eine beginnende Absorption, die bei 260°C recht lebhaft wurde. Das Hydrid wurde als weisser, fester, sehr hyroskopischer Körper beschrieben, mit einem Schmelzpunkt von über 650°C.

Ephraim und Michel<sup>10)</sup> stellten ihr Hydrid direkt nach der Reduktion des Oxydes mit Magnesium im gleichen Ofen dar. Aus der aufgenommenen Wasserstoffmenge schlossen sie auf die Reinheit des Hydrides. Sie erreichten so eine 66 %-ige Ausbeute an Hydrid, welches noch durch Magnesiumoxyd verunreinigt war.

Guntz und Benoit<sup>24)</sup> stellten Strontiumhydrid durch Erhitzen von reinem Strontium im Wasserstoffstrom her. Sie gaben keine Angaben über die Versuchsbedingungen.

Sehr sorgfältig arbeiteten Zintl und Harder<sup>14)</sup>. Sie befreiten vorerst mit einer Fräse unter Argon das Strontium von der deckenden Oxydschicht und füllten es unter Argon in die Hydrierapparatur ein. Sie hydrierten dann bei 400 bis 500°C, darunter trat keine Reaktion ein. Durch Destillation im Wasserstoff bei über 1000°C erhielten die Autoren bis 1 mm grosse, farblose, glänzende Kristalle des Hydrides.

Wir sehen also, dass die Angaben über die günstigsten Bedingungen zur Herstellung von Strontiumhydrid stark schwanken. Während Dafert und Miklauz 260°C als die günstigste Temperatur beschreiben, gelingt Zintl und Harder die Hydrierung erst ab 400°C.

Diese Divergenzen sind darauf zurückzuführen, dass die verschiedenen Autoren Strontium sehr verschiedener Herkunft für die Hydrierung verwendeten. Es spielt sicher für die Hydrierbarkeit eine grosse Rolle, ob das Metall auf elektrolytischem Wege oder durch Reduktion aus dem Oxyd gewonnen wurde. Die Oberfläche des Metalls

kann porös oder mehr kompakt sein, und die inneren Verunreinigungen spielen auch eine grosse Rolle.

Da aus der Literatur nicht ersichtlich war, welches die günstigsten Bedingungen zur Hydrierung waren, war man auf eigene Vorversuche angewiesen.

## II. Die Darstellung von reinem Wasserstoff

Im Bestreben, nur ganz reine Ausgangsstoffe zur Darstellung des Strontiumhydrides zu verwenden, wurde auch der Wasserstoff selber hergestellt und sorgfältigst gereinigt und getrocknet. Die Elektrolyse erfolgte aus alkalischer Lösung, was den Gebrauch von Nickelelektroden ermöglichte.

Die Apparatur bestand aus einer weithalsigen Flasche, in die eine Glasglocke mit angeschlossener Tonzelle ragte. Oben war die Flasche durch eine Gummiplatte gasdicht verschlossen. Durch die Gummiplatte führte ein Glasrohr zur Glasglocke, durch welches die Stromzuführung zur Kathode geleitet war und gleichzeitig der entwickelte Wasserstoff entweichen konnte. Ein anderes Rohr diente zur Zuführung zur Anode und ein drittes gestattete die Entnahme des Sauerstoffs.

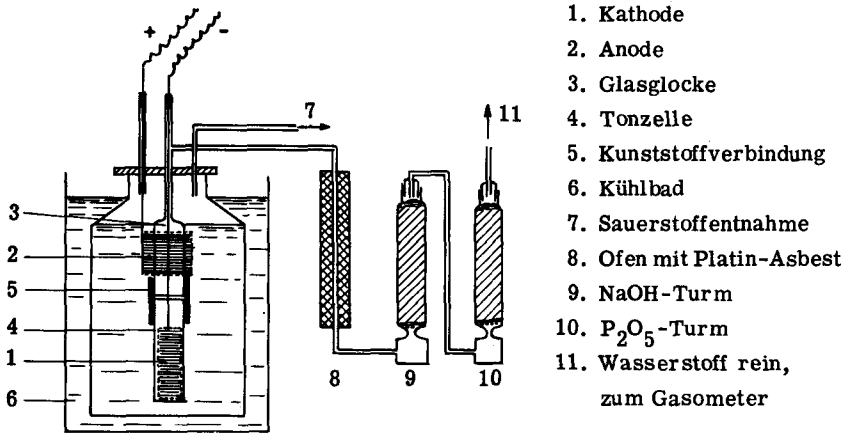
Als Elektroden dienten Nickeldrahtnetze aus Reinnickel. Die Kathode befand sich im Tonzylinder unter der Glasglocke und hatte eine Oberfläche von  $40 \text{ cm}^2$ . Die Anode war um die Glasglocke angeordnet, also höher als die Kathode, wodurch ein Eindringen von Sauerstoff in den Kathodenraum vermieden wurde. Ihre Oberfläche betrug auch  $40 \text{ cm}^2$ . Als Elektrolytlösung diente 20 %-ige Kalilauge. Die Zelle hatte einen Widerstand von zwei Ohm und wurde an die 24 Volt Gleichstromleitung angeschlossen. Die ganze Apparatur war zur Kühlung in ein Becherglas mit fliessendem Wasser gestellt. Bei Vollast entwickelte die Anlage drei bis vier Liter Wasserstoffgas pro Stunde.

Die Hauptverunreinigungen waren Sauerstoff und Feuchtigkeit. Der Sauerstoff wurde in einem kleinen elektrischen Ofen bei  $400^\circ\text{C}$  über Platinasbest katalytisch verbrannt. Der feuchte Wasserstoffstrom wurde hierauf durch einen Trockenturm mit Aetznatron zur Vortrocknung und hierauf durch einen zweiten Trockenturm mit Phosphorpentoxyd geleitet. Das Füllgut des zweiten Turms war durch kleine Raschigringe stark aufgelockert. Man erreichte hiedurch eine bedeutende Vergrösserung der aktiven Absorptionsoberfläche und der Turm wurde nicht durch die entstehende Phosphorsäure verstopft, wie dies bei kompakter Füllung schon nach kurzer Zeit der Fall ist.

Zur Kontrolle wurde der so hergestellte Wasserstoff über trockenen weissen Phosphor geleitet. Schon ein Gehalt von 0,1 % an Sauerstoff würde durch Rauchtwick-



lung des Phosphors bemerkbar sein, was aber nicht der Fall war. Diese Kontrolle wurde periodisch wiederholt.



Figur 9

Elektrolysezelle und Reinigungsapparat für Wasserstoff

### III. Vorversuche

Es wurden vorerst in kleinem Masstabe Versuche über die günstigsten Hydrierbedingungen ausgeführt.

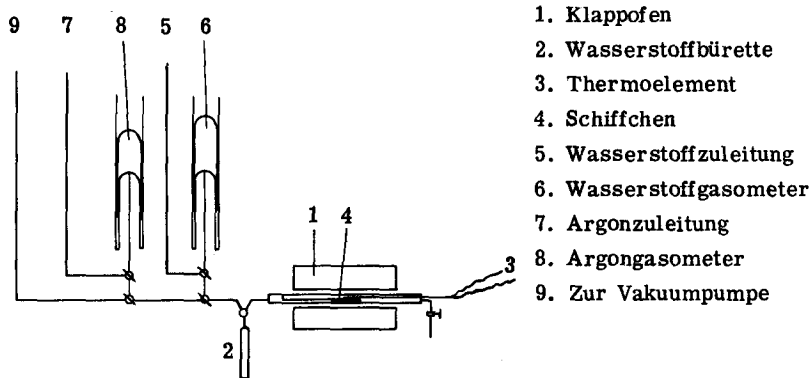
Die Apparatur bestand aus einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, das mit einer Bürette und einem Gasometer mit einem Wasserstoffvorrat verbunden werden konnte. Ueber einen Hahn konnte die ganze Apparatur mit Argon gespült werden. Mit Hilfe eines passenden Schutzrohres mit Einfülltrichter konnte ein Schiffchen in Argonatmosphäre eingefüllt und in die Apparatur geschoben werden.

Das Schiffchen bestand aus reinem Eisen und war vorerst durch zwölfstündiges Ausglühen bei 1000°C in reiner Wasserstoffatmosphäre von allen Sauerstoff- und Kohlenstoffspuren befreit worden.

Die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement, das durch eine Doppelkapillare aus Aluminiumoxyd in die Apparatur eingeführt wurde und mit Picein vollkommen vakuumdicht eingekittet war.

Als Ofen diente ein kleiner Klappofen, der es jederzeit erlaubte, das Gut im Schiffchen zu beobachten, ohne die Heizung zu stark zu unterbrechen. Ueber die bei

verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Strontiumproben ausgeführten Hydrierungen orientiert die folgende Tabelle.



Figur 10

Hydrierapparat für kleine Strontiumproben

Tabelle 4

Uebersicht über verschiedene Hydrierbedingungen von Strontium

Temp. °C	Einwage mg	Verbrauchter H <sub>2</sub>		Dauer Std.	Hydr. Sr mg	Verunrei- gungen mg	% hydr. Sr %	
		Theor. ccm	Gef. ccm					
400	108,5	27,8	22,9	2	89,5	19,0	82,6	Rohes Handels- strontium
350	128,1	32,8	26,9	2	105,3	22,8	82,2	
300	98,4	25,15	20,8	3	81,4	17,0	82,7	
250	136,5	34,9	29,8	4	116,8	19,7	85,7	
200	52,2	13,33	12,18	20	47,6	4,6	91,4	Redest. Handels- strontium
250	132,8	33,9	33,1	2	129,5	3,4	98,5	
300	112,1	28,7	27,8	2	108,5	3,6	96,7	
350	122,7	31,4	27,7	1	108,2	14,5	88,4	
400	101,2	25,9	22,6	1/2	88,5	12,7	87,5	
500	117,1	29,9	24,6	1/4	96,2	20,9	82,0	
150	137,4	35,1	32,65	21	127,9	9,5	93,0	Redest. eigenes Strontium
200	143,8	36,8	34,9	2	136,5	7,3	95,0	
200	122,1	31,2	31,0	10	121,1	1,0	99,2	
250	127,8	32,6	32,3	2	126,5	1,3	99,0	
300	106,6	27,22	26,6	1	104,0	2,6	97,5	
340	45,18	11,54	10,52	1/4	41,18	4,0	91,2	
400	147,2	37,6	34,0	1/4	133,0	14,2	90,2	
500	121,3	31,1	28,4	1/4	103,5	17,8	85,2	

Unter Dauer der Hydrierung wird diejenige Zeit verstanden, die vom Start der Hydrierung (beobachteter Beginn der Wasserstoffaufnahme) bis zum Ende der Reaktion verstreicht; die Probe wurde nach Beendigung der Reaktion immer noch eine Stunde bei der gleichen Temperatur stehen gelassen zur Kontrolle, ob die Wasserstoffaufnahme wirklich beendet war.

Unter mg hydriertes Strontium ist diejenige Menge zu verstehen, die durch den gefundenen Verbrauch an Wasserstoff zu Strontiumhydrid gebunden würde, unter Annahme einer stöchiometrischen Formel  $\text{SrH}_2$ . Die Differenz dieses Wertes von der Einwage, als Verunreinigung bezeichnet, bestand also aus unhydriertem Strontium, Oxyd und Fremdstoffen.

#### Beobachtungen:

Am aktivsten verhielt sich das eigene, redestillierte Metall. Die Absorption begann schon bei  $150^\circ\text{C}$ , allerdings verlief dabei die Hydrierung noch ausserordentlich langsam.

Bei  $200^\circ\text{C}$  wurde eine günstige Hydriereschwindigkeit erreicht und Produkte guter Reinheit erhalten. Allerdings ist auch hier 10-stündige Hydrierung nötig. Wird der Versuch nach kürzerer Zeit (2 Stunden) abgebrochen, ist die Hydrierung noch nicht vollständig.

Das erhaltene reine Hydrid zeigte noch die ursprüngliche Form der Metallspäne, war aber rein weiss. Es zerfiel bei leichtem Zerdrücken mit einem Glasstab sofort zu einem weissen Pulver, war also sehr spröde.

Von  $300^\circ\text{C}$  an nahm die Vollständigkeit der Hydrierung wieder ab, die Reaktion lief nach Erreichen eines Wasserstoffgehaltes von 96 bis 98 % der Theorie nicht mehr weiter. Auch durch höheres Erhitzen auf  $500^\circ\text{C}$  oder längeres Stehenlassen bei  $200^\circ\text{C}$  konnte die Hydrierung nicht vervollständigt werden. Die Farbe des Hydrids war leicht gräulich.

Bei  $400^\circ\text{C}$  ging die Hydrierung anfänglich sehr rasch, aber sie verlief noch unvollständiger als bei tieferen Temperaturen.

Ueber  $500^\circ\text{C}$  ging die Reaktion so rasch, dass oft die Späne durch die Reaktionswärme unter Glühen zusammenschmolzen zu einem gräulichen Klumpen, dessen Gehalt an Wasserstoff maximal 85 % des theoretischen Wertes betrug.

Das rohe Strontium des Handels konnte nie über einen Gehalt von 86 % der Theorie hydriert werden. Es begann erst über  $200^\circ\text{C}$  zu reagieren.

Einmal redestilliertes Strontium des Handels konnte bis auf 98,5 % hydriert werden bei Einhaltung der günstigsten Temperatur von  $250^\circ\text{C}$ . Bei tieferer Temperatur verlief die Reaktion zu langsam und bei höherer wurden unreine Produkte erhalten.

Aus obigen Beobachtungen geht hervor, dass zur Herstellung von reinem Strontiumhydrid nur redestilliertes Material verwendet werden darf. Die günstigste Tempera-

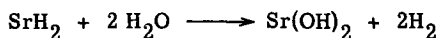
tur beträgt 250°C, weil dabei die Reaktionsdauer nicht zu lange und die erreichte Reinheit sehr befriedigend ist.

Reines Strontiumhydrid ist ein weisses, sehr sprödes und äusserst feuchtigkeitsempfindliches Salz. In Wasser zersetzt es sich momentan unter Entwicklung von Wasserstoff. Die Reaktion verläuft stürmisch und ist nach einigen Sekunden beendet im Gegensatz zur Zersetzung von metallischem Strontium, die sich nach stürmischem Beginn beruhigt und erst nach einigen Minuten langsam ausklingt.

In absolutem Alkohol zersetzt sich das Hydrid ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung, aber langsamer als in Wasser.

Bei späteren Versuchen erwies es sich, dass die hohe Aktivität des redestillierten Strontiums nur wenige Tage nach erfolgter Destillation erhalten blieb. Obschon das Metall unter Argon aufbewahrt wurde (wobei durch Bestehenbleiben des Metallglanzes an der Oberfläche kontrolliert werden konnte, dass wirklich keine Oxydation erfolgte) und die Strontiumspäne sogar im Vakuum abgeschmolzen wurden, verloren sie nach ein bis zwei Wochen die Fähigkeit, schon bei 150°C Wasserstoff aufzunehmen. Die Absorption begann erst bei etwa 200°C und erfolgte leicht und vollständig bei 250°C zu einem 98,5 bis 99 %-igen Produkt.

Die Analyse des Strontiumhydrides erfolgte analog der Analyse des Metalls durch Messung der Menge entwickelten Wasserstoffs. Ein Milimol Strontiumhydrid entwickelte nach der folgenden Gleichung 44,8 ccm Wasserstoff:



Die Analysenresultate stimmten gut mit den zu erwartenden Werten aus dem Ausgangsprodukt und der aufgenommenen Wasserstoffmenge überein.

Messung der Hydriergeschwindigkeit

a) Mit zweimal destilliertem Strontium

Bei einigen Hydrierungen wurde die Aufnahmegeschwindigkeit des Wasserstoffs genau verfolgt, indem man die ccm absorbierten Wasserstoffs pro Zeiteinheit bestimmte. Ueber die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte orientiert die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 5

Hydriergeschwindigkeit bei 200°C

Einwage 63,9 mg Sr, Reinheit 99,9 %

Theoretischer Wasserstoffverbrauch 16,3 ccm

Dauer (Min.)	0	10	15	20	25	30	35	40	45
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	0	0,1	0,4	0,75	1,0	1,3	1,55	1,8	2,0
% Hydrid	0	0,6	2,45	4,6	6,1	8,0	9,5	10,1	12,5
Dauer (Min.)	68	76	93	95	97	105	110	115	120
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	2,7	3,4	10,6	11,45	11,8	12,9	13,25	13,6	13,9
% Hydrid	16,55	20,85	65,6	70,3	72,4	79,2	81,4	83,5	85,3
Dauer (Min.)	125	137	140	145	151	157	161	166	170
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	14,1	14,45	14,5	14,6	14,65	14,8	14,8	14,9	14,9
% Hydrid	86,5	88,6	89,0	89,6	90,0	90,9	90,9	91,4	91,4
Dauer (Min.)	190	210	244	271	300	360	400	500	600
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	15,05	15,2	15,4	15,42	15,47	15,60	15,7	15,9	16,0
% Hydrid	92,4	93,3	94,5	94,6	95,0	95,7	96,2	97,5	98,2

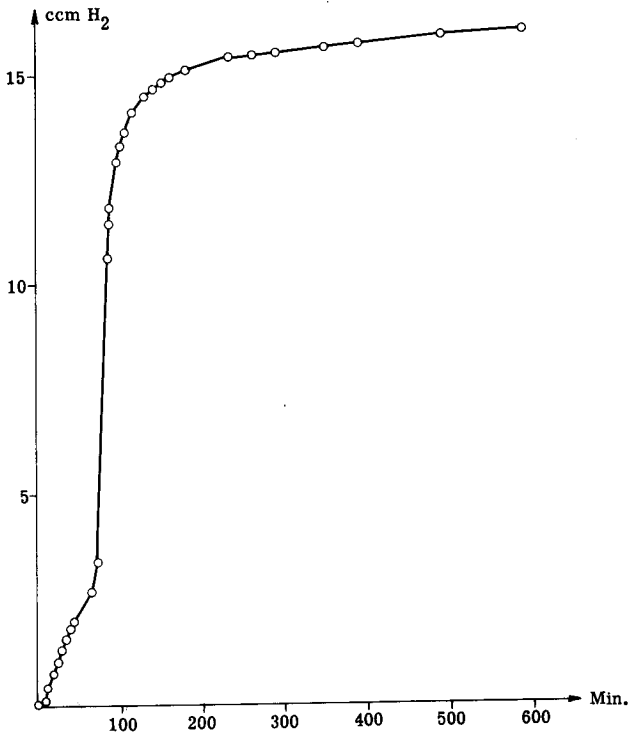
Tabelle 6

Hydriergeschwindigkeit bei 340°C

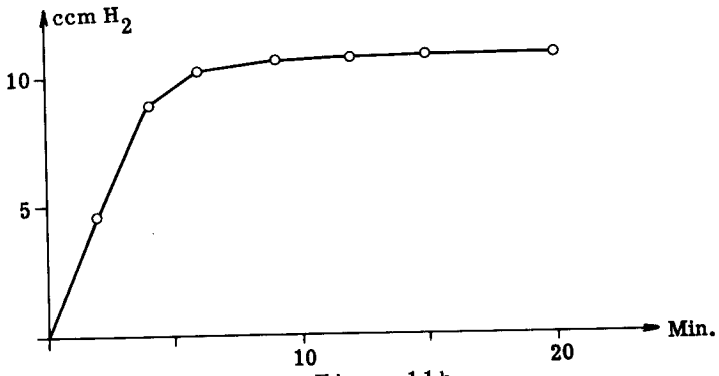
Einwage 45,8 mg Sr, Reinheit 99,9 %

Theoretischer Wasserstoffverbrauch 11,7 ccm

Dauer (Min.)	0	2	4	6	9	12	15	20
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	0	4,6	8,9	10,2	10,5	10,58	10,67	10,67
% Hydrid	0	39,3	76,2	87,1	89,6	90,5	91,2	91,2



Figur 11a  
(Siehe Tabelle 5)



Figur 11b  
(Siehe Tabelle 6)

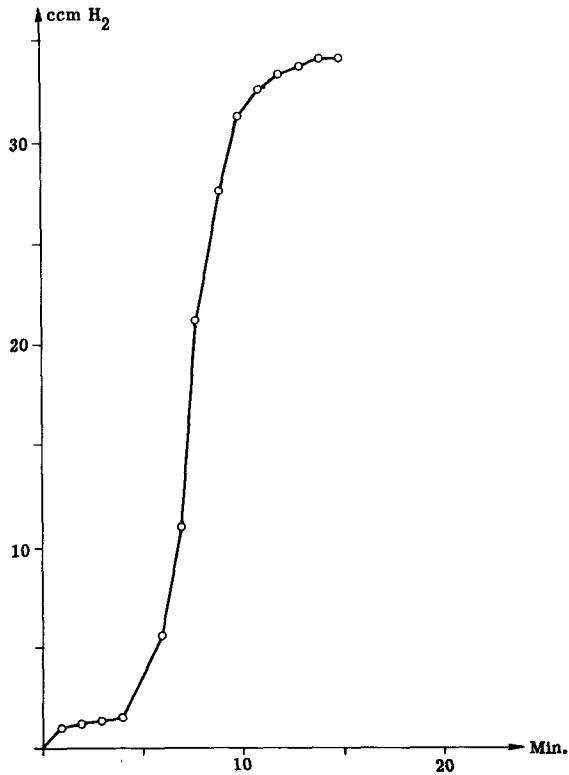
Tabelle 7

Hydriergeschwindigkeit bei 400°C

Einwage 147,2 mg Sr, Reinheit 99,9 %

Theoretischer Wasserstoffverbrauch 37,6 ccm

Dauer (Min.)	0	1	2	3	4	6	7	8	9
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	0	1,3	1,4	1,5	1,6	5,6	11,0	21,6	27,7
% Hydrid	0	3,46	3,72	4,0	4,25	14,9	29,2	57,4	73,5
Dauer (Min.)	10	11	12	13	14	15			
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	31,25	32,6	33,4	33,7	34,05	34,05			
% Hydrid	83,0	86,6	88,2	89,5	90,2	90,2			



Figur 11c  
(Siehe Tabelle 7)

Die Figuren 11 a, b und c zeigen den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffaufnahme einiger typischen Messungen.

Bei 200<sup>o</sup>C verlief die Absorption während mehr als einer Stunde ruhig und erreichte nach 76 Minuten 20,85 % der theoretischen Menge. Von da an erfolgte die Aufnahme beschleunigt, innert 30 Minuten wurden weiter 60 % hydriert, ein 80 %-iges Produkt ergebend. Von diesem Punkte an war wieder eine viel langsamere Absorption zu beobachten, und erst nach 10 Stunden erhielt man ein 98,2 %-iges Hydrid.

Bei 340<sup>o</sup>C erfolgte die Aufnahme von Wasserstoff viel schneller, die Reaktion begann sofort und erreichte schon nach 9 Minuten einen Wert von 89,6 %. Die weitere Hydrierung ergab nur ein wenig reineres Produkt von 91,2 % Wasserstoffgehalt nach 15 Minuten.

Bei einer Hydriertemperatur von 400<sup>o</sup>C erfolgte nach anfänglicher Verzögerung die Aufnahme von Wasserstoff stürmisch bis zu einem 83 %-igen Produkt innerhalb 10 Minuten, worauf die weitere Hydrierung nach 4 Minuten bei 90,2 % stehen blieb.

Es ist bemerkenswert, dass die Aufnahme von Wasserstoff bis zu einem Gehalt von 10 - 20 % langsam vor sich geht, dann viel schneller bis zum Erreichen eines Gehaltes von 80 - 90 %. Von da an scheint eine gewisse Sättigung erreicht zu sein, jedenfalls geht die weitere Aufnahme nur sehr langsam von statten.

Dies könnte daher rühren, dass die Aufnahme des weiteren Wasserstoffes durch eine schon gebildete Hydridschicht gehemmt ist oder dass das sich bildende wasserstoffreiche Produkt schneller zerfällt als das wasserstoffärmere am Anfang der Hydrierung. Jedenfalls ist zwischen 10 - 20 % und 80 - 90 % Wasserstoffgehalt ein Maximum der Aufnahmegeschwindigkeit von Wasserstoff vorhanden.

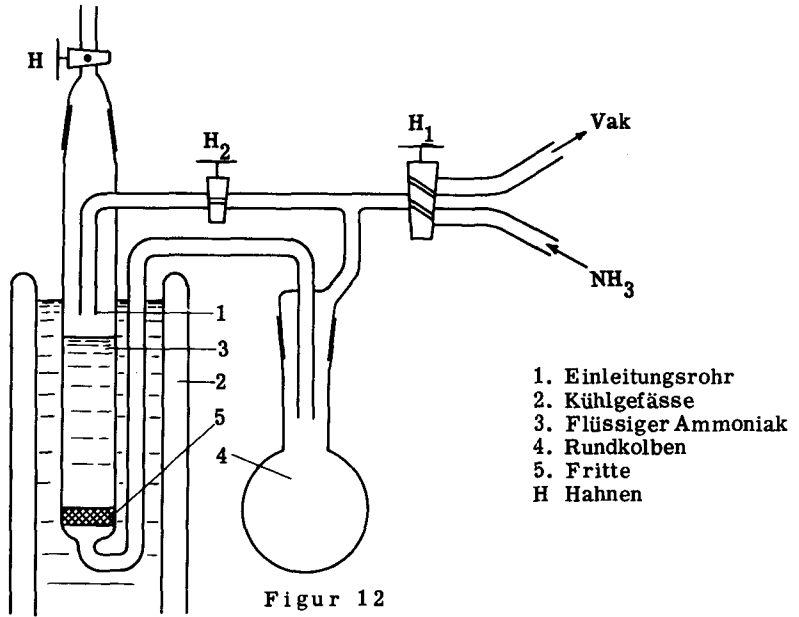
#### b) Mit fein verteiltem, hochaktivem Strontium

Sehr aktive Strontiumproben mit grosser Oberfläche sollten auch schon bei tieferen Temperaturen Wasserstoff aufnehmen.

Um dies zu untersuchen, wurden mit Hilfe der unten beschriebenen Apparatur Strontiumproben unter Luftabschluss in flüssigem Ammoniak gelöst und dieser im Vakuum wieder verdampft.

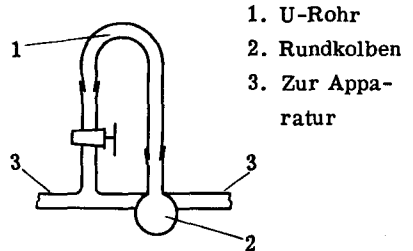
Der gasförmige, trockene Ammoniak wurde durch die Hahnen 1 und 2 eingeleitet und über der Fritte kondensiert, wobei sich das Strontium löste zu einer tiefblauen Lösung. Als Zwischenstadium konnte gut die kupferrote Farbe des Ammoniakates beobachtet werden. Sobald das Gefäss bis zum Einleitungsrohr voll war, wurde der Ammoniakstrom abgestellt, der Hahnen 2 geschlossen, das Kältebad unter der Fritte entfernt und der Rundkolben damit abgekühlt. Der Druck des verdampfenden Ammoniaks





presste nun die Lösung durch die Fritte in den gekühlten Rundkolben, wobei vorhandene Verunreinigungen (Oxyd) auf der Fritte zurückgehalten wurden.

An der weiter unten beschriebenen Dampfdruckbestimmungsapparatur (Fig. 16) wurde der Wasserstoffvorrat durch ein U-förmiges umgekehrtes Schliffstück ersetzt, an welches der Rundkolben passte (Fig. 13). Der Kolben mit der Metalllösung wurde schnell von der obigen Apparatur entfernt und an das U-Rohr angeschlossen. Durch sofortiges Evakuieren der Apparatur wurde der Ammoniak innert 30 Minuten verdampft, wobei sich der Kolben infolge der Verdunstungskälte mit einer dicken Eisschicht überzog.



Figur 13

Das Strontium klebte als gräuliche Masse über der ganzen Oberfläche des Kolbens und hatte ein schwammiges Aussehen.

Sobald der gesamte Ammoniak verdampft war, was durch das McLeod-Manometer kontrolliert wurde, konnte Wasserstoff in die Apparatur gelassen werden. Sofort begann die Absorption, die durch den Druckabfall genau verfolgt werden konnte. Den Verlauf der Wasserstoffaufnahme zeigt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 8

Hydriergeschwindigkeit bei 23°C

Einwage 174 mg Sr, Reinheit 99,9 %, aus NH<sub>3</sub>-Lösung aktiviert

Theoretischer Wasserstoffverbrauch 44,4 ccm

Dauer (Min.)	0	15	30	45	90	105	120	135	990
Druck (mm Hg)	500	498	496,5	495	490,5	490	489	488	472
H <sub>2</sub> Gas (ccm)	561	560	558	556	551	550	549	548	530
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	0	1	3	5	10	11	12	13	31
% Hydrid	0	2,25	6,75	11,3	22,5	24,8	27,0	29,3	70,0

Tabelle 9

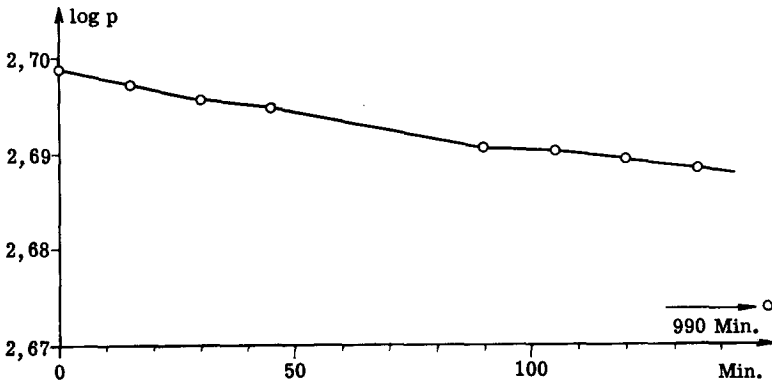
Hydriergeschwindigkeit bei 80°C

Einwage 137 mg Sr, Reinheit 99,9 %, aus NH<sub>3</sub>-Lösung aktiviert

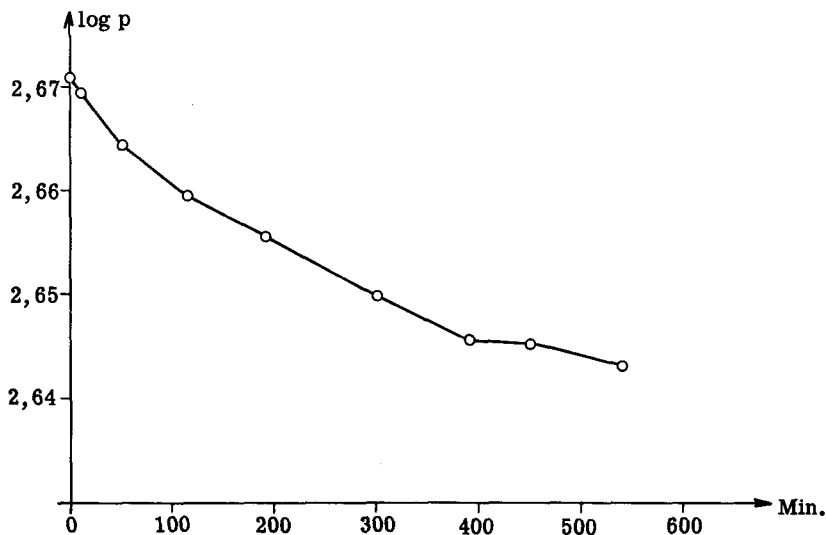
Theoretischer Wasserstoffverbrauch 35 ccm

Dauer (Min.)	0	10	50	115	190	300	390	450	540
Druck (mm Hg)	469	467,5	462	457	452,5	447	442,5	442	440
H <sub>2</sub> Gas (ccm)	522	521	514	508	504	497,5	493	492	490
H <sub>2</sub> abs. (ccm)	0	1	8	14	18	24,5	29	30	32
% Hydrid	0	2,86	22,8	40	51,3	70,0	82,8	85,6	91,5

Die folgende graphische Darstellung zeigt den Verlauf der log p/Zeit-Kurven



Figur 14a  
Hydriertemperatur 23°C



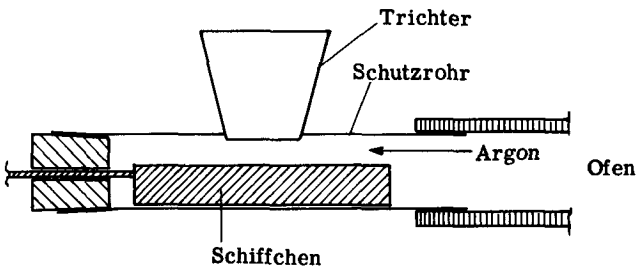
Figur 14b  
Hydriertemperatur 80°C

Bei Zimmertemperatur ging die Hydrierung nicht weiter als bis zu einem 70 %-igen Hydrid. Mit steigender Temperatur konnte der Hydrierungsgrad etwas erhöht werden, bei 80°C bis auf 91,5 %. Die log p/Zeit-Kurven ergeben keine Gerade, wie dies bei einer homogenen Reaktion erster Ordnung zu erwarten wäre. Dies lässt auch hier den Schluss zu, dass die weitere Hydrierung durch schon gebildetes Hydrid weitgehend gehemmt wird.

#### IV. Herstellung grösserer Mengen von Strontiumhydrid

Ausgehend von obigen Erfahrungen wurde zum Hydrieren von grösseren Mengen Strontium eine analoge, aber grössere Apparatur hergestellt. Ein Porzellanrohr von 65 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser war mit einem Gasometer von 2,5 Liter Inhalt verbunden. Als Sperrflüssigkeit diente ausgekochtes Paraffinöl. Das Rohr konnte mit einem elektrischen Ofen bis auf  $1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Das Strontium wurde in einem Stahlschiffchen von 12 cm Länge im Argongegenstrom in die Apparatur eingeführt. Vor Gebrauch war das Schiffchen 12 Stunden im Wasserstoffstrom geblüht worden.

Diese Apparatur erlaubte die Hydrierung von 5 bis 10 g Strontium auf einmal.



Figur 15

Vorrichtung zum Einfüllen des Strontiums in Argon-Atmosphäre

Es stellte sich bei der Hydrierung so grosser Mengen heraus, dass schon bei einer Temperatur von  $350^{\circ}\text{C}$  die Substanz infolge der Reaktionswärme zusammenschmolz. Beim Hydrieren bei  $250^{\circ}\text{C}$  ergaben sich aber keine weiteren Schwierigkeiten.

Zur Kontrolle wurde eine Hydridprobe noch in flüssigem Ammoniak mit dem Glasstabe vollständig zerrieben. Es entstand keine Spur einer blauen Färbung, was bewies, dass die Hydrierung eine vollständige war und bis in den innersten Kern der Strontiumspäne erfolgte.

## C. DIE BESTIMMUNG DES THERMISCHEN DISSOZIATIONS - DRUCKES VON STRONTIUMHYDRID

### I. Besprechung der Literatur

Dampfdruckmessungen von Strontiumhydrid wurden bisher erst durch Guntz<sup>6)</sup> und Ephraim und Michel<sup>10)</sup> ausgeführt.

Guntz arbeitete nicht mit reinem Hydrid, sondern mit hydriertem Strontiumamalgam von 12 bis 15 % Strontiumgehalt. Er gab auch nur ganz grobe Resultate an, welche dem Dampfdruck eines Gleichgewichtes von Wasserstoff, Strontium- und Quecksilberdämpfen entsprechen. Er fand bei einer Temperatur von 1000 und von 1100°C je 100 und 300 mm Hg Druck.

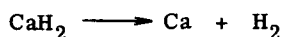
Ephraim und Michel benutzten ein mit Magnesium und Magnesiumoxyd verunreinigtes Strontium von ungefähr 65 % Wasserstoffgehalt und massen folgende Werte:

Temp. °C	650	692	725	754	779	803	817
Druck mm Hg	200	300	400	500	600	700	760

Mit reinem Strontiumhydrid sind bisher keine Messungen ausgeführt worden.

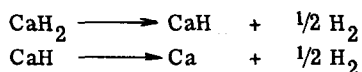
Hingegen wurde die Messung des Dampfdruckes von Calciumhydrid schon oft ausgeführt und ergab je nach Autor sehr verschiedene Resultate. Man kann die bisherigen Arbeiten in drei Gruppen unterteilen, die sich im Verlauf der Dissoziation und in der Zusammensetzung des Bodenkörpers unterscheiden.

#### 1. Dissoziation nach der Gleichung



Diese Auffassung wird von Brönsted<sup>26)</sup>, Kraus und Hurd<sup>27)</sup> und Remy-Genneté<sup>28)</sup> vertreten. Für jede Temperatur massen die Autoren einen bestimmten Dissoziationsdruck, der immer reproduzierbar war. Der genauen Zusammensetzung des Bodenkörpers wurde keine spezielle Aufmerksamkeit geschenkt. Die meisten Messungen wurden mit einem 60 bis 80 %-igen Hydrid ausgeführt.

#### 2. Dissoziation nach den Gleichungen



Die Autoren der obigen Erklärung des Reaktionsablaufs, Moldenhausner und Roll-Hansen<sup>29)</sup> und Kassner und Stempel<sup>30)</sup> nehmen die Existenz eines Sub-

hydrids CaH an, welches sich als Zwischenstufe bei der Zersetzung bildet. Sie massen zwei verschiedene Dampfdrucke für die beiden Hydride.

3. Die dritte Gruppe der Autoren (Ephraim und Michel<sup>10)</sup>, Hüttig und Brodkorb<sup>31)</sup>, Johnson und Mitarbeiter<sup>32)</sup> und Treadwell und Sticher<sup>33)</sup>) ist der Auffassung, dass das Calciumhydrid und das Calcium feste Lösungen ineinander eingehen und der Dampfdruck von der jeweiligen Zusammensetzung des Bodenkörpers abhängt.

Alle Versuche vor Remy-Genneté wurden in offenen Eisen- oder Nickelschiffchen ausgeführt. Es wurde hierbei ausser Acht gelassen, dass beim längeren Erhitzen des Hydrids bei tiefem Drucke merkliche Mengen des Metalls an kältere Stellen sublimieren konnten oder mit dem Glas-, Quarz- oder Porzellanrohr der Apparatur reagieren konnten, wodurch das Resultat vollständig verfälscht wurde. Von der Besprechung dieser Arbeiten, die meist viel zu hohe Werte ergeben, sei daher abgesehen.

Remy-Genneté erkannte die oben erwähnten Fehler und war der erste, der das Metall in ein Gefäss mit semipermeabler Wand einschloss, die wohl Wasserstoff, nicht aber Metaldämpfe durchliess. Er benutzte dazu einen Eisenzylinder, der einseitig mit einer 0,1 mm dünnen Eisenfolie abgeschlossen war. Nach dem Einfüllen der Substanz konnte das andere Ende des Gefässes zugeschweisst werden und das Metall konnte später bei den Versuchen nicht mehr entweichen.

Die Durchlässigkeit von Eisen für Wasserstoff wurde durch Sieverts<sup>34)</sup> untersucht. Ein Eisenrohr von 0,95 mm Wandstärke wurde zwischen 300 und 400°C durchlässig für Wasserstoff, und die Porosität stieg pro 100° Temperaturanstieg ca. um das anderthalbfache. Leider gibt der Autor keine Angaben über die Gesamtläche des Eisenrohres.

Mit einem Membrangefäss aus Eisen haben nach Remy-Genneté<sup>28)</sup> noch Johnson und Mitarbeiter<sup>32)</sup> sowie Sticher<sup>35)</sup> Messungen des Dissoziationsdruckes von Calciumhydrid ausgeführt.

Hurd und Walker<sup>36)</sup> ersetzten das Eisengefäss durch ein solches aus Nickel mit einer dünnen Nickelmembran, welche allerdings nur bis zu einer Temperatur von 950°C zu verwenden war. Bei höherer Temperatur trat Legierungsbildung mit dem Calcium ein.

Remy-Genneté führte seine Messungen im Bereich von 815 bis 965°C aus. Er verwendete Calciumhydrid von einem Wasserstoffgehalt von 30 bis 89 % und fand für alle diese Konzentrationen den gleichen Dampfdruck für die gleiche Temperatur. Daraus folgerte er, dass die Dissoziation ganz nach Ziffer 1. verlaufe. Er erklärte die verschiedenen Resultate der andern Autoren durch die Fehler, die infolge der Flüchtigkeit des Calciums entstanden. Messungen mit wasserstoffärmeren Proben

als 30 % und mit wasserstoffreicheren als 89 % führte er keine aus.

Hurd und Walker fanden ähnliche Resultate mit einem Nickelgefäß. Auch sie beobachteten einen einzigen Dissoziationsdruck und verneinten die Existenz eines Subhydrids.

Johnson und Mitarbeiter waren die ersten, welche den Dissoziationsdruck von Calciumhydrid über den ganzen Bereich des Wasserstoffgehaltes von einigen bis 100 % in einem semipermeablen Membrangefäß ausführten. Sie fanden, dass bei einem Gehalt an Wasserstoff von unter 20 - 25 % der Dampfdruck für eine bestimmte Temperatur sank, während er bei einem Wasserstoffgehalt von über 90 bis gegen 100 % erheblich höhere Werte annahm als für Proben mittleren Gehaltes. Ihre Messungen dieser Proben mittleren Gehaltes stimmten gut mit denen von Remy - Genneté<sup>28)</sup> überein.

Sticher<sup>35)</sup> konnte obige Beobachtungen voll bestätigen.

Treadwell und Sticher<sup>33)</sup> erklärten die Dissoziation von wasserstoffreichem Calciumhydrid durch die Bildung einer unbeständigen Zwischenstufe, einem Hydridokomplex, der momentan in Wasserstoff und in in Calciumhydrid gelöstes Calcium zerfiel.

Eine andere Erklärung derselben Autoren wäre bei hoher Temperatur die Bildung eines gewissen Anteils an Subhydrid, der dann bei tieferen Temperaturen in feste Lösungen von Calcium in Calciumhydrid verschiedenen Gehaltes zerfiel. Für diese Erklärung sprechen auch die Befunde von Wöhler und Rodewald<sup>37)</sup>, nach denen bei Temperaturen von 800°C Calciummonochlorid (CaCl) in reichlichem Masse entsteht.

Keiner der Autoren, die mit einem Membrangefäß gearbeitet haben, konnte aber das Vorhandensein eines reinen Subhydrids als Zwischenstufe der Dissoziation feststellen. Die Dampfdruckkurven durchliefen unverändert die Gebiete, die der stöchiometrischen Zusammensetzung CaH entsprächen. Auch bei der Bildung von Calciumhydrid aus Calcium und Wasserstoff konnte bei der Aufnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten keine Unstetigkeit im Gebiete von 50 % Wasserstoffgehalt festgestellt werden. Die Messungen der Autoren, die die These der Dissoziation in zwei Stufen unter Bildung eines Subhydrides aufstellten, beruhten sicherlich auf Fehlmessungen infolge der Flüchtigkeit des Metalls.

## II. Die Apparatur

### 1. Aufbau der Apparatur

Prinzipiell musste die Apparatur aus einem Ofen, einem Manometer zur Druckmessung und einem Wasserstoffvorrat bestehen. Dazu musste die ganze Apparatur evakuiert werden können, und es mussten Zuführungen für reinen Wasserstoff und reines Argon vorhanden sein. Die Temperatur des Ofens musste auf konstante Werte regulierbar sein und die Temperatur des Reaktionsrohres musste genau gemessen werden können. Die ganze Apparatur musste vollkommen vakuumdicht sein.

Die Heizung erfolgte mit einem elektrischen Widerstandsofen von 1800 Watt Leistung, mit welchem Temperaturen bis über  $1000^{\circ}\text{C}$  leicht erreicht werden konnten. Die Temperaturregulierung erfolgte grob durch Einstellen eines Widerstandes und fein mit Hilfe eines Kontaktmillivoltmeters der Firma Siemens und eines Chromel-Alumel-Thermoelementes, das zwischen Heizwicklung und Porzellanrohr eingesetzt war.

Das Reaktionsrohr bestand aus einem innen und aussen glasierten Porzellanrohr von 4,5 cm äusserem Durchmesser und einer Wandstärke von 6,5 mm. Das Rohr war 65 cm lang und konnte im Ofen auf eine Länge von mindestens 30 cm gleichmässig erhitzt werden. Die dicke Wandstärke des Rohres erlaubte es, an den Enden Schliffe einschleifen zu lassen und dadurch die vakuumdichte Verbindung mit der übrigen Apparatur zu gewährleisten.

An einem Ende des Porzellanrohres war ein Schliffstück mit Vakuumhahnen und zwei dünnen Kapillaren angesetzt. Der Hahn diente zur Verbindung der Apparatur mit einem Argon-Gasometer. Durch die zwei Kapillaren wurden die zwei Thermoelementdrähte zur genauen Bestimmung der Temperatur im Innern des Reaktionsrohres eingeführt und mit Picein abgedichtet.

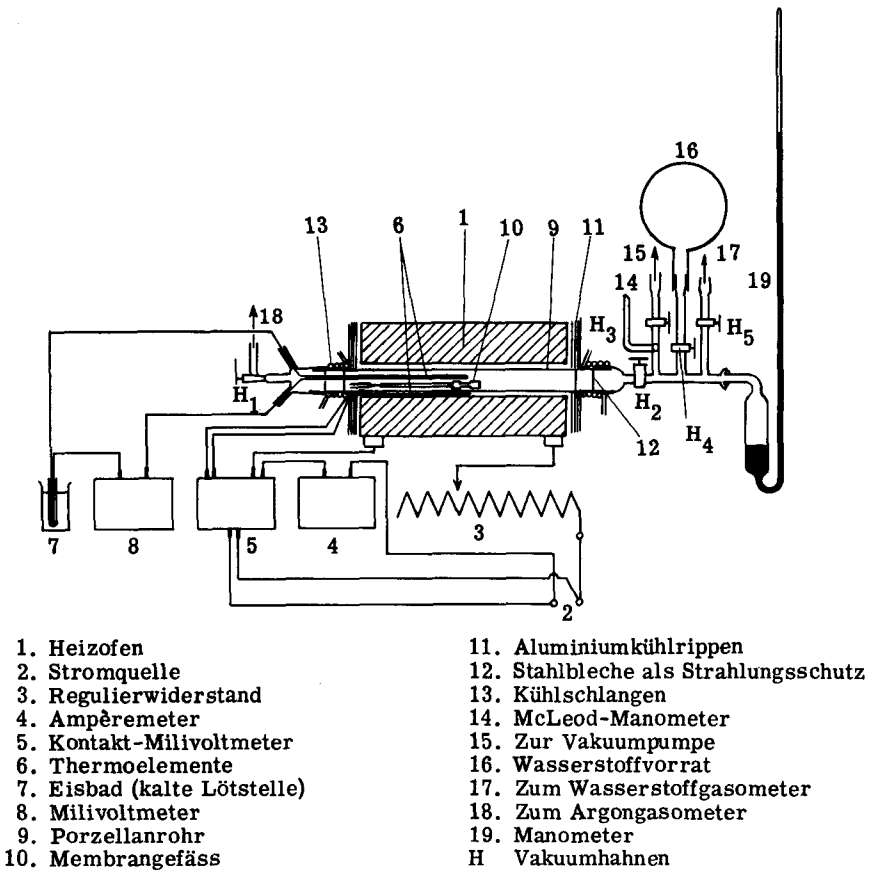
Die genaue Temperaturmessung erfolgte gerade über dem Reaktionsgefäss, welches die Hydridprobe enthielt, mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes, da dieses das einzige ist, das einer längeren Einwirkung von Wasserstoff bei höheren Temperaturen widersteht. Platin-Platinrhodium-Thermoelemente sind unter solchen Versuchsbedingungen bald unbrauchbar. Sie werden spröde und zerreißen leicht. Die kalte Lötstelle wurde mit Hilfe eines Eisbades ständig auf  $0^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten.

Am andern Ende des Reaktionsrohres war ein Verbindungsstück mit dem Manometer angesetzt. Es war zusätzlich mit einem Hahn zum Abschliessen des Ofens vom Rest der Apparatur versehen sowie mit einer Vakuumableitung zur Vakuumpumpe mit McLeod Manometer, einem zum Wasserstoff-Gasometer führenden Hahn und einem Normalschliff mit Hahn, an welchem ein Kolben als Wasserstoffvorrat aufgesetzt werden konnte. Jede Abzweigung aus der Apparatur war somit mit einem Hahn vaku-



umdicht abschliessbar. Am Ende des Zwischenstückes war mit einem Kugelschliff ein geschlossenes Manometer angebracht, welches den Druck im Innern der Apparatur unabhängig vom Aussendruck zu bestimmen gestattete. Die Skala war beweglich angeordnet und konnte mit Hilfe einer Zahnstange und eines Knopfes mit Zahnrad so verstellt werden, dass der Nullpunkt immer mit dem Quecksilberniveau im breiten Manometerschenkel übereinstimmte.

Zum Evakuieren diente eine Schieberpumpe für das Vorvakuum, welche es erlaubte, die Apparatur bis auf  $10^{-3}$  mm Hg zu evakuieren. Eine zwischengeschaltete Quecksilberdampf-pumpe erlaubte die Erzeugung eines Vakuums von  $10^{-5}$  mm Hg.



Figur 16

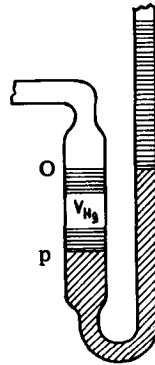
Apparatur zur Bestimmung des Dampfdruckes von Strontiumhydrid

## 2. Eichung der Apparatur

Vor dem Beginn der Messungen waren noch folgende Werte zu bestimmen:

- Das Volumen des verdrängten Quecksilbers im Manometerschenkel in Funktion des Druckes.
- Das Gesamtvolumen der Apparatur.
- Die Änderung des Druckes in Funktion der Ofentemperatur.
- Die Temperatureichung des Thermoelements.

a) Am einfachsten war die Bestimmung des Volumens des verdrängten Quecksilbers. Das Niveau 0 entsprach dem Quecksilberstand bei evakuierter Apparatur. Bei einem Druck  $p$  entsprach die Volumenzunahme  $V_{\text{Hg}}$  der Apparatur dem Volumen der Quecksilbersäule im Manometerrohr über der Nullmarke; also dem Querschnitt des Rohres mal der Höhe Nullmarke-Meniskus. Der innere Durchmesser des Manometers betrug 9,82 mm, was einem Querschnitt von  $0,76 \text{ cm}^2$  entsprach.



Figur 17

b) Das Gesamtvolumen der Apparatur wurde nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte bestimmt. Die vollständig evakuierte Apparatur wurde über den Hahn  $H_1$  mit einer Gasmaus bekannten Volumens verbunden, welche mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt war. Aus dem sich einstellenden Druck konnte das Volumen der Gesamtapparatur bestimmt werden:

$$V_{\text{Gasmaus}} \cdot p_{\text{Luft}} = V_{\text{tot}} \cdot p_k$$

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{Apparatur}} + V_{\text{Hg}} + V_{\text{Gasmaus}}$$

daraus:

$$V_{\text{Apparatur}} = \frac{V_{\text{Maus}} \cdot p_{\text{Luft}}}{p_k} - V_{\text{Hg}} - V_{\text{Maus}}$$


---

Die Messungen ergaben die folgenden Werte:

$V_{\text{Apparatur}}$	= 1022 ccm	$V_{\text{Ofen}}$	= 626 ccm
$V_{\text{Vorrat}}$	= 311 ccm	$V_{\text{Rest}}$	= 85 ccm

c) Der Einfluss der Ofentemperatur auf den Druck wurde durch Blindversuche bestimmt, indem bei Zimmertemperatur eine gewisse Menge Wasserstoff in die Apparatur gefüllt wurde und hierauf die Temperatur des Ofens auf verschiedene Werte gesteigert wurde. Die beobachteten Druckzunahmen wurden graphisch aufgetragen und erlaubten später jederzeit eine entsprechende Reduktion des abgelesenen Druckes auf Normalbedingungen.

Alle Drucke wurden vor der Eichung auf  $0^{\circ}\text{C}$  reduziert und erlaubten so später eine Korrektur, die unabhängig von der gerade herrschenden Raumtemperatur war.

d) Die Eichung des Thermoelements erfolgte durch Kontrolle mit den folgenden Testsubstanzen, indem deren Abkühlungskurven aufgenommen wurden: Zinn (Smp.  $231,9^{\circ}\text{C}$ ), Zink (Smp.  $419,4^{\circ}\text{C}$ ), Antimon (Smp.  $630,0^{\circ}\text{C}$ ) und Kaliumchlorid (Smp.  $776^{\circ}\text{C}$ ).

### 3. Das semipermeable Membrangefäss

Ein Nachteil der bisher verwendeten Membrangefässe war der, dass die Membran sehr klein war (1 bis  $1,5\text{ cm}^2$ ) und zudem das Anschweissen einer so dünnen Eisenfolie grosse Schwierigkeiten bot, da das Eisen hierbei leicht oxydierte oder sogar verbrannte. Es wurde daher ein Membrangefäss folgender Art entwickelt und hergestellt:



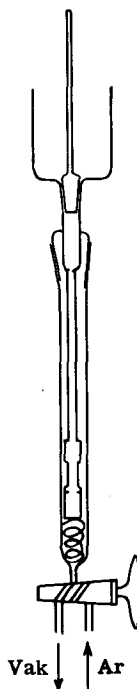
Figur 18

Ein Eisenzylinder von 6 cm Länge wurde 1 cm von seinem Ende über eine Länge von 2 cm auf eine Wandstärke von  $1/10$  mm abgedreht. Man erhielt so eine Membran von  $7\frac{1}{2}\text{ cm}^2$  Oberfläche. Der Boden des Gefässes und das Einfüllrohr konnten hierauf sehr leicht angeschweisst werden, ohne dass Gefahr bestand, die Membrane zu verletzen. Im Innern des Rohres war ein kleiner trichterförmiger Ring eingesetzt, der beim Einfüllen die Substanz in den hinteren, dickwandigeren Teil des Zylinders leitete und verhinderte, dass das Hydrid vorne auf der empfindlichen Membrane lag.

Vor Gebrauch wurde das Stahlrohr bei  $1000^{\circ}\text{C}$  im Wasserstoffstrom während 8 Stunden reduziert, zwei Stunden bei derselben Temperatur im Vakuum stehen gelassen und immer im Vakuum abgekühlt.

Zum Einfüllen der Gefässe diente eine ähnliche Einrichtung, wie sie bei der Herstellung der Strontiumspäne unter Argon verwendet worden war.

Das Membrangefäß wurde im Rohr mittels der Feder an den Einfülltrichter gedrückt. Der Trichter konnte oben durch einen Schliff vakuumdicht verschlossen werden. Durch den Zweiweghahn konnte das System abwechselnd mit einem Argongasometer oder mit einer Vakuumpumpe verbunden werden. Durch mehrmaliges Auspumpen und Spülen wurde das Membrangefäß vollständig von Luft und Feuchtigkeit befreit. Hierauf wurde unter Argon der Schliff entfernt und ein leichter Argonstrom von unten nach oben durch die Apparatur strömen gelassen. Eine eingewogene Strontiumhydridprobe konnte hierauf sorgfältig in den Trichter eingefüllt werden und fiel durch leichtes Klopfen ins Membrangefäß. Hierauf wurde der Trichter sofort entfernt, das Reaktionsrohr mit einem Vakuumschlauch verbunden und evakuiert. Der Vakuumschlauch wurde nach Erreichung eines guten Vakuums an drei bis vier Stellen geknickt und zugeschnürt und das Füllrohr im Schraubstock zugeklemmt. Der zugeklemmte Teil wurde hierauf sofort elektrisch vollständig verschweisst.



Figur 19

### III. Die Dampfdruckmessungen

#### 1. Prinzip der Messungen

Da der Wasserstoff erst ab 500 bis 600<sup>o</sup>C mit genügender Geschwindigkeit durch die Eisenmembran diffundiert, bei diesen hohen Temperaturen aber kein reines Hydrid erhalten werden konnte, wurde für alle Tensionsmessungen separat bei 250<sup>o</sup>C hydriertes Strontium eingefüllt.

Die Messungen hatten die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur und von der Zusammensetzung des Bodenkörpers zu erfassen. Eine erste Messreihe wurde daher für verschiedene, im betreffenden Versuch konstante Temperaturen bei wech-

selndem Bodenkörper ausgeführt. Die zweiten Messungen erfolgten mit konstantem Bodenkörper bei verschiedenen Temperaturen.

## 2. Erste Messreihe

Eine Messung ging so von statten, dass nach dem Einlegen des mit Strontiumhydrid beschickten Membrangefäßes in den Ofen dieser mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gespült wurde, um alle Fremdgase zu entfernen. Hierauf wurde eine bestimmte Menge Wasserstoff in der Apparatur gelassen und der Ofen in Betrieb gesetzt. So konnte verhindert werden, dass die Probe von Anfang an dissoziierte, was Messungen mit 100 %-igem Hydrid ausgeschlossen hätte.

Nach Erreichung der konstanten Temperatur wurde der entsprechende Druck abgelesen und nach einigen Stunden wieder beobachtet. War er konstant geblieben, so befanden wir uns noch über dem Dampfdruck der Probe bei der betreffenden Temperatur. Die Hähne  $H_2$  und  $H_4$  wurden nun verschlossen und der Rest der Apparatur vollständig evakuiert. Das Volumen des evakuierten Wasserstoffes bei Normalbedingungen konnte nach der folgenden Gleichung genau berechnet werden:

$$V_{\text{evakuiert}} = \frac{P_0}{760} \cdot (85 \text{ ccm} + V_{\text{Hg}})$$

Dies wurde so oft wiederholt, bis beim Stehenlassen nach dem Evakuieren eine Druckerhöhung erfolgte. Dies zeigte an, dass der Dissoziationsdruck beim Evakuieren unterschritten worden war.

Aus dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck konnte mit Hilfe der Gasgesetze und der Korrekturtafel für verschiedene Ofentemperaturen die Menge gasförmigen Wasserstoffs in der Apparatur bestimmt werden. Da die Gesamtmenge Wasserstoff (Hydrid und Gas) in der Apparatur ständig bekannt waren, konnte daraus auf die Zusammensetzung des Hydrides geschlossen werden.

Nach dem Einstellen eines jeden Gleichgewichtsdruckes und nachdem dieser während mindestens zwei Stunden konstant geblieben war wurde wieder eine bestimmte Menge Wasserstoff evakuiert und gewartet, bis sich das neue Gleichgewicht eingestellt hatte. Immer wurde zugleich der entsprechende Prozentgehalt an Strontiumhydrid ausgerechnet.

Je eine Hydridprobe wurde so stufenweise bei einer konstanten Temperatur von 100 % auf wenige Prozente hinunter dehydriert und die entsprechenden Dampfdrucke abgelesen. Pro Einwage wurde ein Temperaturbereich durchgemessen, und zwar bei 700, 800, 900 und 1000°C.

Zusammenstellung der gemessenen Dampfdrucke

Tabelle 10

Dampfdruck von Strontiumhydrid bei 700°C

Einwage 2,1820 g Strontiumhydrid entsprechend  
2,1334 g Strontium und  
0,0486 g Wasserstoff

Messung	% Hydrid	Dampfdruck mm Hg	log p
1	99	8	0,90309
2	81	4,5	0,65321
3	68	4,5	0,65321
4	49	4,5	0,65321
5	30	4,5	0,65321
6	21	4,0	0,60206
7	10	2,0	0,30103

Tabelle 11

Dampfdruck von Strontiumhydrid bei 800°C

Einwage 1,8192 g Strontiumhydrid entsprechend  
1,7786 g Strontium und  
0,0406 g Wasserstoff

Messung	% Hydrid	Dampfdruck mm Hg	log p
1	100	55,5	1,74429
2	95,1	45,0	1,65321
3	85,7	30,5	1,48430
4	68,5	31,7	1,50106
5	47,0	31,5	1,49831
6	34,5	32,5	1,51188
7	25,4	31,3	1,49554
8	20,6	28,0	1,44716
9	15,2	16,0	1,20412
10	7,0	6,0	0,77815

Tabelle 12

Dampfdruck von Strontiumhydrid bei 900°C

Einwage 2,4157 g Strontiumhydrid entsprechend  
2,3619 g Strontium und  
0,0538 g Wasserstoff

Messung	% Hydrid	Dampfdruck mm Hg	log p
1	99,5	270,0	2,43136
2	95,0	230,4	2,36248
3	91,8	192,0	2,28330
4	85,1	172,5	2,23679
5	66,8	172,8	2,23754
6	39,4	174,0	2,24055
7	26,0	173,5	2,23930
8	19,5	141,0	2,14922
9	14,5	80,5	1,90580
10	7,2	33,1	1,51983

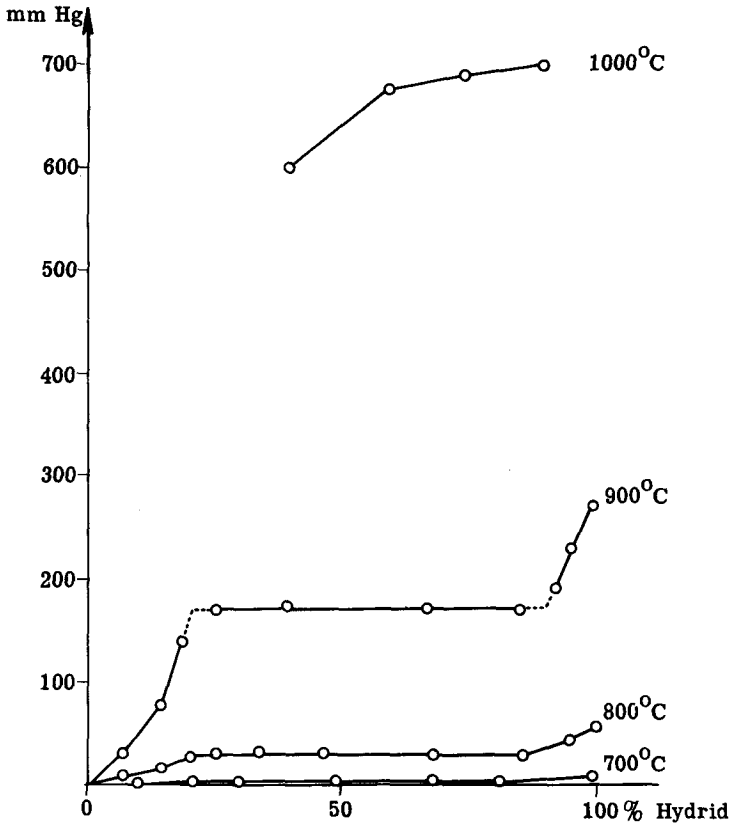
Tabelle 13

Dampfdruck von Strontiumhydrid bei 1000°C

Einwage 1,6282 g Strontiumhydrid entsprechend  
1,5918 g Strontium und  
0,0364 g Wasserstoff

Messung	% Hydrid	Dampfdruck mm Hg	log p
1	--	*	--
2	90,1	699,5	2,84479
3	74,2	691,2	2,83960
4	59,5	678,0	2,83123
5	40,0	600,0	2,77815
6	Membrangefäß defekt		

\*) Bei der ersten Messung mit reinem Hydrid stieg der Druck auf über 780 mm Hg und der Wasserstoff wurde vor dem Erreichen des Gleichgewichtes abgepumpt, um ein Undichtwerden der Apparatur durch Lösen der Schilfe zu verhindern.



Figur 20

Graphische Darstellung der gefundenen Dampfdrucke

Wie erwartet wurde ein ähnliches Bild erhalten wie Johnson für die Tension des Calciumhydrides fand. Nur bei 1000°C zeigt die Kurve einen andern als den erwarteten Verlauf, was aber auf ein Zerfressen des Membrangefässes zurückzuführen ist.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Tensionen höher liegen als für die Calciumverbindung. Die Gebiete mittlerer Konzentration zwischen 25 und 90 % Hydridgehalt ergaben wieder einen konstanten Dampfdruck. Darunter sanken die Drucke mit abnehmendem Wasserstoffgehalt gegen Null, darüber stiegen sie auf höhere Werte.

Da die Kurven zwischen 90 und 100 % sehr steil verlaufen, bedingte schon eine relativ kleine Differenz im Gehalt einen grossen Unterschied des Dampfdruckes. Bei Wiederholung dieser Messungen traten daher leicht Schwankungen auf. Aber die Werte zwischen 25 und 90 % Gehalt waren sehr genau reproduzierbar.



### 3. Zweite Messreihe

In einem weiteren Versuche wurde der Dampfdruck einer 50 %-igen Probe bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In einem Membrangefäss wurden 1,2139 g Strontiumspäne und 1,2416 g reines Strontiumhydrid eingefüllt, was genau der stöchiometrischen Zusammensetzung von SrH entspricht.

In die Apparatur wurde soviel Wasserstoff eingelassen, dass sich der Druck bei 22°C auf 131 mm Hg stellte. Dies entsprach bei einer Ofentemperatur von 900°C einem Druck von 174 mm Hg, das sind etwas mehr als dem Dampfdruck des 50 %-igen Hydrids nach der ersten Versuchsreihe entspricht. Nach dreistündigem Aufheizen war diese Temperatur erreicht und der Druck betrug nach dieser Zeit 172 mm Hg. Die Probe wurde 16 Stunden so stehen gelassen, ohne dass der Druck sich veränderte.

Zur Prüfung des Gleichgewichtes wurde aus dem Gasometer etwas Wasserstoff in die Apparatur gelassen, wodurch der Druck auf 185 mm Hg stieg. Sofort begann die Absorption und der Druck erreichte nach zwei Stunden wieder den Wert von 172 mm Hg. Umgekehrt wurde jetzt etwas Wasserstoff abgepumpt; der Druck stieg hierauf innert einer Stunde wieder auf den ursprünglichen Wert von 172 mm Hg. Wir befanden uns also eindeutig im Gebiete des Gleichgewichtes.

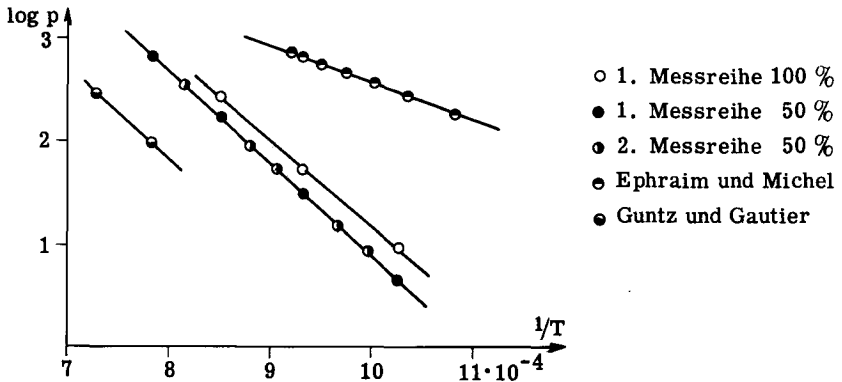
Mit derselben Probe wurden noch die Tensionen bei 860, 830, 760 und 730°C gemessen. Am Schluss wurde zur Kontrolle die Temperatur wieder auf 900°C gesteigert und nach Bestätigung des Druckes von 172 mm Hg noch eine letzte Messung bei 950°C ausgeführt. Die gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 14  
Dampfdruck von 50-prozentigem Hydrid bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur		Druck mm Hg	1/T	log p
°C	°K			
730	1003	8,8	$9,97 \cdot 10^{-4}$	0,94448
760	1033	15,9	$9,68 \cdot 10^{-4}$	1,20140
830	1103	56,7	$9,06 \cdot 10^{-4}$	1,75358
860	1133	172,0	$8,82 \cdot 10^{-4}$	1,96895
950	1223	354,9	$8,17 \cdot 10^{-4}$	2,55011

Zum direkten Vergleich der Resultate beider Messreihen ist in der folgenden graphischen Darstellung der Logarithmus des Dampfdruckes als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Eine zweite Kurve zeigt die Werte für das 100 %-ige Hydrid. Auch die Werte der bisher veröffentlichten Messungen sind aufgetragen, welche mit unreinem Hydrid und ohne Schutzmassnahmen zur Verhinderung der

Destillation von Metall an kältere Ofenstellen bestimmt wurden. Man ersieht deutlich, dass die älteren Messungen gar nicht mit den eigenen übereinstimmen, welche mit reinsten Produkten und mit grösstmöglichen Schutzmassnahmen zur Verhinderung von Fehlmessungen ausgeführt wurden.



Figur 21  
Vergleich beider Messreihen mit den Literaturwerten

#### IV. Besprechung der Resultate

Eine Erklärung über den eigenartigen Verlauf der Kurven (Zunahme des Druckes von 0 bis 25 % Hydridgehalt, Konstanz bis 90 % und erneute Zunahme bis 100 %) wird mit Hilfe der Phasenregel ermöglicht.

##### 1. Die Phasenregel

Bekanntlich lautet die Phasenregel nach Gibbs<sup>25)</sup>:

$$F = K + 2 - P$$

Darin bedeuten:

- F = Anzahl Freiheitsgrade des Systems
- K = Anzahl unabhängiger Komponenten
- P = Anzahl Phasen

Unter Freiheitsgrad oder Veränderlichkeit eines Systems versteht man die Anzahl der Variablen (Temperatur, Volumen, Druck und Konzentration der Komponenten-

ten) die festgelegt sein müssen, damit der Zustand des Systems eindeutig definiert ist.

Unter Anzahl unabhängiger Komponenten versteht man die kleinste Zahl von chemischen Bestandteilen, die bekannt sein müssen, um das betrachtete System aufzubauen. Die Zahl entspricht allgemein der Gesamtzahl der chemischen Bestandteile des Systems minus der sie verbindenden chemischen Gleichungen.

Die Phasen eines heterogenen Systems sind die homogenen Bestandteile desselben und voneinander durch scharfe Grenzflächen getrennt.

## 2. Anwendung der Phasenregel für ein System Festkörper-Gas

Es bestehen folgende verschiedene Möglichkeiten in einem Gleichgewichtssystem zwischen festem Stoff und Gas, bei konstanter Temperatur:

1. Das Gas reagiert nicht mit dem Festkörper und wird nicht absorbiert.
2. Das Gas wird absorbiert und bildet eine feste Lösung. Das System besteht aus zwei Phasen, Lösung und Gas. Die Zahl der Freiheitsgrade ist 2, bei steigender Konzentration des Gases in der Lösung nimmt also auch dessen Dampfdruck zu.
3. Das Gas bildet eine nicht mischbare Verbindung mit dem Festkörper, d. h. es entsteht eine neue Phase. Das System besteht jetzt aus drei Phasen: Fester Körper, feste Verbindung und Gas, und hat nur noch 1 Freiheitsgrad. Der Dampfdruck ändert also nicht mehr mit steigender Konzentration, bis der gesamte Feststoff in die Verbindung übergegangen ist.

Die entsprechenden Dampfdruck-Konzentrationsdiagramme zeigen das folgende Bild:



1. Keine Reaktion zwischen Gas und Festkörper.
2. Absorption des Gases und Bildung einer festen Lösung.
3. Absorption des Gases unter Bildung einer nicht mischbaren neuen Phase.

Angewendet auf unsere Dampfdruckkurven erlauben die obigen Ueberlegungen den folgenden Schluss zu ziehen:

Anfänglich wird der Wasserstoff vom Strontium absorbiert unter Bildung einer noch wasserstoffarmen Lösung. Der Dampfdruck steigt mit zunehmendem Wasserstoffgehalt leicht an.

Sobald eine gewisse Konzentration erreicht ist, tritt Uebersättigung ein und es kann kein Gas mehr absorbiert werden. Es scheidet sich eine wasserstoffreichere Phase ab, die nicht mischbar mit der wasserstoffärmeren ist. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der festen Phasen geht allmählich die wasserstoffärmere ganz in die wasserstoffreichere über. Dies ist das Gebiet des horizontalen Kurvenverlaufes, wo infolge der zwei festen Phasen nur noch ein Freiheitsgrad variabel ist, nämlich die Zusammensetzung der Probe.

Sobald genügend Wasserstoff aufgenommen wurde, dass die wasserstoffärmere Phase verschwunden ist, strebt die wasserstoffreichere durch weitere Aufnahme von Wasserstoff dem idealen Grenzwert zu, der der stöchiometrischen Formel  $\text{SrH}_2$  entspricht. Mit zunehmender Konzentration wird der Wasserstoff immer lockerer gebunden und bewirkt dadurch ein starkes Ansteigen des Dampfdruckes.

Betrachten wir also unser System bei verschiedenen Gehalten an Wasserstoff, haben wir folgende Verbindungen vor uns:

- 0 - ca. 20 %  $\text{H}_2$  : Wasserstoffarme Phase
- ca. 20 - ca. 90 %  $\text{H}_2$  : Wasserstoffarme und wasserstoffreiche Phase miteinander im Gleichgewicht, das von der verfügbaren Menge Wasserstoff abhängt.
- über ca. 90 %  $\text{H}_2$  : Die wasserstoffreiche Phase strebt dem Grenzwert  $\text{SrH}_2$  zu unter lockerer Bindung von Wasserstoff.

## V. Auswertungen und Berechnungen

### 1. Die Bildungswärme von Strontiumhydrid

Die Bildungswärme von Strontiumhydrid wurde durch Guntz und Benoit<sup>24)</sup> kalorimetrisch zu 42,2 kcal/Mol bestimmt.

Nach Van't Hoff kann die Bildungswärme auch aus den Gleichgewichtsdrücken der Reaktion bestimmt werden:

$$\frac{d \ln p_{\text{H}_2}}{dT} = \frac{\Delta Q}{R \cdot T^2}$$

Unter der Annahme, dass  $\Delta Q$  unabhängig von der Temperatur ist (was für kleine Temperaturintervalle angenähert stimmt) ergibt die Integration obiger Gleichung unter gleichzeitiger Umwandlung in dekadische Logarithmen:

$$\log p_{H_2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{-\Delta Q}{4,57} + \text{Konst.}$$

Zur Elimination der Konstanten werden zwei Punkte der Geraden eingesetzt:

$$Q = 4,57 \cdot \frac{\log p_2 - \log p_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

=====

Für verschiedene Punkte aus beiden Messreihen ergibt sich für die Punkte mittleren Hydridgehaltes der folgende Mittelwert:

Tabelle 15

T	p	log p	$\Delta \log p$	$\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$	Q
973	4,5	0,65321	>0,29127	32982	43,8 kcal
1003	8,8	0,94448	>0,25692	34608	40,6 kcal
1033	15,9	1,20140	>0,29691	27748	37,6 kcal
1073	31,5	1,49831	>0,25527	39451	46,0 kcal
1103	56,7	1,75358	>0,21537	41648	41,0 kcal
1133	93,1	1,96895	>0,26960	33235	41,0 kcal
1173	173,2	2,23855	>0,31156	28721	40,8 kcal
1223	354,9	2,55011			
<u>Mittelwert</u>					41,54 kcal =====

In Figur 21 ist die  $\log p-1/T$  Gerade für obige Punkte aufgetragen, deren Neigung dem Wert von  $-\frac{\Delta Q}{4,57}$  entspricht. Daraus wurde graphisch für die Bildungswärme der Wert von

$$Q = 41,3 \text{ kcal}$$

=====

ermittelt.

Beide Werte zeigen eine gute Uebereinstimmung mit dem kalorisch ermittelten Wert der Literatur.

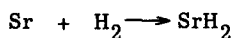
Für die Gerade ergab sich die allgemeine Gleichung:

$$\log p = - \frac{8921}{T} + 9,835$$

=====

## 2. Die Aktivierungsenergie

Es war nicht möglich, genaue Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



aufzunehmen. Die Geschwindigkeit der Aufnahme des Wasserstoffs hängt zu sehr von den äusseren Bedingungen ab, wie Oberflächenbeschaffenheit des Metalls, Alter der Probe (frisch destilliert oder längere Zeit selbst im Vakuum gelagert).

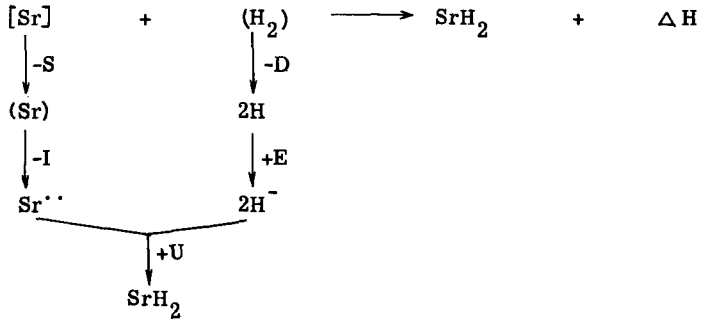
Infolge der grossen Reaktionswärme (die ab 500°C, bei grösseren Mengen sogar ab 350°C zum Zusammenschmelzen der Substanz führen konnte) sind alle Temperaturmessungen der Reaktion illusorisch, da die reagierende Substanz selber sich weit über die eingestellte Ofentemperatur erhitzte.

Wenn die Reaktion einmal weit fortgeschritten war, wurde sie durch die schon gebildete Hydridschicht so gehemmt, dass der Diffusionsvorgang des Wasserstoffs durch die Hydridschicht geschwindigkeitsbestimmend wurde.

Diese Ueberlegungen erklären den unerwarteten Verlauf der erhaltenen log p/Zeit-Kurven. (Figur 14.)

## 3. Die Gitterenergie

Da zu wenig Angaben über Strontiumhydrid bekannt sind, um die Gitterenergie nach Born und Lande direkt zu berechnen, wurde diese mit Hilfe des Born-Haber'schen Kreisprozesses bestimmt. Die Bestimmung beruht auf einem Gedankenexperiment, bei welchem man die reagierenden Stoffe verdampft, in Ionen zerlegt und vereinigt. Durch algebraische Addition der hierbei frei gewordenen Energien und Vergleich der Summe mit der Bildungswärme der Reaktion erhält man die Gitterenergie. Sie gibt an, mit welcher Energie die Ionen in ihrem Kristallgitter festgehalten werden.



$\Delta H$	Bildungswärme	42,2 kcal (Guntz und Benoit <sup>24</sup> )
S	Sublimationsenergie	39,0 kcal (van Arkel und Boer <sup>38</sup> )
I	Ionisierungsenergie	383,7 kcal (Ketelaar <sup>39</sup> )
D	Dissoziationsenergie	Der Wert für (-D + E) beträgt für 1 Molekül Wasserstoff nach Kete- laar -70,2 kcal
E	Elektronenaffinität	
U	Gitterenergie	

Aus obigem Schema ist ersichtlich, dass:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= U - S - I - D + E \\
 U &= \Delta H + S + I + D - E
 \end{aligned}$$

Die Gitterenergie berechnet sich somit mit den angegebenen Werten zu

$$U = 536,1 \text{ kcal}$$

=====

## D. ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch aluminothermische Reduktion im Hochvakuum wurde Strontium in Chargen bis zu 65 g hergestellt. Die Reinheit betrug 98 - 99 %, die Hauptverunreinigung war Aluminium. Durch Redestillation im Hochvakuum wurde ein 99,9 %-iges Produkt erhalten.
2. Es wurde eine Apparatur entwickelt, um Strontium ohne Kontakt mit der Luft in Argonatmosphäre zu feinen Spänen zu fräsen und diese im Vakuum einzuschmelzen.
3. Es wurden die Hydrierbedingungen für Strontium untersucht. Die günstigste Hydriertemperatur ist  $250^{\circ}\text{C}$ . Sie ist hoch genug, um eine genügende Hydriergeschwindigkeit zu gewährleisten und tief genug, um eine unvollständige Hydrierung durch beginnende Dissoziation zu vermeiden.
4. Es wurde ein neuartiges semipermeables Membrangefäß zur Aufnahme der Hydridprobe entwickelt, mit grösserer Oberfläche der Membran bei einfacherer Herstellung.
5. Die Dissoziationsspannungen von Strontiumhydrid wurden in Funktion der Temperatur und des Gehaltes des Bodenkörpers an Hydrid bestimmt.
6. Es wurde versucht, mit Hilfe der Phasenregel eine Erklärung des Verlaufes der Dampfdruckkurven zu geben.
7. Die Bildungswärme von Strontiumhydrid wurde aus den Gleichgewichtsdrukken nach van't Hoff zu 41,3 kcal/Mol bestimmt.
8. Die Gitterenergie wurde mit Hilfe des Born-Haber'schen Kreisprozesses zu 536,1 kcal/Mol berechnet.



Literaturverzeichnis

1. Matthissen Ann. Pharm. 93, 277 (1855)
2. Bunsen Pogg. Ann. 94, 111 (1855)
3. Neumann und Bergve Z. El. Chem. 20, 187 (1914)
4. Trautz Z. El. Chem. 21, 130 (1915)
5. Guntz C. r. 133, 1209 (1901)
6. Guntz C. r. 134, 838 (1902)
7. Roederer C. r. 142, 400 (1906)
8. Roederer Bull. soc. chim. [3] 35, 503 (1906)
9. Winkler B 24, 880, 1975 (1891)
10. Ephraim und Michel Helv. 4, 900 (1921)
11. Guntz und Galliot C. r. 143, 339 (1906); 151, 813 (1910)
12. Dafert und Miklauz M. 34, 1696 (1913)
13. Biltz und Hüttig Z. anorg. Chem. 114, 161 (1920)
14. Zindl und Harder Z. El. Chem. 41, 33 (1935)
15. Jander und Wuhrer Z. anorg. Chem. 226, 225 (1936)
16. I. G. Farben Franz. Pat. 830187 (1937)
17. Matignon C. r. 177, 1116 (1923)
18. Meyer und Ronge Z. angew. Chem. 52, 637 (1939)
19. Barker Ind. Eng. Chem. An. Ed. 13, 572 (1941)
20. Jones und Becker J. chem. Soc. 119, 2669 (1927)
21. Moers Z. anorg. Chem. 113, 182 (1920)
22. Gautier C. r. 133, 1005 (1901)
23. Gautier C. r. 134, 100 (1902)
24. Guntz und Benoit Ann. chim. [9] 20, 5 (1923)
25. Gibbs Trans. Connect. Acad., 1874
26. Brönsted Z. El. Chem. 20, 15 (1914)
27. Kraus und Hurd Am. soc. 45, 2559 (1923)
28. Remy-Genneté Ann. chim. [10] 19, 287 (1933)
29. Moldenhauser und Roll-Hansen Z. anorg. Chem. 82, 130 (1913)
30. Kassner und Stempel Z. anorg. Chem. 181, 83 (1929)
31. Hüttig und Brodkorb Z. anorg. Chem. 153, 309 (1926)
32. Johnson und Mitarbeiter Am. soc. 61, 318 (1939)
33. Treadwell und Sticher Helv. 36, 1820 (1953)
34. Sieverts Z. El. Chem. 22, 15 (1916)
35. Sticher Diss. E. T. H. (1953)
36. Hurd und Walker Am. soc. 53, 1682 (1935)

37. Wöhler und Rodewald

38. Van Arkel und Boer

39. Ketelaar

Z. anorg. Chem. 61, 54 (1909)

Physika 7, 17 (1927)

Chemical Constitution (1953)

## Lebenslauf

Ich wurde am 11. Juli 1929 in Zürich geboren. In Biel besuchte ich 4 Jahre die Primarschule, 2 Jahre das Progymnasium und  $6\frac{1}{2}$  Jahre das Gymnasium, wo mir im Herbst 1948 das Maturitätszeugnis ausgestellt wurde.

Anschliessend trat ich in die chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein und absolvierte hier im Frühjahr 1953 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Nach einem Studienaufenthalt in England im Sommer 1953 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell die vorliegende Arbeit am anorganisch-analytisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Seit Herbst 1954 war ich daneben noch als Unterrichtsassistent tätig.