

# Zur Kenntnis der höherwertigen Verbindungen bei den seltenen Erden<sup>1</sup>

## II. Über das Dysprosiumoxyd

Von

G. JANTSCH und E. WIESENBERGER

Aus dem Institut für allg. und anorg. chem. Technologie und analytische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.

(Eingegangen am 28. 9. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Nach der von W. KLEMM<sup>2</sup> aufgestellten Systematik der Ionen der seltenen Erden sind die Elektronenkonfigurationen von  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$ , sowie etwas abgeschwächt von  $\text{Gd}^{3+}$  atomtheoretisch bevorzugt. Es ergeben sich damit in der Familie der Lanthaniden zwei Gruppen. In der ersten, Lanthan bis einschließlich Europium, tritt die Neigung, die atomtheoretisch ausgezeichneten Konfigurationen durch Bildung höherer bzw. niederer Wertigkeitsstufen zu erreichen, stark hervor, dagegen scheint dies, nach G. JANTSCH und W. KLEMM<sup>3</sup>, in der zweiten, die Elemente Gadolinium bis Cassiopeum umfassenden Gruppe in viel weniger ausgeprägtem Maße der Fall zu sein.

Während unsere Kenntnisse über die Bildung niederwertiger Verbindungen in der letzten Zeit, insbesondere im Grazer und Danziger Institut zu einem gewissen Abschluß gebracht werden konnten, bestehen über die Fähigkeit einzelner seltener Erdelemente, höherwertige Verbindungen zu bilden, noch gewisse Unklarheiten, nicht zuletzt darum, weil immer noch von verschiedenen Autoren, welche diesem Gebiete ferner stehen, aus der älteren Literatur längst widerlegte, durch Verwendung unreiner Materialien hervorgerufene, irrtümliche Angaben übernommen werden.

Das Auftreten vierwertiger Formen mit einfachen oder komplexen Ionen  $\text{Me}^{4+}$ , neben Oxyden der allgemeinen Formel  $\text{MeO}_2$ , konnte bisher nur beim Cer experimentell sichergestellt

<sup>1</sup> I. Mitteilung, Mh. Chem. 60 (1932) 1.

<sup>2</sup> W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 345; 187 (1930) 29; 209 (1932) 321.

<sup>3</sup> G. JANTSCH und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 216 (1933) 80.

werden. Auf der leichten Oxydierbarkeit der Cer (III)-Salze zu der vierwertigen Stufe beruht bekanntlich die diesem Elemente, als einzigem eigentümliche, leichte Abtrennbarkeit von den übrigen Gliedern der Reihe. Beim Praseodym sind nur höherwertige Oxyde, nämlich das Oxyd  $\text{PrO}_2$  und salzartige Zwischenstufen zwischen  $\text{PrO}_2$  mit  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  z. B.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  längst bekannt. Dagegen ist es trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht gelungen, den Cer(IV)-Salzen analoge Pr(IV)-Salze darzustellen.

Die in der letzten Zeit geäußerte Meinung<sup>4</sup>, das Neodym könne vierwertige Verbindungen bilden, ist nach den Untersuchungen von J. ŠVEDA<sup>5</sup>, H. ARMIN PAGEL und PAUL H. M. P. BRINTON<sup>6</sup>, W. KLEMM und P. HENKEL<sup>7</sup>, sowie nach unseren eigenen Erfahrungen unzutreffend. Bei weiteren Elementen der ersten Gruppe der W. KLEMMschen Systematik hat man die Fähigkeit zur Bildung höherwertiger Verbindungen bisher nicht sicher feststellen können.

In der zweiten Gruppe wurden nur beim Terbium, das bezüglich seiner Stellung dem Cer in der ersten Gruppe entspricht, höhere Oxyde beobachtet, die allerdings, wegen der schweren Zugänglichkeit dieser Erde, vorläufig noch recht unvollständig untersucht werden konnten. Tb(IV)-Salze, welche den Cer(IV)-Salzen entsprechen würden, und deren Auffindung für die Abtrennung des Terbioms von den es begleitenden Elementen von größter Wichtigkeit wären, konnten nicht aufgefunden werden.

Die Stellung des Praseodyms nimmt in der zweiten Gruppe das Dysprosium ein. Die Bildung von, den höheren Praseodymoxiden analogen, sauerstoffreicheren Dysprosiumoxyden wäre daher zu erwarten gewesen. Da es uns wesentlich erschien, hierüber Klarheit zu erlangen, haben wir eingehende Untersuchungen angestellt, über welche wir im Versuchsbericht berichten. Es ist uns dabei nicht gelungen, Anhaltspunkte zu gewinnen, welche das Auftreten höherer Oxyde als  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  sicherstellen.

Die eingangs betonte Feststellung, daß die Fähigkeit zur Bildung niederer Wertigkeitsformen bei den Elementen, welche in der W. KLEMMschen Systematik die zweite Gruppe bilden, nicht mehr so ausgeprägt ist, wie bei den Erden der ersten Gruppe,

<sup>4</sup> Referat des Vortrages von A. BRUCKL, Z. angew. Ch. 40 (1936) 533.

<sup>5</sup> J. ŠVEDA, Časopis Československeho Lékárnictva 7 (1927) 226.

<sup>6</sup> H. ARMIN PAGEL und PAUL H. M. P. BRINTON, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 51.

<sup>7</sup> W. KLEMM und P. HENKEL, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934) 180.

konnte durch vorliegende Untersuchung nunmehr experimentell auch bezüglich der Fähigkeit zur Bildung höherwertiger Verbindungen erwiesen werden.

Für unsere Versuche verwandten wir ein besonders reines, röntgenspektroskopisch geprüftes Dysprosiummaterial. Daneben benützten wir auch ein terbiumhaltiges Material, weil bekanntlich die Gegenwart von Cer im Praseodym die Überführung des Letzteren in die höheren Oxyde stark beschleunigt.

Zunächst erhitzen wir gewogene Mengen dieser Oxyde im Strome von reinem Sauerstoff bzw. Luft und bestimmten nach dem Erkalten die Gewichtsveränderung.

#### A) Reines Oxyd.

Versuchs-Nr.	Temperatur °C	Versuchsdauer in Minuten	Ange wandt g Oxyd	Gewichtsveränderung d. Oxydes n. d. Erhitzen	Anmerkung
1	300	8	0'2067	0'0000	Sauerstoff
4	350	8	0'2520	0'0000	Sauerstoff
5	400	12	0'1946	-0'0001	Sauerstoff
7	500	8	0'2275	-0'0001	Sauerstoff
8	500	8	0'3307	+0'0001	Luft
9	600	8	0'1705	+0'0001	Sauerstoff
11	700	10	0'2016	+0'0001	Sauerstoff
12	700	10	0'2253	0'0000	Luft
14	800	8	0'2032	+0'0001	Sauerstoff
16	900	8	0'2397	0'0000	Sauerstoff
17	1000	8	0'2113	0'0000	Sauerstoff
18	1000	8	0'2134	+0'0001	Luft

#### B) Terbiumhaltiges Oxyd.

Vorerst wurde in dem in gewöhnlicher Weise an der Luft geglühtem Materiale jodometrisch die den höheren Terbiumoxyden entsprechende Menge Sauerstoff bestimmt. Dieselbe ergab sich im Mittel von mehreren Versuchen zu 0'18% Sauerstoff. Darauf wurde das Oxyd im Wasserstoffstrome bei 800° bis zum konstanten Gewichte geglüht, wobei die ursprünglich hellbraune Färbung sich nach hellgelb veränderte. Das so vorbereitete, nun Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Oxyd glühte man analog den früheren Ver-

suchen im Sauerstoff- bzw. Luftstrom bei Temperaturen von 300 bis 1000° mindestens 8 Stunden und bestimmte sowohl die Gewichtszunahme, wie die Menge Jod, welche beim Auflösen aus einer salzsauren Kaliumjodidlösung freigemacht wurde. Selbstverständlich wurden Blindversuche eingeschaltet und die dabei gefundene Jodmenge berücksichtigt. Die Gewichtszunahme, wie die freigewordene Jodmenge, wurden auf Prozente Sauerstoff umgerechnet und von diesen die den höheren Terbiumoxyden zugehörige Menge Sauerstoff in Abzug gebracht. Die erhaltenen Werte bewegten sich zwischen 0'14 bis 0'24 % Sauerstoff, während ein dem  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  entsprechendes  $\text{Dy}_6\text{O}_{11}$  einen Gehalt von 2'86 % Sauerstoff beanspruchen würde.

Da bei den eben beschriebenen Versuchen stark geglühte, dichte Oxyde zur Anwendung gelangten, wurden auch aus Oxalat bzw. Nitrat durch Erhitzen bei möglichst niedriger Temperatur erhaltene, sehr feinpulverige Oxyde den gleichen Oxydationsversuchen unterworfen. Dabei ergab sich keine wesentliche Änderung der Versuchsergebnisse.

Schließlich führten wir noch Nitrat- und Chloratschmelzen aus. Hiezu löste man die Oxyde in frischdestillierter Salpetersäure, setzte etwa die dreifache Menge Kaliumnitrat bzw. ein Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat zu und dampfte im Platintiegel zur Trockne ab. Bei allmählicher Temperatursteigerung auf 450° wurde dann solange (bis zu 40 Stunden) geschmolzen, bis die Nitrats vollkommener zu den Oxyden abgebaut waren. Der Schmelzkuchen wurde mit Wasser behandelt und der Rückstand nitrat- bzw. nitritfrei gewaschen. In demselben bestimmte man wieder durch Lösen in kaliumjodidhaltiger Salzsäure die freiwerdende Menge Jod und brachte von derselben jene aus den Blindversuchen ermittelte und die den höheren Terbiumoxyden zugehörige in Abzug.

Bei den Chloratschmelzen arbeiteten wir nach den Angaben von W. PRANDTL und K. HUTTNER<sup>8</sup>, die solche Schmelzen zur Gewinnung höherer Praseodymoxyde angewandt haben. Danach schmilzt man das aus dem Oxalate gewonnene Oxyd mit der vierfachen Menge von Natriumchlorat. Das Chloratoxydgemisch begann bei 230°—250° zu schmelzen. Bei 280°—290° setzte Sauerstoffentwicklung ein, die gegen 350° genügend lebhaft wurde. Nach einer Schmelzdauer von 30—120 Minuten wurde die

<sup>8</sup> W. PRANDTL und K. HUTTNER, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 248.

Schmelze ausgelaugt, der Rückstand rein gewaschen und das Oxyd darauf wieder mit kaliumjodidhaltiger Salzsäure behandelt.

Wir haben eine große Anzahl solcher Schmelzversuche, sowohl mit Nitrat, wie mit Chlorat unter wechselnden Bedingungen ausgeführt. Dabei betrug die dem Dysprosiumoxyd zukommenden Jodmengen nie mehr als einige Zehntel Prozent. Es konnte somit auch in den Schmelzen keine Bildung höherer Dysprosiumoxyde beobachtet werden.