

Ganze etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden¹⁾. Ist die Reaktion beendet, so säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, trennt die wäßrige und ätherische Schicht von einander und filtriert die ätherische Lösung möglichst schnell durch ein Faltenfilter in einen Erlenmeyer-Kolben, den man gut verkorkt. Alle diese Operationen müssen natürlich in einer Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt werden.

Die ätherische Lösung des Diäthylzinnns ist farblos und fast völlig geruchlos; an der Luft scheidet sich bald ein weißer, flockiger Niederschlag von Diäthylzinnnoxid ab, welcher halogenfrei ist und sich in Salpetersäure klar auflöst. Die Ausbeute an Oxyd beträgt etwa 0.5 g. Erwärmt man das Oxyd mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht ein farbloses Öl, welches beim Erkalten zu schönen, farblosen Nadeln von Diäthylzinnchlorid erstarrt, die den Schmp. 83° zeigen. Eine ätherische Lösung von Jod wird durch die Lösung des Diäthylzinnns sofort entfärbt; es bildet sich Diäthylzinnjodid. Chlor und Brom geben Diäthylzinnchlorid resp. Diäthylzinnbromid. Silbernitrat wird sofort zu Silber reduziert.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium im April 1911.

172. G. Jantsch und A. Ohl:

Zur Kenntnis der Verbindungen des Dysprosiums.

(Eingegangen am 22. April 1911.)

Bis jetzt waren nur wenige Verbindungen des Dysprosiums bekannt. Zum Zwecke von Atomgewichtsbestimmungen stellten G. Urbain und M. Dementitroux²⁾ das Dysprosiumsulfat, $Dy_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, dar. Durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Chlor auf Dysprosiumoxyd wurde von F. Bourion³⁾ das wasserfreie Chlorid, $DyCl_3$, erhalten, und in ähnlicher Weise konnte derselbe Forscher⁴⁾ das wasserfreie Bromid, $DyBr_3$, darstellen. Von G. Urbain und G. Jantsch⁵⁾ wurden dann noch das Dysprosiumnitrat, $Dy(NO_3)_3 + 5H_2O$, und das Chlorid, $DyCl_3 + 6H_2O$, beschrieben.

¹⁾ Unterläßt man das Erwärmen, so ist das aus der ätherischen Lösung des Diäthylzinnns durch den Luftsauerstoff gebildete Diäthylzinnnoxid zinn-säurehaltig.

²⁾ G. Urbain und M. Dementitroux, C. r. **143**, 598 [1906].

³⁾ F. Bourion, C. r. **145**, 62 [1907]; A. ch. [8] **20**, 547 [1910].

⁴⁾ F. Bourion, C. r. **145**, 243 [1907].

⁵⁾ G. Urbain und G. Jantsch, C. r. **146**, 127 [1908].

Da uns Hr. Prof. Urbain 9 g vollkommen reines Dysprosiumoxyd zur Verfügung stellte, wofür wir ihm auch hier unseren besten Dank aussprechen, haben wir weitere Verbindungen des Dysprosiums dargestellt, um damit das noch wenig untersuchte Element besser charakterisieren zu können.

Wir berichten nachstehend über die bei unseren Untersuchungen erhaltenen Resultate.

Dysprosium-bromat, $\text{Dy}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Das Dysprosiumbromat läßt sich aus dem Sulfate durch Umsetzung mit Bariumbromat erhalten.

Man löst 3 g wasserfreies Dysprosiumsulfat in kaltem Wasser auf, fügt zu der Lösung eine solche der berechneten Menge Bariumbromat (7.6 g) und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Nach dem Erkalten wird vom Bariumsulfat abfiltriert und die schwach gelb gefärbte Lösung bis zum Erscheinen einer Krystallhaut eingedampft. Letztere wird durch Aufspritzen von einigen Tropfen Wasser wieder gelöst, worauf man die Flüssigkeit zur Krystallisation über konzentrierte Schwefelsäure stellt. Das erhaltene Rohsalz wird aus Wasser umkrystallisiert und nachher über Schwefelsäure getrocknet.

Das Dysprosiumbromat krystallisiert in hexagonalen, schwach gelb gefärbten, glänzenden Nadeln, die bei 78° schmelzen. In Wasser löst es sich mit neutraler Reaktion leicht auf, in Alkohol ist es dagegen schwer löslich. Beim andauernden Erhitzen auf 110° ließen sich nur 6 Moleküle Wasser aus dem Salze entfernen.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Bromsäure konnte eine beabsichtigte Darstellung des Dysprosiumbromates aus dem Hydroxyd nicht durchgeführt werden.

0.2942 g Sbst.: 0.0769 g Dy_2O_3 . — 0.0840 g Sbst.: 21.62 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0.0126 g J. — 0.4350 g Sbst.: 0.0656 g H_2O bei 110° .

$\text{Dy}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Dy_2O_3 26.32, BrO_3 54.17, H_2O (6 Mol.) 15.25.
Gef. » 26.13, » 54.47, » » 15.08.

Dysprosium-selenat, $\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Dysprosiumselenates versetzt man eine Lösung von 3 g Dysprosiumnitrat in 10 ccm Wasser mit 10 ccm konzentrierter Selensäure ($d = 1.4$) und gießt die so erhaltene Flüssigkeit in 500 ccm absoluten Alkohol. Das Dysprosiumselenat scheidet sich dann sofort in Form weißer, verfilzter Nadeln ab. Nach 12 Stunden wird der Alkohol abfiltriert und das Salz mit absolutem Alkohol säurefrei gewaschen.

Das getrocknete Selenat löst man in 25 ccm Wasser auf und läßt es bei Wasserbad-Temperatur krystallisieren. Zur Reinigung kann es nochmals umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 2.2 g.

Das Dysprosiumselenat stellt hell weingelbe, verwachsene Nadeln dar. In Wasser löst es sich leicht auf, in Alkohol ist es dagegen unlöslich. Durch andauerndes Erhitzen oberhalb 200° kann sämtliches Wasser aus dem Salze entfernt werden.

0.1090 g Stbst.: 0.0453 g Dy₂O₃. — 0.1216 g Stbst.: 0.0322 g Se. — 0.2374 g Stbst.: 0.0386 g H₂O.

Dy₂(SeO₄)₃ + 8H₂O. Ber. Dy₂O₃ 41.50, Se 26.44, H₂O 16.03.
Gef. » 41.56, » 26.48, » 16.26.

Dysprosium-phosphat, DyPO₄ + 5H₂O.

Zu 50 ccm einer konzentrierten, schwach ammoniakalischen Natriumphosphatlösung wird tropfenweise unter stetigem Umrühren eine Lösung von 4 g Dysprosiumnitrat in 20 ccm Wasser hinzugefügt. Das Dysprosiumphosphat scheidet sich dabei zuerst als gallertartiger Niederschlag aus, der jedoch beim längeren Verweilen in der Fällungslüssigkeit (3–4 Tage) feinkristallinisch wird. Das scharf abgesaugte Phosphat wird, um es von dem anhaftenden Natriumphosphat zu befreien, öfters mit kaltem Wasser gewaschen und nachher an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3 g.

Das lufttrockene Salz stellt ein weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbe dar. In Wasser ist es nahezu unlöslich. Dagegen löst sich das Dysprosiumphosphat in verdünnten Säuren, auch schon in Essigsäure, leicht auf. Erst durch Erhitzen oberhalb 200° kann sämtliches Wasser aus dem Salze entfernt werden.

0.1314 g Stbst.: 0.0707 g Dy₂O₃. — 0.1314 g Stbst.: 0.0426 g Mg₂P₂O₇. — 0.2080 g Stbst.: 0.0530 g H₂O.

DyPO₄ + 5H₂O. Ber. Dy₂O₃ 53.65, PO₄ 27.34, H₂O 25.89.
Gef. » 53.80, » 27.67, » 25.48.

Dysprosium-chromat, Dy₂(CrO₄)₃ + 10H₂O.

Zur Darstellung des Dysprosiumchromates wird zu 100 ccm einer konzentrierten Kaliumchromatlösung tropfenweise unter stetigem Umrühren eine Lösung von 4 g Dysprosiumnitrat in 20 ccm Wasser hinzugefügt. Das schwer lösliche Dysprosiumchromat scheidet sich sofort als gelber, flockiger, später feinkristallinisch werdender Niederschlag aus. Nach längerem Stehen saugt man ab und wäscht das Salz gut mit kaltem Wasser aus. Da das so erhaltene Dysprosiumchromat meist noch etwas basisches Chromat enthält, so digeriert man es einige Minuten lang mit einer konzentrierten Kaliumchromatlösung, in der man etwas Chromsäure aufgelöst hat. Die Ausbeute beträgt 4.3 g.

Das Dysprosiumchromat ist ein grünlich gelbes, in Wasser schwer lösliches, feinkristallinisches Pulver. Bei 25° lösen 100 Tle. Wasser 1.0002 Tle. des Salzes. Beim Erhitzen des Salzes auf 150° können nur 3.5 Moleküle Wasser aus dem Salze entfernt werden, und oberhalb dieser Temperatur beginnt es, sich zu zersetzen.

0.1100 g Sbst.: 0.0482 g Dy_2O_3 . — 0.1758 g Sbst.: 18.57 ccm $Na_2S_2O_3$ -Lösung, 1 ccm $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 0.01268 g J; 0.3318 g Sbst.: 0.0240 g Verlust bei 150°.

$Dy_2(CrO_4)_3 + 10H_2O$. Ber. Dy_2O_3 43.72, CrO_4 40.79, H_2O (3.5 Mol.) 7.39.
Gef. » 43.81, » 40.80, » » 7.23.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 25° durchgeführt. 9.572 ccm der Lösung verbrauchten 10.10 ccm $\frac{1}{10}$ - $Na_2S_2O_3$ -Lösung. Daher sind in 100 ccm der Lösung bei 25° 1.0002 g $Dy_2(CrO_4)_3 + 10H_2O$ enthalten.

Dysprosium-carbonat, $Dy_2(CO_3)_3 + 4H_2O$.

3 g Dysprosiumoxyd werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann durch Fällen mit Ammoniak in das Hydroxyd übergeführt. Das vollkommen ammoniakfrei gewaschene Hydroxyd wird in Wasser aufgeschlämmt, und in diese Aufschlammung wird bis zur vollkommenen Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Das Dysprosiumcarbonat sammelt sich hierbei als weißer, feinkörniger Niederschlag am Boden des Gefäßes an und wird, nachdem alles Hydroxyd in das Carbonat übergeführt worden ist, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das Dysprosiumcarbonat ist in Wasser vollkommen unlöslich. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Salz nur 3 Moleküle Wasser.

0.1626 g Sbst.: 0.1052 g Dy_2O_3 . — 0.1360 g Sbst.: 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.
— 0.1216 g Sbst.: 0.0112 g H_2O .

$Dy_2(CO_3)_3 + 4H_2O$. Ber. Dy_2O_3 64.62, CO_2 22.87, H_2O (3 Mol.) 9.36.
Gef. » 64.70, » 22.97, » » 9.26.

Trägt man das Dysprosiumcarbonat in feingepulvertem Zustande in eine konzentrierte Lösung von Ammoniumcarbonat ein, so wandelt es sich in derselben langsam in das

Dysprosium-ammonium-carbonat, $[Dy(CO_3)_2]NH_4 + H_2O$,

um. Dasselbe ist ein weißes feinkrystallinisches Pulver. In Wasser ist es schwer löslich. Eine Wasserbestimmung konnte in dem Salze, da es schon bei 60° Ammoniak abgibt, nicht durchgeführt werden. Andererseits ist das Wassermolekül so fest gebunden, daß es sich durch Trocknen über Phosphorpenntoxyd nicht entfernen läßt.

0.1010 g Sbst.: 0.0591 g Dy_2O_3 . — 0.1876 g Sbst.: 23.8 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl. — 0.3130 g Sbst. verbrauchten nach der Ammoniak-Destillation 10.0 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl.

$[Dy(CO_3)_2]NH_4 + H_2O$. Ber. Dy_2O_3 58.55, CO_2 27.62, NH_4 5.34.
Gef. » 58.51, » 27.91, » 5.44.

Dysprosium-platincyaur, $[Pt(CN)_4]_3Dy_2 + 21H_2O$.

1.6 g wasserfreies Dysprosiumsulfat löst man in kaltem Wasser und fügt zu dieser Lösung eine Lösung von 4.03 g Bariumplatincyaur. Um ein besseres Absitzen des Bariumsulfates zu erreichen, erwärmt man einige Zeit

am Wasserbade. Nachher wird vom Bariumsulfat abfiltriert und das schwach gelb gefärbte Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Das Dysprosiumplatincyannür krystallisiert in würfeligen, hell zinnoberroten Krystallen, die einen prachtvollen grünen Oberflächenschimmer besitzen. Nach dem Pulverisieren behält das Salz seine Farbe bei. Beim Trocknen über wasserentziehenden Mitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorpentaoxyd, werden die Krystalle hellgelb und verlieren den Oberflächenschimmer. Dasselbe tritt ein, wenn man das Dysprosiumplatincyannür schwach erwärmt. Erwärmt man stärker, so wird das Salz weiß. Daß diese Veränderungen in der Farbe durch Wasserverluste bedingt ist, zeigt sich daraus, daß das weiße Salz, mit einer Spur Wasser versetzt, wieder gelb wird. Fügt man mehr Wasser zu, so tritt wieder die rote Farbe und damit auch der grüne Oberflächenschimmer auf. Kühlt man das Dysprosiumplatincyannür auf tiefe Temperaturen, z. B. die der flüssigen Luft, ab, so wird es olivgrün und besitzt dann keinen Oberflächenschimmer.

In Wasser ist das Dysprosiumplatincyannür sehr leicht löslich. Seine Lösung ist gelb gefärbt.

0.2128 g Sbst.: 0.0860 g Verlust beim Glühen, 0.0774 g Pt, 0.0498 g Dy_2O_3 .

$Dy_2[Pt(CN)_4]_3 + 21 H_2O$. Ber. Pt 36.57, Dy 20.30, CN + H_2O 43.13.
Gef. » 36.37, » 20.39, » 43.31.

Dysprosium-formiat, $Dy(H.COO)_3$.

Das Dysprosiumformiat stellt man am besten durch Lösen des Hydroxydes in verdünnter Ameisensäure dar. Das durch Auflösen des Oxydes in Ameisensäure gewonnene Salz schließt stets etwas basisches Salz ein.

2 g Dysprosiumoxyd werden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Nitratlösung wird mit Ammoniak gefällt und das Dysprosiumhydroxyd ammoniakfrei gewaschen. Dann löst man dasselbe in verdünnter Ameisensäure und dampft die Lösung zur Krystallisation am Wasserbade ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dysprosiumformiat feinkrystallinisch als festhaftende Kruste an der Gefäßwandung ab. Es wird abfiltriert und nochmals aus sehr verdünnter Ameisensäure umkrystallisiert. Um das Salz von der anhaftenden Säure zu befreien, trocknet man es über Kaliumhydroxyd.

Das Dysprosiumformiat stellt schwach gelbe Krystallkrusten dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

0.2261 g Sbst.: 0.1418 g Dy_2O_3 — 0.1631 g Sbst.: 0.0716 g CO_2 , 0.0180 g H_2O .

$Dy(H.COO)_3$. Ber. Dy_2O_3 62.68, C 12.10, H 1.01.
Gef. » 62.71, » 11.98, » 1.23.

Dysprosium-acetat, $\text{Dy}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

5 g Dysprosiumnitrat werden durch Fällen seiner Lösung mit Ammoniak in das Hydroxyd übergeführt. Letzteres wird ammoniakfrei gewaschen und dann in warmer verdünnter Essigsäure gelöst. Nach dem Eindampfen krystallisiert das Dysprosiumacetat aus dieser Lösung in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Zur Reinigung kann man das Salz aus Wasser, dem man etwas Essigsäure zugefügt hat, umkrystallisieren. Die Ausbeute beträgt 3.5 g.

Das Dysprosiumacetat bildet feine, schwach gelb gefärbte Nadeln. In wasserfreiem Zustande ist es dagegen weiß gefärbt. Erhitzt man das Salz längere Zeit auf 120° , so verliert es Essigsäure und bildet ein basisches Salz. In Wasser ist Dysprosiumacetat leicht löslich, in Alkohol löst es sich dagegen nur sehr schwer auf.

0.3313 g Sbst.: 0.1505 g Dy_2O_3 . — 0.2216 g Sbst.: 0.1440 g CO_2 , 0.0839 g H_2O . — 0.1922 g Sbst. verloren bei 115° 0.0330 g H_2O .

$\text{Dy}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Dy_2O_3 45.31, C 17.49, H 4.16, H_2O 17.50.
Gef. » 45.42, » 17.72, » 4.23, » 17.16.

Dysprosium-oxalat, $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Dysprosiumoxalates wird eine Lösung von 4 g Dysprosiumnitrat in 50 ccm Wasser in 100 ccm konzentrierte Oxalsäurelösung gegossen. Das Dysprosiumoxalat fällt zunächst als klebriger Niederschlag aus. Derselbe wird jedoch beim längeren Verweilen in der Fällungsflüssigkeit fein krystallinisch und besteht dann aus mikroskopisch kleinen Prismen.

In normaler Schwefelsäure lösen sich bei 20° 0.1893 g des wasserfreien Salzes pro 100 ccm Lösungsmittel auf. Das Dysprosiumoxalat stellt sich somit in der von B. Brauner¹⁾ ermittelten Löslichkeitsreihe für die seltenen Erdoxalate in normaler Schwefelsäure zwischen das Yttrium- und das Lanthanoxalat. In Wasser ist das Dysprosiumoxalat nahezu unlöslich.

0.2219 g Sbst.: 0.1072 g Dy_2O_3 . — 0.1303 g Sbst.: 10.1 ccm KMnO_4 -Lösung, 1 ccm KMnO_4 -Lösung = 0.004425 g C_2O_4 .

$\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. Dy_2O_3 48.49, C_2O_4 34.32.
Gef. » 48.31, » 34.31.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen in normaler Schwefelsäure bei 20° verbrauchten 9.572 ccm Lösung 18.5 ccm $\frac{1}{100}$ - KMnO_4 . Dabei sind in 100 ccm $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 bei 20° 0.1893 g $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ gelöst.

Dysprosium-kalium-oxalat, $[\text{Dy}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Läßt man zu 100 ccm konzentrierter Kaliumoxalatlösung unter kräftigem Rühren eine Lösung von 4 g Dysprosiumnitrat in 20 ccm Wasser tropfenweise zufließen, so fällt sofort das Dysprosiumkaliumoxalat in Form eines

¹⁾ B. Brauner, Soc. 73, 951 [1898].

gelatinösen Niederschlages aus, der nach kurzer Zeit feinkrystallinisch wird. Das Salz wird abgesaugt, öfters mit kaltem Wasser gewaschen und nachher an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.2 g.

Das Dysprosiumkaliumoxalat ist ein weißes, feinkrystallinisches Pulver. In Wasser ist es schwer löslich, in verdünnten Säuren löst es sich dagegen leicht auf.

0.5004 g Subst.: 0.2171 g Dy_2O_3 . — 0.2917 g Subst.: 27.1 ccm $KMnO_4$ -Lösung, 1 ccm $KMnO_4$ -Lösung = 0.043703 g C_2O_4 . — 0.6583 g Subst.: 0.1382 g K_2SO_4 . — 0.3082 g Subst. verloren bei 180° 0.0371 g H_2O .

$[Dy(C_2O_4)_2]K + 3H_2O$. Ber. Dy_2O_3 43.21, C_2O_4 40.77, K 9.05, H_2O 12.52.
Gef. » 43.37, » 40.60, » 9.42, » 12.03.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1911.

173. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

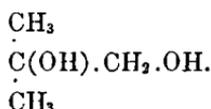
[XIX. Mitteilung.]

(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

In unserer 16. Mitteilung¹⁾ behandelten wir einige Versuche, die sich auf die zwischen Aceton und Methyl- und Äthylalkohol statt habende Einwirkung bezogen. Diese Versuche waren indessen damals noch nicht ganz abgeschlossen. Eine Ergänzung dieser sozusagen vorläufigen Mitteilungen stellen nun die heute hier mitgeteilten Beobachtungen dar.

Aceton und Methylalkohol.

Diese beiden Körper geben unter dem Einfluß des Lichtes hauptsächlich ein Additionsprodukt, das von Levoli entdeckte Isobutylen glykol,



Gleichzeitig bilden sich aber noch andere Verbindungen, die wir im vergangenen Jahre nicht beschrieben haben. Um uns von dem ganzen Reaktionsvorgang Rechenschaft zu geben, haben wir nun den Versuch nochmals wiederholt, zum Teil auch unter Aufarbeitung der früheren Rückstände.

¹⁾ B. 43, 945 [1910].