

Zur Kenntnis der höherwertigen Verbindungen bei den seltenen Erden

I. Über das Lanthanoxyd

Von

GUSTAV JANTSCH und ERNST WIESENBERGER

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische
Chemie an der Technischen Hochschule Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1932)

Auf dem Gebiete der seltenen Erden haben in der letzten Zeit besonders jene Untersuchungen ein erhöhtes Interesse beansprucht, die sich mit dem Auftreten anderer Wertigkeitsstufen als der normalen Dreiwertigkeit bei den einzelnen Gliedern der Lanthanidenreihe beschäftigen, weil denselben für die Systematik dieser Elementengruppe eine grundlegende Bedeutung zukommt. Während die Frage nach der Bildung von Verbindungen mit zweiwertigem Erdelement ziemlich geklärt erscheint und die Eigenschaften der betreffenden Salze eingehend studiert wurden, bedürfen unsere Kenntnisse über das Auftreten höherer Valenzahlen einer weiteren Vertiefung.

Neben den gut untersuchten Cer(IV)verbindungen kennt man bisher nur vom Praseodym und vom Terbium höhere Oxyde. Es ist aber nicht gelungen, Salze herzustellen, die sich von den letzteren herleiten, weil sich diese Oxyde bei der Einwirkung von Säuren unter Bildung von (III) Salzen zersetzen.

Den Sulfiden der allgemeinen Formel MeS_2 muß nach den Untersuchungen von W. KLEMM, K. MEISEL und H. A. von VOGEL¹ die Formulierung $Me_2S_3 \cdot S$ zugesprochen werden. Sie sind als Polysulfide aufzufassen.

Da wir uns hier nur mit den Oxyden beschäftigen wollen, fallen die Einwirkungsprodukte von Wasserstoffsperoxyd oder anderen Peroxyden auf die Lösungen der seltenen Erdsalze bei Gegenwart von Alkalien aus dem Rahmen unserer Betrachtungen heraus. Dieselben enthalten keine höheren Wertigkeitsstufen; sie

¹ W. KLEMM, K. MEISEL und H. A. VON VOGEL, Z. anorg. Chem. 190, 1930, S. 133.

sind vielmehr als Anlagerungsprodukte von Wasserstoffsperoxyd an die Hydroxyde bzw. an die basischen Salze aufzufassen.

Mit den höheren, dunkel gefärbten Oxyden des Praseodyms hat man sich in den letzten Jahren mehrfach beschäftigt². Das Oxyd PrO_2 , das nur unter bestimmten Bedingungen in reiner Form erhalten werden kann, leitet sich, wie besonders aus den magnetischen Messungen³ und der Gleichheit des Gitteraufbaues⁴ von PrO_2 mit CeO_2 hervorgeht, vom vierwertigen Praseodym ab. Beim Glühen der Praseodymsalze flüchtiger Säuren an der Luft erhält man ein Oxyd, dessen Zusammensetzung weitgehend von den Erhitzungsbedingungen unabhängig ist und welchem annähernd die Formel Pr_6O_{11} zukommt. Dasselbe scheint eine salzartige Verbindung von Pr_2O_3 mit PrO_2 zu sein. Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei dem wegen seiner schweren Zugänglichkeit noch wenig untersuchten Terbium. Neben Tb_2O_3 scheinen die Oxyde Tb_4O_7 bzw. Tb_6O_{11} und TbO_2 zu bestehen⁵.

Auch bei den anderen seltenen Erdelementen wurde nach dem Auftreten höherer Oxyde gefahndet. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen sind teilweise recht widersprechend⁶; immerhin konnte aber aus denselben geschlossen werden, daß die Existenz derartiger Oxyde eine recht zweifelhafte ist.

Vor einiger Zeit haben jedoch J. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST⁷ bei ihren Untersuchungen über quantitative Bestimmungen

² W. PRANDTL und K. HUTTNER, *Z. anorg. und allg. Chem.* **149**, 1925, S. 235; P. H. BRINTON und H. A. PAGEL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1923, S. 1460; H. A. PAGEL und P. H. BRINTON, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1929, S. 42.

³ W. KLEMM, *Z. anorg. Chem.* **44**, 1931, S. 254.

⁴ V. GOLDSCHMIDT, *Osloer Akad. Ber.* 1926, Nr. 2, S. 38.

⁵ G. URBAIN, *Ann. chim. phys.* (8) **18**, 1909, S. 277; V. GOLDSCHMIDT, *Osloer Akad. Ber.* 1926, Nr. 2, S. 38; C. JAMES und D. W. BISSELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36**, 1914, S. 2065; A. J. GRANT und C. JAMES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **37**, 1915, S. 2652.

⁶ R. HERMANN, *J. prakt. Chem.* **82**, 1861, S. 385; H. ZSCHIESCHE, *J. prakt. Chem.* **107**, 1869, S. 65; B. BRAUNER, *Proc. Chem. Soc.* **191**, 1897/98, S. 71, und **17**, 1901, S. 66, *Z. anorg. Chem.* **32**, 1902, S. 1; A. WÄGNER, *Z. anorg. Chem.* **42**, 1904, S. 118; R. MARC, *Ber. D. ch. G.* **35**, 1902, S. 2370; P. T. CLEVE, *Bull. soc. chim.* (2) **39**, 1883, S. 151; F. R. M. HITCHCOCK, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 1895, S. 525; L. A. SARVER und P. H. BRINTON, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1927, S. 943; H. A. PAGEL und P. H. BRINTON, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1929, S. 42; R. J. MEYER und KOSS, *Ber. D. ch. G.* **35**, 1902, S. 3740; R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **41**, 1904, S. 94.

⁷ J. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1931, S. 1230.

von Lanthan Beobachtungen gemacht, die mit den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten des Lanthanoxyds nicht in Einklang zu bringen sind. Bei andauerndem Erhitzen von La_2O_3 im elektrisch geheizten Muffelofen bei Luftzutritt auf Weißglut beobachteten sie ein Ansteigen des Gewichtes des Oxyds. Die Zunahmen betragen bei fünf verschiedenen Oxyden bis zu 10·8%. Bei anderen Versuchen, wo verschiedene Oxyde, hergestellt aus dem Hydroxyd, dem Oxalat bzw. dem Nitrat zur Anwendung kamen, waren die Gewichtserhöhungen 18·5 bis 19·7%. Dieselben entsprechen annähernd der Bildung von La_2O_5 bzw. La_2O_7 . Es gelang diesen Autoren jedoch nicht, jene Bedingungen, insbesondere die erforderlichen Temperaturen festzulegen, bei denen die Reproduzierbarkeit dieser Versuchsergebnisse stets gewährleistet war.

Bei anderen Versuchen, bei welchen die Temperaturen gemessen wurden, konnten dieselben eine Gewichtszunahme des La_2O_3 von 5·65% feststellen. Diese Zunahme sank bei weiterem Erhitzen auf 2% herab. Als das Oxyd längere Zeit im Verbrennungsofen im Sauerstoff- bzw. Luftstrom bei Temperaturen zwischen 800 und 1200° erhitzt wurde, ließ sich nur eine geringe Zunahme seines Gewichtes beobachten. Dasselbe war der Fall, als demselben in Anlehnung an die Versuche von R. MARC⁸ geringe Mengen Ceroxyd bzw. Platin beigemischt wurden. Trotz dieser zum Teil recht widersprechenden Beobachtungen glauben J. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST, die Bildung der Oxyde La_2O_5 bzw. La_2O_7 beim lang dauernden Erhitzen von La_2O_3 auf Weißglut im elektrischen Ofen festgestellt zu haben.

In dem von W. KLEMM⁹ aufgestellten „periodischen System der dreiwertigen Ionen der seltenen Erdelemente“ kommt das Auftreten von Verbindungen mit niederen Valenzzahlen beim Samarium, Europium und Ytterbium richtig zum Ausdruck. Die Existenz und das Verhalten höherer Wertigkeitsstufen bei einzelnen Gliedern der Reihe sind jedoch nicht in der gleichen Weise berücksichtigt. Den Verbindungen des vierwertigen Cers können keine analogen des vierwertigen Terbioms an die Seite gestellt werden, weil die höheren Terbiumboxyde sich wie jene des Praseodyms verhalten und von ihnen keine Salze darstellbar sind. Das Dysprosiumoxyd verhält sich analog wie das Gadolinium- bzw.

⁸ R. MARC, l. c.

⁹ W. KLEMM, Z. anorg. Chem. 184, 1929, S. 345; 187, 1930, S. 29.

das Holmiumoxyd. Es nimmt nicht wie das Pr_2O_3 beim Glühen an der Luft Sauerstoff unter Bildung eines höheren Oxyds auf. Lanthanoxyd, Gadoliniumoxyd und Cassiopeiumoxyd müssen sich nach W. KLEMM gleichartig verhalten. Denselben kommt die allgemeine Formel Me_2O_3 zu. Wenn nun die von J. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST angegebenen höheren Lanthanoxyde tatsächlich existieren, so würde das neue Schwierigkeiten für eine Systematik der seltenen Erden bedeuten, denn es müßte dann erwartet werden, daß auch das Gadolinium und das Cassiopeium derartige höhere Oxyde zu bilden vermögen. Die bisherigen Erfahrungen geben dafür aber keine Anhaltspunkte.

Um eine Klärung dieser unübersichtlichen Lage herbeizuführen, haben wir eine Untersuchungsreihe über die höherwertigen Verbindungen der seltenen Erdelemente begonnen und berichten nun über die Ergebnisse unserer Versuche mit Lanthanoxyd. Wir haben uns bei denselben bemüht, die von J. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST gewählten Versuchsbedingungen möglichst zu berücksichtigen. Es ist uns jedoch nicht gelungen, beim lang andauernden Erhitzen des Oxyds auf hohe Temperaturen jene Gewichtszunahmen desselben festzustellen, von welchen die Autoren berichten. Auch konnten wir keine Beobachtungen machen, welche für die Bildung der Oxyde La_2O_5 und La_2O_7 sprechen würden.

Als Versuchsmaterial verwendeten wir zunächst ein von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft in Berlin uns freundlichst zur Verfügung gestelltes Lanthanammnitrat. Das Absorptionsspektrum der in 10 cm Schichtdicke beobachteten 20%igen Lösung zeigte keinerlei Absorptionsbanden. Das Oxyd, welches wir sowohl durch Ammoniakfällung über das Hydroxyd als auch über das Oxalat durch Glühen bei 800° herstellten, wies einen geringen gelblichen Stich auf. Wir bezeichnen dieses Oxyd im folgenden als La_2O_3 I. Die Nitratlösung gab mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd eine vollkommen weiße Fällung.

Das Salz war somit cerfrei, enthielt aber geringe Mengen von Praseodym. Da R. MARC¹⁰ die Bildung höherer Oxyde auf einen Gehalt des Lanthanoxyds an fremden Erden zurückführt, haben wir unser Material in Form der Ammondoppelnitrate einer Fraktionierung in neutraler Lösung unterworfen, um die letzten Spuren des Praseodyms zu entfernen. Das aus der Kopffraktion

¹⁰ R. MARC, l. c.

der 53. Reihe gewonnene La_2O_3 zeigte bei andauerndem Glühen keine Verfärbung mehr, was nach unseren Erfahrungen als bestes Zeichen seiner Reinheit anzusehen ist, weil die geringsten Spuren des dem Lanthan hartnäckig anhaftenden Praseodyms das La_2O_3 bereits verfärben. Wir bezeichnen das so gereinigte Oxyd im folgenden mit La_2O_3 II.

Die Versuche zur Feststellung der Bildung höherer Oxyde des Lanthans haben wir wie folgt ausgeführt:

In der ersten Versuchsreihe erhitzen wir das zum konstanten Gewichte geglühte Oxyd im Heraeuschen, elektrisch geheizten Tiegelofen unter Einleiten eines langsamen Stromes gereinigter und trockener Luft lange Zeiten auf 1100 bzw. 1200° und bestimmten die Gewichtsveränderung. Die Glühtemperaturen maßen wir mittels eines Thermoelementes aus Platin — Platin-Rhodium. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Versuch Nr.	Oxyd Nr.	Glüh-temperatur	Versuchs-zeit in Stunden	angewandt g La_2O_3	Gewichts-veränderung des La_2O_3 in g	Gewichts-veränderung des La_2O_3 in %
1	La_2O_3 I	1200°	22	1·0170	+ 0·0023	+ 0·22
2	La_2O_3 I	1200°	12	1·2899	+ 0·0017	+ 0·13
3	La_2O_3 II	1200°	9½	0·3876	0·0000	0·00
4	La_2O_3 II	1200°	12	0·5082	+ 0·0008	+ 0·15
5	La_2O_3 II	1100°	10	0·5409	+ 0·0002	+ 0·04
6	La_2O_3 II	1100°	10	0·4865	+ 0·0003	+ 0·06

Nach dem Glühen zeigten alle Oxyde, auch jene, welche von dem gereinigten Lanthanmaterial stammten, eine gelbliche Färbung. Dieselbe ist, wie wir auf mikroanalytischem Wege feststellen konnten, durch die Gegenwart geringer Mengen von zerstäubtem Platin des Tiegels bedingt. Nach der Entfernung dieses Platins zeigten die aus La_2O_3 II gewonnenen Oxyde wieder reinweiße Farbe. Diese Versuchsreihe läßt keine Gewichtsveränderungen erkennen, welche für das Auftreten höherer Oxyde sprechen würden.

Bei den Versuchen der nächsten Reihe erhitzen wir die Oxyde im Sauerstoff- bzw. im Luftstrome, der sowohl trocken als auch feucht zur Anwendung kam. Als Gefäßmaterial verwandten wir Platin als auch Porzellan und eine aluminiumoxydreiche

Masse der Meißner Manufaktur, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die letzteren mit den Oxyden bei den in Betracht kommenden Temperaturen nicht reagieren. Die Schiffchen befanden sich in einem unglasierten Rohre aus Berliner K-Masse, das in einem Ofen mit Silitstäben erhitzt wurde. Zur Temperaturmessung wurde die Lötstelle eines Thermoelementes aus Platin — Platin-Rhodium im Rohre über die Mitte des Schiffchens gebracht. Die Reinigung der zugeführten Gase war die übliche. Um ein Ankleben der Platinschiffchen an die Wandungen des Porzellanrohres zu verhindern, stellten wir dasselbe in ein Schutzschiffchen aus Zirkonmasse.

Über die Versuchsergebnisse orientiert die folgende Tabelle:

Versuch Nr.	Oxyd Nr.	Schiffchenmaterial	Angewandtes Gas	Temperatur	Versuchszeit in Stunden	Angewandt La_2O_3 in g	Gewichtsveränderung La_2O_3 in g	Gewichtsveränderung des La_2O_3 in %
7	La_2O_3 I	Platin	Sauerstoff trocken	1000°	10	0·5682	+ 0·0013	+ 0·23
8	La_2O_3 I	Platin	Sauerstoff trocken	1100°	10	0·4700	+ 0·0003	+ 0·06
9	La_2O_3 I	Porzellan	Sauerstoff trocken	1000°	10	0·4693	+ 0·0002	+ 0·04
10	La_2O_3 I	Porzellan	Sauerstoff trocken	1000°	12	0·4431	+ 0·0001	+ 0·02
11	La_2O_3 I	Platin	Sauerstoff trocken	1200°	10	0·3695	— 0·0015	— 0·4
12	La_2O_3 I	Platin	Sauerstoff trocken	1300°	18	0·5144	— 0·0035	— 0·7
13	La_2O_3 II	Platin	Luft trocken	1300°	9½	0·4334	— 0·0002	— 0·05
14	La_2O_3 II	Platin	Luft trocken	1300°	9½	0·3225	— 0·0001	— 0·03
15	La_2O_3 II	Platin	Luft trocken	1200°	9½	0·3802	— 0·0002	0·05
16	La_2O_3 II	Platin	Luft trocken	1200°	9½	0·3004	— 0·0001	— 0·03
17	La_2O_3 II	Platin	Luft trocken	1100°	9½	0·3335	0·0000	0·00
18	La_2O_3 II	Platin	Luft trocken	1300°	20	0·3277	— 0·0012	— 0·4
19	La_2O_3 II	Platin	Luft feucht	1300°	21	0·3430	— 0·0018	— 0·5
20	La_2O_3 II	Platin	Sauerstoff trocken	1100°	22	0·3713	+ 0·0004	+ 0·1
21	La_2O_3 II	Aluminiumoxydmasse	Sauerstoff trocken	1100°	22	0·3629	0·0000	0·00

Die Oxyde waren auch bei dieser Versuchsreihe nach dem Glühen, sofern Platin als Gefäßmaterial Anwendung fand, gelblich bis gelbbraun gefärbt. In allen anderen Fällen blieben die Oxyde weiß. Die Verfärbung muß wieder auf zerstäubtes Platin

zurückgeführt werden. Bei einigen Versuchen haben wir die Menge dieses Platins ermittelt und festgestellt, daß dieselbe mit der Gewichtsabnahme übereinstimmte, welche die Platinschiffchen nach dem Herauslösen des Lanthanoxyds aufwiesen. Daraus geht hervor, daß ein Mitführen zerstäubten Platins durch den Gasstrom nicht eingetreten war und daß die Gewichtsveränderungen, welche nach dem andauernden Erhitzen festgestellt wurden, nur das Lanthanoxyd betreffen. Die Veränderungen der Schiffchengewichte wurden überdies bei jedem Versuche festgestellt; dieselben erreichten niemals eine Größe, die für die Auswertung der Versuchsergebnisse von Einfluß sein könnte.

Schließlich haben wir mit dem Oxyd La_2O_3 II Versuche wiederholt, welche R. ELMQUIST¹¹ in ihrer Dissertation angibt. Dieselben bestehen darin, daß man das Oxyd im elektrisch geheizten Ofen im Platintiegel andauernd glüht und seine Gewichtsveränderung bei verschiedener Glühdauer ermittelt. Nach 36 Stunden Glühdauer wird dann das Oxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand verglüht. Dieses so erhaltene Oxyd wird nun wieder bei Rot- bzw. Weißglut durch 27 Stunden erhitzt und die Gewichtsveränderung bestimmt. Während R. ELMQUIST hierbei Gewichtsveränderungen des La_2O_3 bis zu 7.4 bzw. 12.03% beobachtet hat, betragen bei unseren Versuchen die maximalen Erhöhungen 0.5%, die wir überdies nur auf hinzugetretene Fehler glauben zurückführen zu sollen.

Unsere Versuche haben somit keinen Anhaltspunkt dafür erbracht, daß man durch andauerndes Erhitzen des Lanthanoxyds auf höhere Temperaturen zu höheren Oxyden dieses Elementes gelangen kann.

¹¹ R. ELMQUIST, Dissertation, University of Minnesota, 1930, S. 77.