

Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden x¹

Über die Schmelzpunkte, insbesondere der Bromide

Von

G. JANTSCH und K. WEIN

Aus dem Institute für allgemeine und anorg.-chem. Technologie und analytische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule in Graz-Leoben

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Bei unseren Arbeiten zur Charakterisierung der wasserfreien Halogenide der seltenen Erden, insbesondere über ihr Verhalten bei der Einwirkung von Wasserstoff auf dieselben und bei dem thermischen Abbau, haben wir uns in erster Linie mit den Chloriden und den Jodiden beschäftigt. Die Bromide, von welchen ein analoges Verhalten zu erwarten war, haben wir nur gelegentlich in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen.

In der Mitteilung VI² berichteten wir über die Schmelzpunkte sämtlicher Chloride und Jodide der Reihe mit Ausnahme der Salze des Terbiums und des Europium-3-Jodides.

EuJ_3 zerfällt, wie wir zeigen konnten³, bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodabscheidung in das Jodür. Reines Terbiummaterial stand uns leider nicht zur Verfügung. Auch von einzelnen Bromiden haben wir die Schmelzpunkte bereits bestimmt.

Wie bei Salzen mit Ionengittern zu erwarten war, schmelzen die Jodide des Lanthans, Cers und Praseodyms bei tieferen Temperaturen, als die entsprechenden Chloride. Dagegen liegt beim Neodymjodid und den Jodiden der folgenden Erden der Schmelzpunkt höher. Um diese merkwürdige Anomalie näher zu verfolgen, haben wir jetzt unsere bereits früher ausgeführten Schmelzpunkts-

¹ Abhandlung IX, G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933) 80.

² G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA u. H. GAWALOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 355.

³ G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Mh. Chem. **53** u. **54** (1929) 305.

bestimmungen durch jene der Bromide ergänzt. Insbesondere erschien es uns erforderlich, die noch nicht bekannten Schmelzpunkte der Bromide der ersten Glieder der Reihe zu bestimmen. Der von M. BARRE⁴ ermittelte Schmelzpunkt des CeBr_3 ist, wie wir uns überzeugen konnten, unrichtig. Da uns ein besonders reines Samariummaterial zugänglich war, haben wir den Schmelzpunkt des SmBr_3 nochmals bestimmt und die neue Messung in Übereinstimmung mit jener gefunden, die der eine von uns mit H. JAWUREK⁵ durchgeführt hat.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der wasserfreien Bromide des Lanthans, Cers, Praseodyms und Neodyms dienten die röntgenspektroskopisch auf ihre Reinheit geprüften Oxyde, die zunächst in die wasserhaltigen Salze $\text{MBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit reiner Bromwasserstoffsäure überführt wurden.

Lanthanbromid stellten wir durch Entwässern des Gemisches von $\text{LaBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Ammonbromid im Hochvakuum⁶ bei allmählichem Temperaturanstieg auf 360° her. Zur Darstellung der anderen Bromide wandten wir dagegen, um die bei der ersten Methode stets auftretenden Verluste durch Verstäuben des Salzes zu vermeiden, in Analogie zu den von uns bereits früher beschriebenen Entwässerungsmethoden⁷ das allmähliche Erhitzen der 6er-Hydrate in einem Strom von reinstem Bromwasserstoff auf 360° an. Letzteren erhielten wir aus den Elementen durch Vermittlung eines Platinkontaktes bzw. reiner aktiver Kohle. Dabei wurde der vollständigen Entfernung des Sauerstoffes aus dem Gase entsprechende Beachtung geschenkt. Auf einen Zusatz von Ammonbromid, wie dies bei der Entwässerung der Salze der schwächer basischen Erden erforderlich ist, konnte bei den stark basischen Anfangsgliedern der Reihe verzichtet werden. Die Bildung basischer Salze trat nur bei unrichtigem Arbeiten auf.

Von jeder Darstellung haben wir einen Teil der Salze der Analyse zugeführt und den anderen Teil auf die bereits beschriebene Weise in das Kammrohr⁸ aus durchsichtigem Quarz gebracht. In dem letzteren wurde nachentwässert und dann schmolz man die einzelnen Röhren, in welchen die Salze der Schmelzpunktsbestimmung im Kreuzröhrenofen⁹ zugeführt wurden, ab. Wir haben stets 3 Röhren mit den analysierten, reinen Salzen von mindestens zwei von einander unabhängigen Darstellungen der Messung unterworfen.

⁴ M. BARRE, Bull. Soc. chim. (4) **11** (1912) 435.

⁵ Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 357.

⁶ G. JANTSCH, N. SKALLA u. H. JAWUREK, Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931) 214.

⁷ G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA u. H. GAWALOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 361.

⁸ u. ⁹ G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1929) 54 und 60.

Folgende Tabelle gibt die Mittelwerte aus den einzelnen Bestimmungen:

LaBr ₃	783 ± 3°
CeBr ₃	732 ± 2°
PrBr ₃	693 ± 2° 680° (M. BARRE)
NdBr ₃	684 ± 2°
SmBr ₃	664 ± 2°

Bei den Messungen konnten nur sehr geringe Streuungen beobachtet werden. Schmelzpunktsintervalle von 8° bis 20°, wie wir dieselben beim Cer- und Praseodymchlorid¹⁰, beim Gadoliniumbromid¹¹ und beim Samariumjodid¹⁰ festgestellt haben, traten nicht auf.

In nachstehender Tabelle sind die Schmelzpunkte sämtlicher seltener Erdhalogenide, die in unserem Institute gemessen wurden, zusammengestellt. Nur für das Terbiumchlorid wurde, da wir über kein reines Terbiummaterial verfügen, der von F. BOURION¹² gemessene Wert eingesetzt.

		Chlorid	Bromid	Jodid
57	La	860°	783°	761°
58	Ce	795—812°	732°	752°
59	Pr	769—782°	693°	733°
60	Nd	760°	684°	775°
61	—	—	—	—
62	Sm	678°	664°	816—824°
63	Eu	623°	—	—
64	Gd	609°	765°	926°
65	Tb	588°	—	—
66	Dy	654°	881°	955°
67	Ho	718°	914°	1010°
68	Er	774°	950°	1020°
69	Tu	821°	—	1015°
70	Yb	854°	940°	—
71	Cp	892°	—	1045°
39	Y	721°	904°	1000°

Am besten lassen sich die Ergebnisse in einem Diagramm (1) übersehen, in welchem auf der Senkrechten die Schmelztemperaturen und auf der Wagrechten die seltenen Erdelemente nach ihren Ordnungszahlen eingetragen sind.

Bei den Chloriden fallen die Schmelzpunkte mit fortlaufender Ordnungszahl bis zum Terbium und steigen dann wieder steil

¹⁰ G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, l. c.

¹¹ G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA u. H. GAWALOWSKI, l. c.

¹² F. BOURION, Ann. Chim. Physique (8) 20 (1910) 549; 21 (1910) 49.

an. Bei den Bromiden ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu beobachten, doch wird das Minimum früher, und zwar beim Samarium bzw. beim Europium erreicht. Es folgt dann wieder ein Anstieg, der mit jenem der Chloride nahezu parallel verläuft. Bei den Jodiden kommt es nur zu einem kurzen Abfall der Schmelzpunkte; bereits von Neodym an steigt die Kurve wieder an. Der flache

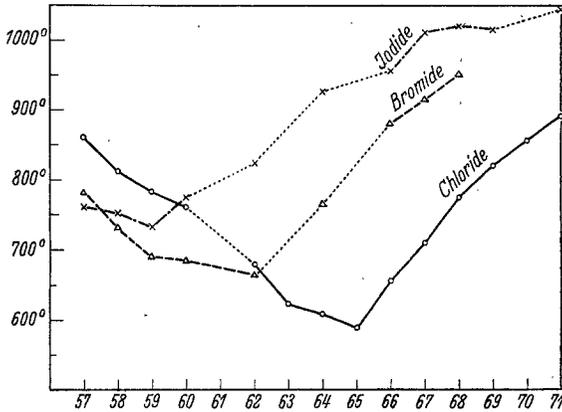


Diagramm 1

Verlauf derselben bei den Endgliedern der Reihe ist nicht ganz sicher. Bei den über 1000° schmelzenden Salzen wird die Bestimmung des

Schmelzpunktes durch die starke Eigenstrahlung der Salze recht erschwert und es tritt bei diesen Temperaturen bereits Re-

aktion der Salze mit der Kieselsäure des Quarzröhrchens, meist allerdings nur in geringem Maße, ein.

Erwartungsgemäß müßten auch bei den Halogeniden der seltenen Erden, analog wie bei den Erdalkalihalogeniden, die Schmelzpunkte von den Chloriden zu den Bromiden und Jodiden fallen. Dies trifft aber nur für die Salze des Lanthans zu. Beim Cer und Praseodym ist die Reihenfolge Chlorid, Jodid, Bromid; beim Neodym und Samarium Jodid, Chlorid, Bromid und bei den folgenden Elementen haben die Jodide den höchsten, die Chloride den tiefsten Schmelzpunkt.

Nachstehendes Diagramm 2 nach W. KOSSEL¹³, in welchem auf der Ordinate die Schmelztemperaturen und auf der Abszisse die drei Ionen Cl', Br', J' aufgetragen sind, läßt diese Ergebnisse anschaulich erkennen.

Während für Salze mit typischem Ionengitter z. B. für die Halogenide des Calciums und Bariums ein fast geradliniger Abfall der Schmelzpunkte vom Chlorid zum Jodid beobachtet wird, zeigen nur die Halogenide des Lanthans ein analoges Verhalten, allerdings ist die Kurve beim Bromid schwach eingesattelt. Bei

¹³ W. KOSSEL, Z. Physik 1 (1920) 400.

den folgenden Elementen Cer, Praseodym und Neodym wird diese Einsattelung immer stärker. Beim Samarium besteht nur noch ein schwacher Abfall vom Chlorid zum Bromid, aber bereits ein starker Anstieg von diesem zum Jodid. Wegen der Unbeständigkeit des Europiumjodids fällt die Kurve für die Halogenide dieses Elementes aus. Vom Gadolinium an haben wir stets einen Anstieg der Schmelzpunkte vom Chlorid über das Bromid zum Jodid. Die Kurve nimmt einen fast geradlinigen Verlauf. Die Kurven der folgenden Elemente zeigen, soweit Messungen vorliegen, eine ähnliche Charakteristik, allerdings erhalten die Bromide mit steigender Ordnungszahl einen immer stärker ausgeprägten Knick nach oben. Die Halogenide des Yttriums reihen sich zwischen jene des Holmiums und Dysprosiums, was verständlich ist, da diese Elemente einen sehr ähnlichen Ionenradius besitzen¹⁴, nämlich $Y = 0.827 \text{ \AA}$, $Dy = 0.832 \text{ \AA}$, und $Ho = 0.823 \text{ \AA}$.

Nach unseren Versuchen¹⁵ sind die Jodide mit Ausnahme jener des Samariums, Europiums und Ytterbiums bei den Schmelztemperaturen durchaus beständig. Ein Abdissoziieren von Jod tritt bei denselben nicht ein und eine Beeinflussung des Schmelzpunktes durch Übergang in eine niedrige Wertigkeitsstufe ist daher nicht möglich. Bereits A. FERRARI¹⁶ hat darauf hingewiesen, daß man bei Stoffen mit Ionengittern die regelmäßige Abnahme der Schmelztemperatur vom Chlorid zum Jodid nicht mehr beobachtet,

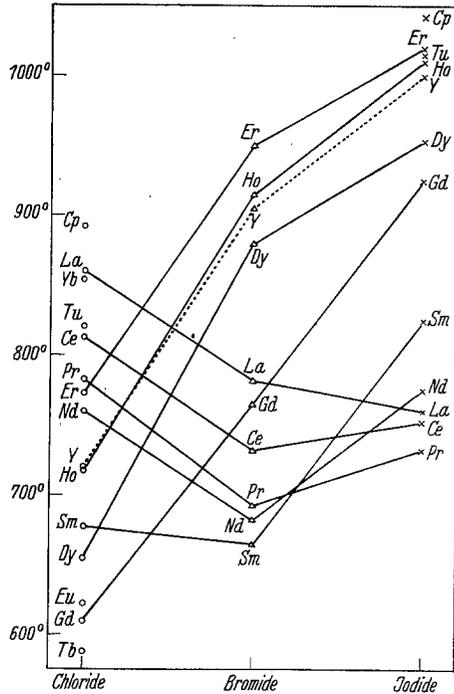


Diagramm 2.

¹⁴ G. v. HEVESY, Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues 1927, Seite 107.

¹⁵ G. JANTSCH u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 201 (1931) 209.

¹⁶ A. FERRARI, Atti III Congresso nazionale Chimica pure e applicata Firenze e Toscana (1929) 449.

wenn eine Änderung der Kristallstruktur auftritt. Aus den Beobachtungen von C. MATIGNON¹⁷, F. BOURION¹⁸ und unseren eigenen zeigt sich vom Neodym an eine Änderung der Kristallstruktur beim Kristallisieren der Bromide, insbesondere der Jodide aus dem Schmelzfluß. Den Chloriden möchten wir bei der Schmelztemperatur noch Ionengitter zuschreiben. Soweit aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurven zu schließen ist, dürften die Bromide vom Gadolinium und die Jodide vom Neodym an zumindest in der Nähe der Schmelzpunkte in anderen Formen auftreten. Ob diesen Salzen bereits bei gewöhnlicher Temperatur Übergangsformen von den Ionengittern zu Molekülaggregaten zuzusprechen sind, oder ob dies erst bei höheren Temperaturen der Fall ist, soll durch röntgenographische Untersuchungen und Ergänzung der Bestimmungen der Molekularvolumen erwiesen werden. Auch Messungen der Leitfähigkeiten der Salze im Schmelzfluß sind in Aussicht genommen.

Bereits die alten Trennungsverfahren für die seltenen Erd-elemente bedienten sich des unterschiedlichen Verhaltens der „Ceriterden“ und der „Yttererden“. Physiko-chemische Messungen an den Oxyden und Salzen, die in den letzten Jahren von verschiedenen Fachgenossen und in unserem Institute ausgeführt worden sind, haben immer wieder erkennen lassen, daß in Bezug auf die charakteristischen Eigenschaften ihrer Verbindungen die Lanthaniden in zwei Gruppen zu teilen sind. Diese Gruppierung ist manchmal verwaschen und nicht so scharf ausgeprägt, wie dieselbe von W. KLEMM¹⁹ in seiner Systematik der seltenen Erd-elemente angenommen wird, aber doch stets erkennbar. Auf Grund atomtheoretischer Vorstellungen umfaßt die erste Gruppe die Elemente Lanthan bis Europium, die zweite Gruppe jene von Gadolinium bis Cassiopeium. Unsere Untersuchungen über die Halogenide der seltenen Erden, die wir jetzt durch die Messungen der Schmelzpunkte einzelner Bromide ergänzt haben, haben gezeigt, daß bei denselben bezüglich der Schmelztemperaturen, wie insbesondere der Überführbarkeit der Halogenide in niedere Wertigkeitsformen, diese Gruppierung ebenfalls zum Ausdruck kommt.

¹⁷ C. MATIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris **140** (1905) 1638; Ann. Chim. Physique (8) **8** (1906) 279.

¹⁸ F. BOURION, Ann. Chim. et Physique **20** (1900) 547.

¹⁹ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929) 345; **187** (1930) 29; **209** (1932) 321. — G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933) 80.