

Über die Halogenide des Europiums

Von

Gustav Jantsch, H. Alber und H. Grubitsch

Aus dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In der Reihe der seltenen Erdelemente nimmt bekanntlich das Europium eine gewisse Sonderstellung ein. Die für diese Elementengruppe charakteristische, allmähliche Veränderung der Eigenschaften der korrespondierenden Verbindungen erfährt beim Europium eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Störung, welche schon frühzeitig Veranlassung zur Einteilung der Erden in die Ceriterdengruppe einerseits und in die Ytterterdengruppe andererseits gegeben hat und heute mit einer Änderung des Elektronenaufbaues in der Reihe der Lanthaniden erklärt wird¹. Neben den Kontraktionsverhältnissen und dem magnetischen Verhalten sowie den Veränderungen in den Löslichkeiten der Salze ist es, wie wir sehen werden, die große Beständigkeit der Verbindungen der zweiwertigen Stufe, besonders der (II) Halogenide, welche die Sonderstellung dieses Elementes in der Familie der seltenen Erden bedingen.

Allerdings waren bis vor kurzem, infolge der großen Seltenheit dieses Elementes, unsere Kenntnisse über die Chemie desselben noch recht dürftig. Erst in letzter Zeit sind von P. B. Sarkar² eine größere Anzahl von Europiumverbindungen, die derselbe aus wässrigen Lösungen erhalten hatte, beschrieben worden. Durch freundliche Überlassung von ca. 1 g Europiumoxyd, das nur noch Spuren von Samariumoxyd enthält, hat es uns der Altmeister auf dem Gebiete der seltenen Erden Karl Freiherr Auer v. Welsbach ermöglicht, unsere Untersuchungen über die Halogenide der seltenen Erden, über welche wir an anderer Stelle berichten werden, auch auf das Europium auszudehnen, und wir möchten uns gestatten, auch hier Herrn Baron Auer v. Welsbach unseren ergebensten Dank für dieses große Entgegenkommen auszusprechen.

Das wasserfreie Chlorid EuCl_3 , welches bereits von F. Bourion³ durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Chlor auf das Oxyd bzw. auf das wasserhaltige Salz⁴ erhalten

¹ G. v. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaus, 1927, S. 23, 37, 44.

² P. B. Sarkar, Bull. soc. chim. (4), 41, 1927, S. 185.

³ F. Bourion, Ann. chim. phys. (8), 20, 1910, S. 547.

⁴ G. Urbain und F. Bourion, Compt. rend. 153, 1911, S. 1153.

wurde, haben wir nach einer anderen Methode, nämlich durch fünfständiges, ganz allmählich ansteigendes Erhitzen bis auf 320° des über Phosphorpentoxyd getrockneten wasserhaltigen Chlorides im Chlorwasserstoffstrome dargestellt. Die Entfernung des anhaftenden Chlorwasserstoffes nach der Entwässerung erfolgte durch Ausspülen mit reinem Stickstoff, welchen wir von den letzten Spuren Sauerstoff in Anlehnung an die Methode von H. Kautzky und H. Thiele⁵ durch Waschen mit einer Hydrosulfidlösung befreit hatten. Wie bei der Darstellung der anderen wasserfreien Halogenide der seltenen Erden ist auch hier die Entfernung, selbst der geringsten Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff aus den Gasen, welche oberhalb 100° mit den Salzen in Berührung kommen, eine Vorbedingung für die Gewinnung der reinen Salze. Je weniger basisch die Erde ist, um so schärfer muß diese Bedingung eingehalten werden, weil sonst stets basische Salze entstehen. Eine Entwässerung der Chloride unter vermindertem Drucke, wie dieselbe von J. K. Kleinheksel und H. C. Kremers⁶ beschrieben wurde, halten wir dagegen nicht für notwendig.

Das Europiumchlorid besaß eine ganz schwach gelblich grüne Farbe und löste sich in Wasser vollkommen klar auf.

0.0792 g Substanz gaben 0.1320 g AgCl und 0.0539 g Eu₂O₃.

Ber. für EuCl₃: Eu 58.83, Cl 41.17 %.

Gef.: 58.77, 41.23 %.

Eu: Cl = 1:3.007.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes nahmen wir die Entwässerung in einem „Kammrohre“⁷ vor, bei welchem an das Darstellungsgefäß aus Jenaer Supremaxglas dünne Röhrchen angeschmolzen waren, in welche das wasserfreie Chlorid in einer Stickstoffatmosphäre eingefüllt und eingeschmolzen werden konnte, ohne daß das Salz mit der Außenluft in Berührung kam. Das Erhitzen auf die Schmelztemperatur geschah in einem etwas modifizierten Kreuzröhrenofen⁸. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Thermolemente aus Platin-Platin-Rhodium nach der Kompensationsmethode. Als Mittelwert von mehreren Messungen bei zwei unabhängig voneinander dargestellten Präparaten können wir 623° ± 1° für den Schmelzpunkt des EuCl₃ angeben. Die Farbe der Schmelze ist rotbraun und geht beim Erkalten über Gelb nach Hellgraugrün über.

Betrachten wir die Reihe der Schmelzpunkte der wasserfreien Chloride der seltenen Erden, wie sie sich nach den neuesten Messungen darstellt:

⁵ H. Kautzky und H. Thiele, Z. anorg. Chem. 152, 1926, S. 342.

⁶ J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers, Am. Chem. J. 50, 1928, S. 959.

⁷ Dissertation H. Grubitsch, Technische Hochschule Graz, 1929.

⁸ W. Klemm und J. Rockstroh, Z. anorg. Chem. 152, 1926, S. 249.

W. Biltz und A. Voigt⁹ J. H. Kleinheksel und
H. C. Kremers¹⁰

LaCl ₃	860°	872°	
CeCl ₃	—	822°	
PrCl ₃	785°	823°	
NdCl ₃	775°	761°	
SmCl ₃	677° ¹¹	682°	
EuCl ₃	—	—	623°
GdCl ₃	628° ¹²	—	
TbCl ₃	588° ¹²	—	
DyCl ₃	680° ¹²	655°	
HoCl ₃	—	696°	
TuCl ₃	—	866°	
YbCl ₃	880° ¹²	—	

so zeigt es sich, daß der Schmelzpunkt des EuCl₃ nahe demjenigen des GdCl₃ liegt, von welchem letzterem allerdings nur ältere Messungen vorliegen und welchen wir in nächster Zeit neu zu bestimmen in Aussicht genommen haben. Es zeigt sich ferner, daß das TbCl₃ am tiefsten schmilzt, während die Schmelztemperaturen von HoCl₃, TuCl₃ und YbCl₃ wieder ansteigen.

Wie bereits G. Urbain und F. Bourion¹³ gezeigt haben, läßt sich das Europiumchlorid im Wasserstoffströme leicht zum Chlorür EuCl₂ reduzieren, dessen wässrige Lösung gegenüber derjenigen des zweiten bisher bekannten Chlorürs der seltenen Erden, des Samarium-(II)-Chlorids, eine bemerkenswerte Beständigkeit besitzt. Unsere Versuche haben die Angaben der französischen Forscher vollkommen bestätigt. Wir nahmen die Reduktion im Anschlusse an die Entwässerung des Chlorides vor, ohne daß dasselbe mit der Außenluft in Berührung kam, und benötigten für 1.3 g EuCl₃ 6 Stunden, während welcher Zeit die Temperatur allmählich auf 520° gesteigert wurde. Da unser Material, wie bereits betont, Spuren von Samarium enthielt, verriet sich dessen Anwesenheit durch eine schwache rotbraune Färbung, die bei 350° in Erscheinung trat und auch nach dem Erkalten des Chlorürs anhielt. Diese Färbung ist somit ein scharfes Kennzeichen für die Gegenwart von Samarium in einer farblosen Erde¹⁴.

0.3175 g Substanz gaben 0.4136 g AgCl und 0.2489 g Eu₂O₃

Ber. für EuCl₂: Eu 68.19, Cl 31.81 %.

Gef.: 67.70, 32.22 %.

Eu:Cl = 1:2.040.

⁹ W. Biltz und A. Voigt, Z. anorg. Chem. 133, 1924, 287.

¹⁰ J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers, l. c.

¹¹ W. Klemm und J. Bockstroh, Z. anorg. Chem. 176, 1928, S. 196.

¹² F. Bourion, Ann. chim. phys. (8), 20, 1910, S. 547; (8), 27, 1910, S. 49.

¹³ G. Urbain und F. Bourion, l. c.

¹⁴ G. Jantsch, H. Rüping und W. Kunze, Z. anorg. Chem. 161, 1927, S. 215.

Das Salz löst sich in Wasser mit einer geringen Trübung, was auf die Anwesenheit von Spuren von Oxychlorid schließen läßt, auch lassen die Analysenwerte erkennen, daß die Reduktion zur zweiwertigen Stufe nicht vollständig erfolgt ist. Leider kann man hier, im Gegensatz zu den Samarium(II)-halogeniden, wegen der viel größeren Beständigkeit der Lösung den Reduktionswert nicht aus der Wasserstoffentwicklung¹⁵ beim Ansäuern bestimmen. Wir versuchten daher, nachdem wir im Gegensatze zu G. Urbain und F. Bourion¹⁶ festgestellt hatten, daß Jodlösung verbraucht wird, die Lösung des Chlorürs in der Weise zu titrieren, daß wir Jodlösung vorlegten und nach einiger Zeit den Überschuß des Jods mit Thiosulfat zurücktitrierten. Leider führt aber die Einwirkung des Jods zu einem Gleichgewicht, und es ist uns bisher noch nicht gelungen, die für die vollständige Oxydation des Chlorürs günstigen Bedingungen aufzufinden. Die Anwendung anderer Oxydationsmittel verbietet sich deshalb, weil die Eliminierung derselben bzw. die Entfernung der zur Rücktitration benötigten Stoffe aus dem kostbaren Material auf erhebliche Schwierigkeiten stößt.

Europium(II)jodid. Als wir wasserhaltiges Europiumjodid als solches oder im Gemisch mit Ammoniumjodid im Jodwasserstoffstrom in das Europiumjodid EuJ_2 überführen wollten, erhielten wir stets Reduktionsprodukte, in welchen nahezu reines Jodür vorlag, und dasselbe war der Fall bei den Versuchen, vom Chlorid EuCl_2 durch Überleiten von Jodwasserstoff zu dem Jodid zu gelangen. Während diese Methoden bei den anderen von uns bereits dargestellten Jodiden der seltenen Erden zum Ziele führen und wir auch im Gegensatze zu den Angaben von F. Ephraim und Priyadarajan Rây¹⁷ leicht das Samariumjodid erhielten, reduziert Jodwasserstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum Europiumjodür.

Diese außerordentlich leichte Überführung der Europium(III)halogenide in die zweiwertige Stufe zeigt besonders deutlich die Sonderstellung, welche das Europium unter den seltenen Erden einnimmt. Auch beim Samarium läßt sich, wie wir beobachten konnten, das Jodid leichter reduzieren wie das Chlorid, jedoch nur im Wasserstoffstrom oberhalb 300° , und gegenüber Jodwasserstoff-Wasserstoffgemischen ist Samarium(III)jodid bis 550° beständig.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, welchen wir uns durch Überleiten von Joddämpfen und Wasserstoff über Platinquarz herstellten und welchen wir mit Kalziumjodid peinlichst trockneten, auf ein Gemisch von wasserhaltigem Jodid und Ammonjodid, bzw. auf wasserhaltiges Jodid allein erhielten

¹⁵ G. Jantsch, H. Rüping und W. Kunze, l. c. S. 214.

¹⁶ G. Urbain und F. Bourion, l. c.

¹⁷ F. Ephraim und Priyadarajan Rây, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1648.

wir Salze, welche mindestens 95% an EuJ_2 enthielten. Bei der Entwässerung des Jodid-Ammonjodidgemisches steigerten wir wegen des notwendigen Absublimierens des NH_4J die Temperatur bis auf 550° , bei der Entwässerung des Jodids dagegen hielten wir bei 350° . Das Jodür ist ungeschmolzen bräunlichgrün, in der Schmelze tief olivfarben, fast schwarz und nach dem Abkühlen olivgrün gefärbt. Gegenüber den geringsten Spuren von Feuchtigkeit ist es bereits bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber in der Hitze, außerordentlich empfindlich. Man beobachtet daher beim Auflösen des Salzes in Wasser stets eine geringe Trübung, welche von Spuren von basischen Salzen herührt.

Besonders charakteristisch verläuft die Einwirkung von Jodwasserstoff-Wasserstoff auf das Chlorid, welche wir stets im Anschlusse an die Entwässerung des letzteren vorgenommen haben, um die Einwirkung von Feuchtigkeit auszuschalten. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt sich nach etwa 20 Minuten das Salz braun zu färben, die Farbe wird immer tiefer, und nach kurzer Zeit sind Ausscheidungen von Jod feststellbar. Bei 50° beginnt dasselbe abzusublimieren und beim Erhitzen auf 110° bis 120° sind dann nach einiger Zeit keine Joddämpfe mehr bemerkbar. Läßt man jetzt erkalten und weiter das Gasmisch einwirken, so ist keine weitere Jodausscheidung zu beobachten. Dieses Verhalten zeigt, daß Chlorid bereits bei gewöhnlicher Temperatur von dem Jodwasserstoff reduziert wird. Wir haben diese Reduktionsprodukte analysiert und in ihnen potentiometrisch mit Silbernitrat den Gehalt an Chlor und Jod festgestellt¹⁸. Wir erhielten unter anderen folgende Analysenwerte: 21·62% Jod, 23·53% Chlor und 55·33% Eu. Es war somit bereits ein großer Teil des Chlorids in das Jodür übergegangen. Die Lösung hatte stark reduzierende Eigenschaften. Der Reduktionsgrad ließ sich allerdings, da wir noch nicht über eine geeignete Methode verfügen, nicht feststellen.

Wir haben dann noch Versuche über die Reduktion von Europiumchlorid im Jodwasserstoff-Wasserstoffstrome bis zu 450° vorgenommen. Eine weitere Steigerung der Temperatur verbietet sich, weil die Salze oberhalb 450° zu sintern und zu schmelzen beginnen und dabei Chlorid bzw. Chlorürteilchen eingeschlossen werden. Die Versuchsdauer betrug bis zu 16 Stunden. Wir erhielten dabei bräunlichgrün gefärbte Salze, welche sich in Wasser nahezu vollkommen klar auflösten, z. B. fanden wir bei einem Reduktionsprodukte folgende Analysenwerte:

0·7996 g Substanz erforderten potentiometrisch I. $38\cdot77\text{ cm}^3$ $n/10$ AgNO_3 -Lösung für Jodid und II. $2\cdot33\text{ cm}^3$ $n/10$ AgNO_3 -Lösung für Chlorid. Im Filtrate fanden wir $0\cdot3452\text{ g}$ Eu_2O_3 .

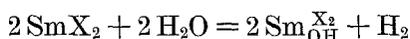
¹⁸ Herr Dr. Ing. Ra s i n - S t r e d e n war so freundlich, bei Gemischen von Lanthanchlorid und Lanthanjodid festzustellen, daß sich auf potentiometrischem Wege in ihnen der Chloridgehalt noch bis zu 0·5% herab mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt.

Ber. für EuJ_2 : Eu 37·45, J 62·55 %.

Gef.: 37·28 Eu, 61·54 J und 1·03 % Cl.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 96·77% EuJ_2 und 3·23% EuCl_2 .

Die Lösungen des Europiumjodürs sind farblos und recht beständig. In der Kälte tritt nach längerer Zeit Ausscheidung von Oxyjodid ein. Eine Gasentwicklung ist dabei in nur sehr geringem Maße zu beobachten. Dadurch unterscheiden sich diese Lösungen typisch von den rotbraun gefärbten Lösungen der Samarium(II)halogenide, welche sofort unter Wasserstoffentwicklung, gemäß der Gleichung



basische Salze der dreiwertigen Stufe ausscheiden.

Selbst beim Erhitzen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen am Wasserbade tritt die Oxydation nur allmählich ein, wie durch die Reduktion von Silbernitrat festgestellt werden konnte.

Hiezu im Einklange nimmt die elektrolytische Leitfähigkeit der Europiumjodürlösung mit der Zeit nur langsam ab. So veränderte sich die Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung von $v = 24\cdot528$ L. bei 25° von $\Lambda = 106\cdot87$ nach $8\frac{1}{2}$ Stunden auf $\Lambda = 99\cdot19$. Die Äquivalentleitfähigkeit der Europiumjodürlösung liegt somit in der Größenordnung derjenigen der Erdalkalihalogenide. Auch besitzen Europiumchlorür und Jodür, wie dies zu erwarten war¹⁹, vollständig den Charakter der Halogenide der Erdalkalielemente. Durch Fällung der Lösung mit Natriumsulfat erhält man das schwer lösliche, weiße, feinkristallinische Sulfat, welches von verdünnten Säuren nur langsam gelöst wird. Auch mit Chromaten und Phosphaten lassen sich Fällungen herstellen. Die Chromatfällung ist besonders bemerkenswert. Sie ist recht beständig, und erst durch Zusatz von Säure tritt Reduktion des Chromates ein.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen fortzusetzen und haben bereits die Reduktionsversuche auch auf die Halogenide der anderen seltenen Erden, insbesondere auf jene des Ytterbiums, ausgedehnt.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Wasserfreies Europiumchlorid EuCl_3 wurde durch Entwässerung des wasserhaltigen Salzes im Chlorwasserstoffstrome dargestellt und sein Schmelzpunkt bei $623^\circ \pm 1^\circ$ gemessen.

¹⁹ Siehe auch V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, 1927, S. 8. Der Auffassung, daß die zweiwertigen Formen der seltenen Erden auch den Verbindungen des Bleies ähnlich sind, können wir nicht zustimmen, da sowohl Samarium(II)jodid wie auch Europium(II)jodid in Wasser leicht löslich sind.

2. Bei der Reduktion des Chlorides zum Chlorür konnten die Versuche von G. Urbain und F. Bourion bestätigt werden. Europiumchlorür läßt sich jedoch, entgegen den Angaben dieser Autoren, mit Jodlösung oxydieren.

3. Das Europiumjodid EuJ_3 konnte nicht erhalten werden, denn bei der Einwirkung von Jodwasserstoff-Wasserstoff auf wasserhaltiges Jodid bzw. auf Chlorid tritt Reduktion ein, und es entsteht das Jodür EuJ_2 , dessen Lösungen besonders beständig sind und ganz das Verhalten von Lösungen der Erdalkalihalogenuide zeigen. Die Sonderstellung, welche dem Europium in der Gruppe der seltenen Erden zukommt, findet dadurch eine neue Stütze.
