

Über die vierwertigen Verbindungen des Praseodyms, 1. Mitt. *: Komplexe Chloride, Nitratre und Sulfate des vierwertigen Praseodyms

Von

Sw. Pajakoff

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe der Technischen Hochschule in Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1963)

Durch Auflösen von Praseodymdioxyd und Praseodym(IV)-hydroxyd in konz. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure in oxydierender Atmosphäre bei niedriger Temperatur wurden Praseodym(IV)-chloro- bzw. Praseodym(IV)-nitrate bzw. Praseodym(IV)-sulfatkomplexe hergestellt. Durch Versetzen mit festen Alkalihalogeniden wurden Praseodym(IV)-chlorosalze isoliert. Besonders stabil sind $\text{Rb}_2[\text{PrCl}_6]$ und $\text{Cs}_2[\text{PrCl}_6]$. Das Caesiumsalz ist für die Abtrennung des Praseodyms von den dreiwertigen Seltenerdelementen und für seine Reinigung sehr geeignet. Von den Sulfaten wurden feste Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_8\text{Pr}(\text{SO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ isoliert.

Bezüglich der vierwertigen Verbindungen des Praseodyms und Terbioms lagen bis vor kurzem nur Berichte über die Existenz der festen Oxyde und Oxoverbindungen, wie z. B. PrO_2 , Pr_6O_{11} , Pr_4O_7 , Pr_3O_5 , TbO_2 , Tb_4O_7 , Na_2PrO_3 und Na_2TbO_3 , vor¹⁻⁷. Beim Terbium wurde

* Vorgetragen auf der Österr. Chemikertagung am 12. 10. 1961; Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 318 (1961).

¹ W. Prandl und G. Riéder, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 225 (1938).

² J. D. Mc. Cullough, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1386 (1951).

³ D. M. Ganen, W. C. Koehler und J. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1475 (1961).

⁴ W. Simon und L. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5872 (1954).

⁵ L. Eyring, H. R. Lohr und B. B. Cunningham, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1186 (1952).

⁶ J. K. Marsh, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 5.

⁷ E. Zintl und W. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 26 (1940).

auch ein festes Terbium(IV)-fluorid durch Fluorierung des Terbium(III)-chlorids mit Fluor bei 320°C hergestellt⁸. Das analoge feste Praseodym-(IV)-fluorid wurde erst in letzter Zeit von *W. Klemm*, *R. Hoppe* und Mitarbeitern synthetisiert⁹⁻¹¹.

Mit Ausnahme einiger nicht bestätigter Arbeiten *B. Brauners*¹² gibt es in der Literatur keine Angaben über die Existenz von komplexen Sulfaten des vierwertigen Praseodyms. Komplexe Cer(IV)-sulfate sind dagegen in zahlreichen Arbeiten besprochen¹³⁻¹⁶. Bei Aufnahme der Absorptionsspektren von Praseodymsulfatlösungen, die durch Auflösen von Praseodymdioxyd in konz. Schwefelsäure hergestellt worden waren, stellten *Ephraim* und *Bloch*¹⁷ fest, daß die Absorptionsmaxima bei 442—446, 469—470 und 481—482 m μ sehr breit und unscharf waren. Diese Erscheinung wurde damals von den Autoren nicht diskutiert.

Bei Analysen und Fällungen wurde vom Autor festgestellt, daß das Praseodym, insbesondere bei Arbeiten unter oxydierenden Bedingungen, mit Cer(IV)-niederschlägen mitfällt, und zwar in Mengen, die man nicht durch Annahme einer Adsorption deuten kann. Zur Deutung dieser Mitfällungen wurden systematische Untersuchungen durchgeführt, die ergaben, daß unter besonderen Bedingungen vierwertige Verbindungen des Praseodyms in wäßriger Lösung und in fester Form auftreten, worüber im folgenden berichtet wird.

Dargestellte Praseodym(IV)-verbindungen und deren allgemeine Eigenschaften

Praseodym(IV)-nitratokomplexe konnten nur in Lösung dargestellt werden. Eine Isolierung in fester, einheitlicher Form gelang nicht, sondern nur die Darstellung von uneinheitlichen Alkalidoppelnitrat.

Die Isolierung von wohldefinierten Praseodym(IV)-chlorokomplexen gelang dagegen leichter. Es wurden die Verbindungen $(\text{NH}_4)_2[\text{PrCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{PrCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PrCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PrCl}_6]$ und $\text{Cs}_2[\text{PrCl}_6]$ erhalten. Das Ammo-

⁸ *B. B. Cunningham*, *D. C. Fray* und *M. A. Rollier*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3361 (1954).

⁹ *W. Klemm* und *R. Hoppe*, 20. IUPAC-Kongreß, München 1959, 13.

¹⁰ *R. Hoppe* und *K. M. Rödder*, *Z. anorg. allg. Chem.* **312**, 277 (1961).

¹¹ *R. Hoppe* und *W. Liebe*, *Z. anorg. allg. Chem.* **313**, 221 (1961).

¹² *B. Brauner*, *Proc. Chem. Soc.* **14**, 70 (5) (1898); *Chem. News* **77**, 161 (1898).

¹³ *D. Grant* und *D. S. Payne*, *Anal. Chim. Acta* [Amsterdam] **15**, 422 (1961).

¹⁴ *G. F. Smith* und *C. A. Getz*, *Ind. Engng. Chem., Anal. Edit.* **10**, 191 (1938).

¹⁵ *E. G. Jones* und *F. G. Sloper*, *J. Chem. Soc.* [London] **1935**, 802.

¹⁶ *W. Klemm* und *P. Henkel*, *Z. Anorg. allg. Chem.* **220**, 180 (1934).

¹⁷ *F. Ephraim* und *R. Bloch*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 75 (1928).

niumsalz ist äußerst unbeständig, das Natrium- und das Kaliumsalz gehen ebenfalls leicht in Praseodym(III)-verbindungen über. Besonders stabil ist das Caesiumsalz.

$\text{Pr}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ konnten durch Auflösen von Praseodymdioxyd in Schwefelsäure und anschließende Kristallisation erhalten werden.

Festes, wohldefiniertes Ammonium-Praseodym(IV)-sulfat der Bruttoformel $(\text{NH}_4)_8\text{Pr}(\text{SO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ist aus Praseodymdioxyd durch Oxydation mittels Ammoniumsulfat oder aus Praseodym(III)-sulfat durch Oxydation mittels Ammoniumpersulfat unter katalytischer Einwirkung von Silberionen gewinnbar.

Die Praseodym(IV)-verbindungen zeigen gelbe Färbung, während die Farbe der Praseodym(III)-verbindungen grün ist. Die Existenz von Praseodym(IV)-verbindungen erklärt auch die Tatsache, daß bei Aufnahme von Absorptionsspektren frisch hergestellter Praseodymlösungen die Maxima zuerst verwaschen sind und die Farbe der Praseodympräparate sehr uneinheitlich angegeben wird. Die Angaben variieren zwischen rein grün, grünlichgelb und gelbgrün, was auf größeren oder geringeren Gehalt an Praseodym(IV) zurückzuführen ist.

Aus den Absorptionsspektren der gelben Lösungen ist ersichtlich, daß sie sich deutlich von denen der reinen Praseodym(III)-verbindungen unterscheiden. In Abb. 1 ist das Absorptionsspektrum des Praseodym(IV)-chlorokomplexes jenem des PrCl_3 gegenübergestellt. Die Absorptionsspektren der Praseodym(IV)-verbindungen in Salzsäure sowie in Salpetersäure zeigen zwei charakteristische Maxima bei 320 und 280 $\text{m}\mu$, während die für Praseodym(III) charakteristischen Maxima bei 444, 469, 482 und 579 $\text{m}\mu$ fehlen. Der beginnende Zerfall der Praseodym(IV)-verbindungen zeigt sich zuerst durch das Auftreten des Absorptionsmaximums bei 444 $\text{m}\mu$. Mit fortschreitendem Zerfall erhöht sich dieses Maximum. Die Maxima bei 469 und 482 $\text{m}\mu$ werden bei Beginn des Zerfalls ebenfalls sichtbar (Abb. 2).

In Abb. 3 sind das Absorptionsspektrum einer unzersetzten Praseodym(IV)-sulfatkomplexlösung (Kurve *e*) sowie die Spektren bei Beginn (Kurve *d*), bei fortschreitender Zersetzung (Kurve *b, c*) und am Ende der Zersetzung (Kurve *a*) wiedergegeben. Die Absorptionsspektren von unzersetzten Lösungen der Praseodym(IV)-sulfatverbindungen weisen keine für Praseodym(III) charakteristischen Absorptionsmaxima auf.

In den konzentrierten Säuren sind die Praseodym(IV)-ionen verhältnismäßig stabil. Ihre Stabilität wird durch Aufbewahrung in vollkommen trockener oxydierender Atmosphäre bei 0°C in zugeschmolzenen Reaktionsgefäßen wesentlich erhöht.

Bei Verdünnen der stark sauren Praseodym(IV)-lösungen mit Wasser erfolgt bei Unterschreitung einer Acidität von 10 *n* eine plötzliche

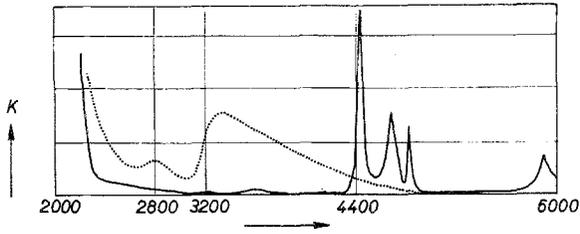


Abb. 1. Absorptionsspektren des Praseodym(III)-chlorids und des Praseodym(IV)-Chlorokomplexes (punktiert)

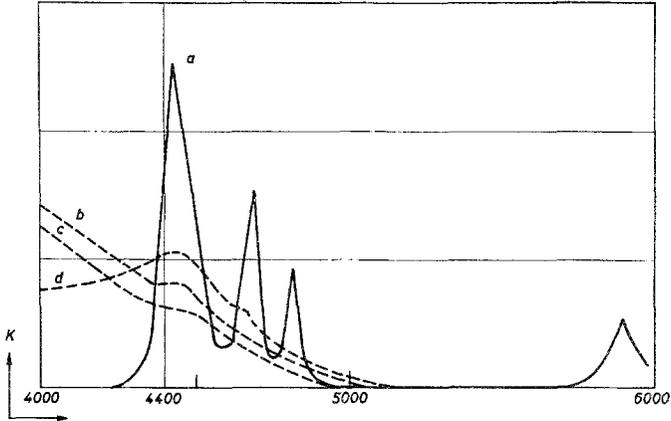


Abb. 2. Absorptionsspektren des Praseodym(III)-chlorids und des Praseodym(IV)-Chlorokomplexes *a*: Praseodym(III)-chlorid; *b*: Zersetzung des Praseodym(IV)-Komplexes nach 4 Stdn.; *c*: Zersetzung des Praseodym(IV)-Chlorokomplexes nach 1 Stde.; *d*: Zersetzung des Praseodym(IV)-Chlorokomplexes nach 8 Stdn.

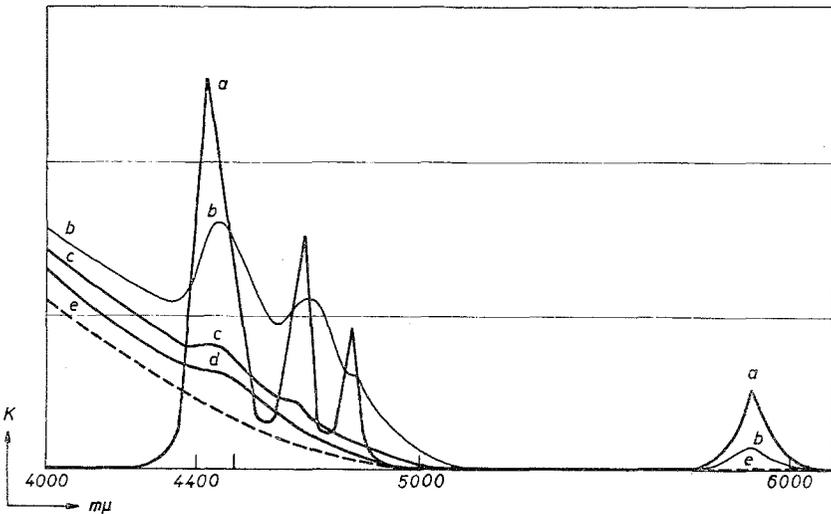


Abb. 3. Absorptionsspektren des Praseodym(III)-Sulfats und Praseodym(IV)-Sulfatokomplexes *a*: Praseodym(III)-Sulfat; *b*: Zersetzung des Praseodym(IV)-Sulfatokomplexes nach 5 Tagen; *c*: Zersetzung des Praseodym(IV)-Sulfatokomplexes nach 3 Tagen; *d*: Zersetzung des Praseodym(IV)-Sulfatokomplexes nach 20 Stdn.; *e*: Praseodym(IV)-Sulfatokomplex

Zersetzung zu Praseodym (III). Die leichte Zersetzbarkeit der Praseodym-(IV)-komplexe durch Verdünnen mit Wasser erklärt sich wie folgt:

Durch das sehr hohe Oxydationspotential der Praseodym(IV)-ionen wird das Wasser nach



zu Wasserstoffperoxyd oxydiert, welches in Lösungen verdünnter Säuren die Zersetzung der Praseodym(IV)-komplexe beschleunigt. Dies wird dadurch bestätigt, daß bei Zugabe von verd. Wasserstoffperoxydlösung eine augenblickliche Reduktion zu dreiwertigem Praseodym unter Sauerstoffentwicklung erfolgt.

In der Siedehitze, bei Eindringen von Feuchtigkeit und bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht erfolgt eine langsame Reduktion unter Verfärbung der Lösung von Gelb über Grünlichgelb in Grün.

Auch die festen Praseodym(IV)-verbindungen sind als Bodenkörper unter der mit ihnen gesättigten konzentrierten Säure ziemlich stabil.

Das vierwertige Praseodym wird besonders durch katalytische Einwirkung von Nitrosoverbindungen, Silberionen, Ce^{4+} , Pb^{4+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{4+} und Ru^{8+} sowohl in der Bildung begünstigt als auch stabilisiert.

In einigen Fällen wurde beobachtet, daß bei Zusammenmischen von reinen Praseodym(IV)-lösungen mit bereits teilweise reduzierten Lösungen nach einiger Zeit eine rein gelbe Lösung erhalten wurde [keine Absorptionsmaxima des Praseodym(III)].

Diese Versuche zeigen, daß bei Vorhandensein eines Überschusses von Praseodym(IV)-ionen auch die ursprünglich vorhandenen Praseodym-(III)-ionen durch Autoxydation vollkommen in die vierwertige Stufe übergehen. Die Praseodym(IV)-ionen wirken dabei als Oxydationskatalysatoren und Sauerstoffüberträger.

Praseodym(IV)-ionen haben eine außerordentlich starke oxydierende Wirkung. (Das Oxydationspotential $\text{Pr}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$ wurde von *Eyring*⁵ aus thermodynamischen Daten zu $-2,9 \pm 0,2 \text{ V}$ berechnet.) Aus angesäuerter Kaliumjodidlösung oder aus Jodwasserstoffsäure wird augenblicklich Jod freigesetzt. Die Elemente Mn, Ce, Sn, Fe, Ti, V, W, Mo, As, Sb, Pt, Ru, Ir, Rh, Co und Cu werden aus ihren niedrigeren Wertigkeitsstufen durch Einwirkung von Praseodym(IV) zu ihren höheren Wertigkeitsstufen oxydiert.

Leukobasen und Redoxindikatoren, wie z. B. Leukomalachitgrün, Leukoindigo, Leukomethylviolett, o-Tolidin, o-Phenanthrolin, in fester Form und in Lösungen in Säure zeigen sofort eine Reaktion unter Bildung ihrer Oxydationsprodukte. Bei Redox titrationen mit Vanadin(II)- und Titan(III)-chloridlösungen unter Ausschluß von Feuchtigkeit und in reduzierender Atmosphäre erfolgt auf der Titrationskurve im Äquivalenz-

punkt eine besonders große Potentialänderung (150—200 mV), die auch zur Bestimmung des Praseodyms als Praseodym(IV) durch Redoxtitration verwendet werden kann.

Besonders empfindlich ist der Nachweis der oxydierenden Wirkung des Praseodyms(IV) bei Titrationen mit Wasserstoffperoxyd. Im Äquivalenzpunkt tritt eine abrupte Änderung der Absorption ein, indem das Absorptionsmaximum bei 320 m μ verschwindet und jenes bei 444 m μ auftritt. Die Titrationen mit *Mohrschem* Salz, Ferrocyanidlösung und die Entfärbung von Molybdänblau bestätigen ebenfalls die oxydierende Wirkung der Praseodym(IV)-ionen.

Bei der Diskussion anlässlich meines Vortrages in der Österr. Chemikertagung am 12. 10. 1961 empfahl Prof. Dr. *W. Klemm* die Überprüfung der Vierwertigkeit des Praseodyms durch magnetische Messungen in seinem Institut in Münster. Daher wurden Herrn Prof. *Klemm* hier hergestellte Präparate zur Verfügung gestellt. Das Ergebnis der Messungen zeigte, daß in einem acht Monate alten Praseodym(IV)-sulfatpräparat ca. 90% des Praseodyms in vierwertiger Form enthalten waren. Es wurde bei diesem Präparat ein magnetisches Moment von 2,88 μ_B gefunden, während der berechnete Wert für Praseodym(IV) 2,58 μ_B und für Praseodym(III) 3,61 μ_B ergab*.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der Praseodym(IV)-komplexe dienten reinstes Praseodymdioxyd und Praseodym(IV)-hydroxyd.

Herstellung von Praseodymdioxyd

Von den Praseodym(IV)-verbindungen ist das Praseodymdioxyd am leichtesten und präparativ am sichersten herzustellen. Es wurde nach folgenden Methoden synthetisiert:

- a) durch Oxydation der Praseodymoxyde mit Sauerstoff unter Druck,
- b) durch Oxydation in Alkalinitratschmelze.

Bei der ersten Methode wird das Praseodymoxydgemisch in einen Porzellantiegel gefüllt und dieser mit einem Uhrglas lose bedeckt. Hierauf stellt man den Tiegel mit der Probe in einen Autoklaven, dessen Boden mit einer Schicht gebrannter Kalkes bedeckt ist. Nach Durchspülen des Autoklaven mit trockenem Sauerstoff wird die Probe unter einem Druck von 15—30 atü bei 300°C 72 Stdn. lang oxydiert. Das Reaktionsprodukt wird im Autoklaven abkühlen gelassen. Man erhält so ein hellbraunes Praseodymdioxyd.

Die Herstellung von PrO_2 nach der zweiten Methode erfolgt durch Schmelzen von entwässerten Oxydgemischen, wie Pr_4O_7 und Pr_6O_{11} , bei 300°C mit der zehnfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen festem Kalium- und Natriumnitrat. Die Schmelze wird dann im Autoklaven bei 380°C und

* Für die Durchführungen der magnetischen Messungen an seinem Institut bin ich Herrn Prof. DDr. *W. Klemm*, Münster i. Westf., zu Dank verpflichtet.

bei einem Druck von 15—20 atü mit Sauerstoff 50 Stdn. lang oxydiert, das Reaktionsprodukt im Autoklaven abkühlen gelassen und anschließend die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Das PrO_2 bleibt in hochdisperser Form als schokoladenbrauner Rückstand ungelöst.

Das nach einer der beiden beschriebenen Methoden hergestellte PrO_2 wird bei 120°C getrocknet, bis der Feuchtigkeitsgehalt unter 0,01% beträgt. Die Dioxydpräparate müssen in gut verschlossenen Gefäßen bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

Die Zusammensetzung der so gewonnenen Präparate wurde auf zweierlei Weise ermittelt. Es wurde einerseits der aktive Sauerstoff bei 800°C in Wasserstoffatmosphäre bestimmt. Die Analyse ergab sowohl bei den nach der ersten als auch bei den nach der zweiten Methode hergestellten Präparaten einen Gehalt von 4,6% aktiven Sauerstoff. Dies entspricht genau der Zusammensetzung von PrO_2 . Andererseits wurde die Analyse so vorgenommen, daß die Probe in konz. H_2SO_4 mit festem Mangan(II)-sulfat reagieren gelassen wurde. Das vierwertige Praseodym bildet dabei aus dem MnSO_4 Permangansäure, und diese wird mit 0,1 *n*-Oxalsäurelösung titriert. Diese Analysenmethode ergab zu niedrige Werte, nämlich 4,3; 4,36; 4,11% aktiven Sauerstoff.

Nicht nur durch ihre Farbe, sondern auch hinsichtlich ihrer Dispersität und des Auflösungsvermögens in Säuren unterscheiden sich die nach den beiden beschriebenen Methoden hergestellten PrO_2 -Präparate. Das nach der ersten Methode hergestellte hellbraune Oxyd ist hochdispers und sehr leicht in HCl oder in HNO_3 löslich. Das nach der zweiten Methode hergestellte dunkelbraune Oxyd ist grobkörnig und schwerer in Säuren löslich. Alle PrO_2 -Präparate sind zum Unterschied von Pr_2O_3 in konz. Essigsäure fast unlöslich. Dadurch kann man seine Reinheit prüfen.

Herstellung von Praseodym (IV)-hydroxyd

Das Praseodym(IV)-hydroxyd wurde nach folgenden zwei Methoden gewonnen:

a) durch Oxydation von Praseodym(III)-hydroxyd.

Eine Lösung von Praseodym(III)-chlorid oder -nitrat wird in eine vorgelegte kaliumpersulfathaltige 40proz. KOH unter intensiver Durchmischung eingebracht und das Reaktionsgemisch am Wasserbad einige Tage unter oftmaliger Zugabe von 3,5proz. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung behandelt. Der anfänglich gebildete grünlichweiße Niederschlag von Praseodym(III)-hydroxyd wird allmählich gelblich und hat körnige Beschaffenheit. Er besteht offenbar dann aus einem Gemisch von Praseodym(III)- und Praseodym(IV)-hydroxyd. Der Niederschlag wird abfiltriert, in 4 *n*-KOH aufgeschlämmt und in einen Silbertiegel eingebracht. Anschließend wird im Autoklaven mit Sauerstoff bei einem Druck von 20—50 atü 72 Stdn. lang oxydiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist hellgelb, wenn die Oxydation bei 200°C durchgeführt wird. Bei Oxydation bei höherer Temperatur (250 — 280°C) ist das Produkt gelblichbraun. Die braune Verfärbung ist auf die Bildung von Praseodymdioxyd zurückzuführen. Das reine Praseodym(IV)-hydroxyd ist hellgelb. Die Vierwertigkeit des Pr in dieser Verbindung wurde durch die oxydierende Wirkung auf angesäuerte KJ-Lösung bewiesen. Das bei dieser Reaktion entwickelte Jod wurde mit 0,1 *n*- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Auch durch Fällung von Praseodymsalzen mit KOH bei Anwesenheit von H_2O_2 wurde durch langsame Oxydation ein gelblichweißes Gemisch von Praseodym(III)- und Praseodym(IV)-hydroxyd erhalten.

b) durch Alkalisierung der Praseodym(IV)-komplexonate.

Die drucklose Herstellung von Praseodym(IV)-hydroxyd gelingt auf einfache Weise durch Fällung aus Lösungen von Komplexonat oder in Citronensäure mittels Alkali. Über die Herstellung letzterer Verbindungen wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden. Die Praseodym(IV)-komplexonat-lösung wurde durch Oxydation von schwach alkalischer (pH 8—9) Praseodym(III)-komplexonat-lösung mittels Wasserstoffperoxyd hergestellt. Aus ihr wurde durch Zugabe von 2 n-KOH bei einem pH-Wert von 10,5—11,3 Praseodym(IV)-hydroxyd als gelber leicht absetzbarer Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst bei Zimmertemp. getrocknet und dann in Sauerstoffatmosphäre vollkommen entwässert. Die so hergestellten Praseodym(IV)-hydroxydpräparate haben die gleichen Eigenschaften wie jene, welche im Autoklaven unter Sauerstoffdruck bei höheren Temperaturen erhalten wurden.

Das Praseodym(IV)-hydroxyd ist in konz. HCl, HNO₃, Flußsäure und in Eisessig unter Bildung von gelben Praseodym(IV)-komplexen löslich.

In konz. Alkalilauge ist Praseodym(IV)-hydroxyd unlöslich, dagegen ist es in alkal. Alkalicarbonatlösungen unter Bildung von gelben Carbonatkomplexen löslich. In Hydroxy- und Polyaminsäuren und deren Salzen, wie z. B. Citronensäure, Ammoniumcitrat, Aconitsäure, Komplexon III, ist es ebenfalls unter Bildung der entsprechenden Komplexe löslich.

Praseodym(IV)-nitrate- und -chlorokomplexe in Lösung

Trockenes Praseodymdioxyd wird in konz. HCl oder HNO₃ aufgeschlämmt. In die gebildete Suspension leitet man dann unter äußerer Kühlung mit Eis einen mäßig raschen Strom von reinem, trockenem Chlorgas ein. Das suspendierte PrO₂ löst sich langsam unter Bildung einer gelben Lösung. Der Wassergehalt des Oxyds hat einen großen Einfluß auf die Auflösungsreaktion und die Stabilität der erhaltenen gelben Lösungen. Feuchtes Oxyd löst sich viel leichter in konz. Säuren, doch verfärben sich diese Lösungen nach kurzer Zeit gelblichgrün. Es ist daher unbedingt notwendig, die verwendeten Praseodymdioxydpräparate vorher bei 120°C vollkommen zu trocknen. Die Zersetzung der gelben Praseodym(IV)-lösungen beginnt an der Grenzschicht Luft—Flüssigkeit, was durch die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft und durch Unterschreiten der optimalen Acidität der Lösung zu erklären ist. Es erfolgt eine langsam fortschreitende Verfärbung von Gelb in Grünlichgelb. Verschließt man die die Lösungen enthaltenden Gefäße sofort nach dem Auflösen des Oxyds in den konz. Säuren luftdicht, so bleiben die gelben Lösungen tage- und sogar monatelang stabil. Besonders beständig sind die Praseodym(IV)-lösungen in einem Säuregemisch aus 9 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil konz. Salpetersäure.

Die Änderung der Stabilität der Komplexe der Praseodym(IV)-ionen in konz. Salpetersäure und Salzsäure wurde durch die Abnahme der optischen Dichte der Lösungen bei 320 m μ und durch die Zunahme der optischen Dichte bei 444 m μ in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Es wurden Lösungen von PrO₂ in konz. HCl, HNO₃ oder Gemischen dieser Säuren in offenen und geschlossenen Gefäßen hergestellt. Der Einfluß geringer Zusätze von oxydierend wirkenden Kationen, wie z. B. Silberionen, Ce⁴⁺, Pb⁴⁺, Pt⁴⁺, Ru⁸⁺, Co³⁺, Cu²⁺, Pd⁴⁺, auf die Stabilität der gelben Praseodym(IV)-lösungen wurde untersucht. Die Ergebnisse sind

in Abb. 4 graphisch dargestellt. Es sind offensichtlich die Nitratokomplexe instabiler als die Chlorokomplexe.

Aus Lösungen in konz. HNO_3 sind die Praseodym(IV)-nitratokomplexe mit einigen organischen Lösungsmitteln extrahierbar. Als sehr wirkungsvolle Extraktionsmittel haben sich wasserfreier Äthyläther, Dichlordiäthyläther, Isopropyläther, 4-Methyl-2-pentanon, Diocetylphosphor-

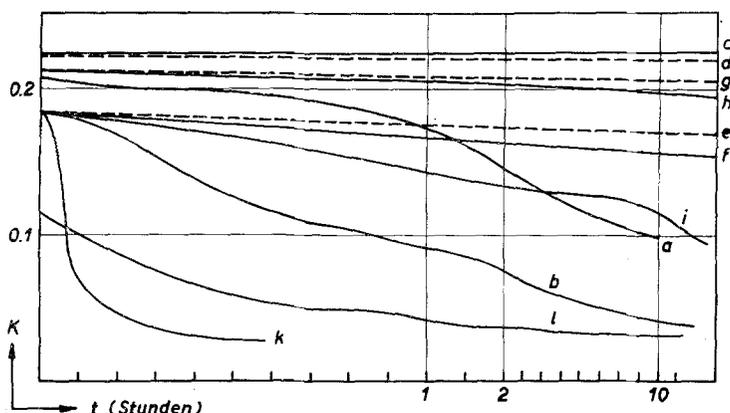


Abb. 4. Stabilitäten der Praseodym(IV)-Chloro- und Praseodym(IV)-Nitratokomplexe

Kurve a: PrO_2 gelöst in konz. HCl bei 0°C ; b: PrO_2 gelöst in konz. HNO_3 bei 0°C ; c: PrO_2 gelöst in konz. HCl und konz. HNO_3 (9:1) in Eprövetten, die sofort nach Einfüllen zugeschmolzen wurden; d: PrO_2 gelöst in 9 Teilen konz. HCl und 1 Teil HNO_3 bei 0°C ; e: PrO_2 gelöst in konz. HNO_3 bei Anwesenheit von Silbernitrat (0,005 m); f: PrO_2 gelöst in konz. HNO_3 bei Anwesenheit von Ce(IV) (0,005 m); g: PrO_2 gelöst in konz. HCl bei Anwesenheit von PtCl_4^{2-} ; h: PrO_2 gelöst in konz. HNO_3 bei Anwesenheit von Palladiumperhydroxyd; i: PrO_2 gelöst in konz. HNO_3 bei Anwesenheit von PbO_2 ; j: Praseodym(IV)-Chlorokomplex nach 5 Min. Bestrahlung mit UV-Licht; k: Praseodym(IV)-Chlorokomplex nach 15 Min. Kochen

säure in n-Heptan und 2-Thenoyl-trifluoroaceton in Xylollösung erwiesen. Die Extraktion der Komplexe ist stark von der Extraktionszeit abhängig. Bei Zeiten unter einer Minute werden fast 80% extrahiert. In dieser Hinsicht ähneln die Praseodym(IV)-ionen den Cer(IV)-ionen, die sich ebenfalls mit den oben erwähnten Lösungsmitteln extrahieren lassen.

Bei Zugabe von festen oder in konz. HCl gelösten Alkalihalogeniden fallen aus den Lösungen der Komplexe feste zitronengelbe Praseodym(IV)-verbindungen aus, deren Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften nachstehend beschrieben werden.

Feste Praseodym(IV)-nitrat- und -chlorokomplexe

Praseodym(IV)-nitratokomplexe konnten trotz zahlreicher Versuche nur als uneinheitliche Alkalidoppelnitrate und nicht in fester einheitlicher Form isoliert werden. Aus einer abgekühlten Schmelze des Ammonium-Praseodym-(III)-nitrats wurde durch tropfenweise Zugabe von 30proz. H_2O_2 ein gelbes Doppelsalz des vierwertigen Praseodymnitrats erhalten. Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes war sehr uneinheitlich.

Die Herstellung von wohldefinierten Praseodym(IV)-chlorokomplexen ist dagegen leichter. Folgende Methoden wurden angewandt:

Nach einer Methode wird zunächst eine Lösung, in der das Praseodym als $[\text{PrCl}_6]$ -Anion vorliegt, durch Auflösen einer Praseodymdioxydsuspension in HCl und Einleiten von trockenem Chlorgas bei 0°C hergestellt. Nach Sättigung wird eine ebenfalls auf 0°C abgekühlte Lösung des jeweiligen Alkalihalogenids in konz. HCl zugegeben. In diese eisgekühlte Mischung wird wieder ein Strom reinen Chlorgases eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt bereits die Abscheidung des betreffenden Praseodym(IV)-chlorokomplexes. Nach weiterem Einleiten von Chlorgas ist die Abscheidung vollständig. Es wurden die Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Caesium-Praseodym(IV)-chlorokomplexe isoliert. Das erhaltene Ammoniumsalz war unrein und enthielt eine beträchtliche Menge Ammoniumchlorid.

Nach einer anderen Methode wird vollkommen trockenes PrO_2 mit entwässerten Alkalihalogeniden (NaCl, KCl, RbCl und CsCl) vermischt, diese Mischung auf 0°C abgekühlt und dann in ebenfalls auf 0°C abgekühltem konz. HCl gelöst. Die Eprouvetten, welche diese Lösungen enthalten, werden dann zugeschmolzen und bei 0°C aufbewahrt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des zuerst gelbbraunen und dann zitronengelben Niederschlages des betreffenden Alkali-Praseodym(IV)-chlorokomplexes.

Die festen Praseodym(IV)-chlorokomplexe der Alkalimetalle sind in konz. HCl und bei Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen verhältnismäßig beständig. Dagegen sind die reinen Kristalle gegen Luftfeuchtigkeit nicht stabil. Während die Kalium- und Natriumsalze an der Luft leicht unter Bildung einer gelblichgrünen kristallinen Masse in Praseodym(III)-verbindungen übergehen, sind jene des Rubidiums und Caesiums beständiger. Besonders stabil ist der Caesium-Praseodym(IV)-chlorokomplex.

Verbindung	Farbe	Chemische Analyse in %							
		Praseodym		Chlor			Caesium bzw. Rubidium		
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{Rb}_2[\text{PrCl}_6]$	gelb	26,86	26,94	40,56	40,68	40,72	32,70	32,78	32,80
$\text{Cs}_2[\text{PrCl}_6]$	gelbbraun	22,76	22,84	33,34	33,50	33,48	43,91	44,08	44,11

Zur Analyse wurden Caesium und Rubidium mit 2proz. Kalignost-Lösung gefällt, die Niederschläge bei 110°C getrocknet und als $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gewogen. Praseodym wurde aus schwach saurem Medium (ca. pH 3) als Oxalat gefällt, bei 120°C getrocknet und dann vorsichtig bei 600°C thermisch zersetzt. Das gebildete Oxyd wurde nach Abkühlung mit konz. HNO_3 befeuchtet, durch nochmaliges Glühen bei 700°C in Pr_4O_7 übergeführt und als solches gewogen. Chlor wurde als AgCl bestimmt.

Die gelbgrüne Ammoniumverbindung ist sehr unbeständig, die schwach gelbe Natrium- und die gelbe Kaliumverbindung sind ebenfalls unbeständig.

Das Cäsiumhexachloropraseodymat(IV) ist in HCl außerordentlich schwer löslich und kann zur Abtrennung des Praseodyms von den dreiwertigen Seltenerdelementen verwendet werden.

Praseodym(IV)-sulfat und Praseodym(IV)-sulfatkomplexe

Die Darstellung des Praseodym(IV)-sulfats kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen:

a) durch Auflösen von PrO_2 in Schwefelsäure in oxydierender Atmosphäre.

Das trockene Dioxyd wird bei 0°C in einem mit einer Kühleinrichtung versehenen Kolben mit einem großen Überschuß konz. H_2SO_4 versetzt und das Gemisch 12 Stdn. unter ständigem Einleiten von vollkommen trockenem Sauerstoff reagieren gelassen. Hierauf wird der Kolben 15—30 Min. am Wasserbad erhitzt und anschließend der Inhalt möglichst rasch auf 0 — 10°C abgekühlt. Das Reaktionsprodukt verwandelt sich dabei, ohne sich vorher aufzulösen, in eine kristalline, hellgelb bis orange gefärbte Masse. Die überstehende Schwefelsäure nimmt ebenfalls eine gelbe Färbung an. Bei spektroskopischen Untersuchungen sind in ihr keine für Praseodym(III) charakteristischen Absorptionsmaxima nachzuweisen.

b) durch Auflösen von PrO_2 in Schwefelsäure in oxydierender Atmosphäre unter Zusatz von Silbernitrat.

Trockenes Dioxyd wird zuerst mit AgNO_3 -Kristallen innig vermischt und dann das Gemisch mit konz. HNO_3 angefeuchtet. Hierauf wird mit konz. H_2SO_4 versetzt und, wie oben beschrieben, weiter verfahren. Dabei wird als Reaktionsprodukt ebenfalls eine hellgelb bis orange gefärbte, kristalline Masse erhalten, und die überstehende Schwefelsäure nimmt eine deutlich gelbe Färbung an. Aus dieser gelben Lösung scheidet sich bei Aufbewahren in vollkommen trockener Sauerstoffatmosphäre nach einiger Zeit ein feinkristallines, gelbes Pulver aus. Diese Kristalle unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung wesentlich von dem gleich zuerst ungelöst gebliebenen gelb bis orange gefärbten Produkt. Die gelben Kristalle, die sich aus der schwefelsauren Lösung ausscheiden, stellen einen Praseodym(IV)-schwefelsäurekomplex der Zusammensetzung $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ dar.

Ammonium-Praseodym(IV)-sulfat wurde folgendermaßen hergestellt:

a) über Praseodymdioxyd.

Trockenes Dioxyd wird mit festem Ammoniumpersulfat unter Zusatz von etlichen Kristallen AgNO_3 innig vermischt. Das Gemisch wird 2—4 Stdn. lang mit konz. H_2SO_4 befeuchtet stehen gelassen und erst nach dieser Zeit mit konz. H_2SO_4 im Überschuß versetzt. Hierauf wird es bei Zimmertemp. 24—28 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit reagieren gelassen und anschließend 20—30 Min. bei Wasserbadtemperatur behandelt. Dabei verwandelt sich das Gemisch in eine hellgelbe, kristalline Masse. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf 0°C abgekühlt, die überstehende Schwefelsäure abgegossen und die Kristalle nochmals mit konz. H_2SO_4 versetzt. Das Präparat muß in trockener, oxydierender Atmosphäre aufbewahrt werden.

b) durch katalytische Oxydation von Praseodym(III)-sulfat.

Es wird eine innige Mischung von festem Ammoniumpersulfat mit AgNO_3 durch Vermahlen hergestellt. Dieses Gemisch wird nach 1—2 Stdn. mit festem Praseodym(III)-sulfat vermahlen und anschließend mit konz. H_2SO_4 versetzt. Es bildet sich eine hellgelb bis orange gefärbte, kristalline Masse. Der Mechanismus der Oxydation des festen Praseodym(III)-sulfats durch das Ammoniumpersulfat unter katalytischer Einwirkung von Silberionen ist noch nicht einwandfrei geklärt. Wahrscheinlich bildet sich zuerst zwischen dem Ammoniumpersulfat und dem Silbernitrat eine höherwertige gelbbraune Silberverbindung, welche als Katalysator bei der Oxydation des Praseodym(III) mit Ammoniumpersulfat wirkt. Diese Reaktion wurde auch bei Cer(III)-verbindungen geprüft, und es zeigte sich, daß auch Cer(III)-verbindungen sehr schnell auf diese Weise zu Cer(IV)-verbindungen oxydiert werden.

Zur Analyse wurde die Mutterlauge rasch mittels eines Glassintertiegels abgesaugt und die Kristalle in Wasser gelöst. Das Sulfat wurde als Bariumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung des Praseodymgehaltes wurde die Probe zwecks Eliminierung der SO_4 -Ionen zuerst mit Natronlauge in Praseodymhydroxyd übergeführt, filtriert und gründlich gewaschen. Durch thermische Zersetzung bei 700°C wurde das Reaktionsprodukt in Pr_4O_7 umgewandelt und als solches gewogen. Der NH_4 -Gehalt und der H_2O -Gehalt wurden nach den üblichen Methoden ermittelt.

Folgende Tabelle gibt die Analyse des beim Auflösen von PrO_2 in Schwefelsäure und anschließendem Kristallisieren erhaltenen Niederschlages wieder, welcher der Formel $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2$ entspricht.

	Ber. %	Gef. %
Pr	42,20	42,08; 42,16; 42,11
SO_4 "	57,80	57,84; 57,80

In nachstehender Tabelle ist das Analysenergebnis der gelben Kristalle, die sich aus der beim Auflösen von PrO_2 in Schwefelsäure unter Zusatz von Silbernitrat erhaltenen schwefelsauren Lösung allmählich ausschieden, wiedergegeben.

Es entspricht der Verbindung $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$.

	Ber. %	Gef. %
Pr	24,50	24,52; 24,50
SO_4 "	68,00	68,11; 68,04; 68,10

Die Analyse des Ammonium-Praseodym(IV)-sulfats zeigte folgendes Ergebnis:

	Ber. %	Gef. %
Pr	15,12	15,14; 15,16
SO_4 "	62,16	62,18; 62,18
NH_4^+	12,94	12,80; 12,76
H_2O	9,78	9,70; 9,76

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das Verhältnis $\text{NH}_4^+:\text{Pr}:\text{SO}_4 = 8:1:6$ beträgt, entsprechend der Verbindung $(\text{NH}_4)_8\text{Pr}(\text{SO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Über die Koordinationszahl des anzunehmenden Komplexes sagen sie selbstverständlich nichts aus.

Das feste Praseodym(IV)-sulfat und die festen Praseodym(IV)-sulfatkomplexe stellen bei Zimmertemp. hellgelbe Kristalle dar. Sie sind beim Aufbewahren in konz. H_2SO_4 sehr stabil. Besonders stabil ist der als Ammoniumsalz vorliegende Sulfatkomplex. Die Beständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit ist viel größer als die der Praseodym(IV)-chloro- und Praseodym(IV)-nitratkomplexe.

An der Luft zersetzen sich die gelben Kristalle des Sulfats und der Sulfatkomplexe unter hydrolytischer Disproportionierung langsam, verfärben sich zuerst gelblichgrün und nehmen nach längerer Zeit eine grüne Farbe

mit gelblichem Stich an. Es konnte nach der Zersetzung in diesen Präparaten Praseodym(IV) nur in geringer Menge (ca. 5—8%) festgestellt werden.

In konz. Schwefelsäure sind Praseodym(IV)-sulfat und Ammonium-Praseodym(IV)-sulfat nur sehr schwer löslich. Die Löslichkeit des Praseodym(IV)-sulfats in Schwefelsäure bei 0°C ist in nachstehender Tabelle angegeben.

Konzentration des H ₂ SO ₄	4 n	8 n	16 n	Konz.
% PrO ₂	24,32	3,10	1,12	0,046

Das feste Praseodym(IV)-sulfat sowie die festen Praseodym(IV)-sulfatokomplexe lassen sich in trockener Atmosphäre ohne weiteres bis auf 90°C erwärmen und trocknen. Bei 115°C erfolgt jedoch eine vollständige Zersetzung unter starker Entwicklung von SO₃-Gas und Bildung von rein grünem Praseodym(III)-sulfat. Die Zersetzung verläuft nach folgender Reaktion:



Besonders stabil sind die Praseodym(IV)-sulfatokomplexe bei Einbau von Silberionen, Ce⁴⁺-, Co³⁺-, Pt⁴⁺- und Pb⁴⁺-Ionen in das Kristallgitter.

Die stark oxydierende Wirkung der Lösungen der Praseodym(IV)-sulfatokomplexe wurde durch folgende Reaktionen nachgewiesen:

Aus angesäuerter Kaliumjodidlösung wurde Jod in Freiheit gesetzt. Thallium(I)-, Mangan(II)-, Eisen(II)- und Cer(III)-sulfat wurden in die entsprechenden höheren Oxydationsstufen übergeführt. Organische Leukobasen und Redoxindikatoren wurden zu den entsprechenden organischen Farbstoffen oxydiert. Besonders empfindlich ist die in der analytischen Chemie sehr häufig verwendete Reaktion mit o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfatlösung. Bei Einwirkung von Praseodym(IV)-ionen auf die o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfatlösung erfolgt eine Farbveränderung von Rot in Blau, da sie das Eisen(II) zu Eisen(III) oxydieren.

Die oxydierende Wirkung der Praseodym(IV)-sulfatokomplexe auf Redoxindikatoren und andere leicht oxydable organische Verbindungen ermöglicht die empfindliche spektrophotometrische Bestimmungen für Praseodym in Gemischen der Seltenen Erden. So wurde auf Grund der Abnahme der roten Färbung des o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfats das Praseodym in Cer-freien schwefelsauren Lösungen spektrophotometrisch bestimmt.

Die oxydierende Wirkung der festen Praseodym(IV)-salze konnte durch Reaktionen in fester Phase bzw., wie *K. Peters*¹⁸⁻²⁰ sie bezeichnet, durch mechanochemische Reaktionen nachgewiesen werden. Diese sind hier sogar empfindlicher als Reaktionen in flüssiger Phase, da die Stabilität des Praseodym(IV) in den festen Verbindungen größer ist.

Das Prinzip dieser Methode besteht im folgenden:

Das feste Praseodym(IV)-sulfat bzw. die festen Praseodym(IV)-sulfatokomplexe werden mit leicht oxydierbaren anorganischen Verbindungen oder mit organischen Leukobasen oder Redoxindikatoren vermischt und intensiv

¹⁸ *K. Peters*, Anz. Öst. Akad. Wiss., math. naturwiss. Kl. 191 (1953).

¹⁹ *H. Ballozo* und *K. Peters*, Mikrochim. Acta [Wien] 1960, 313.

²⁰ *K. Peters* und *Sw. Pajakoff*, Mikrochim. Acta [Wien] 1961, 313.

vermahlen. Das gebildete Reaktionsprodukt ist gefärbt und die farbgebende Komponente durch Anwendung organischer Lösungsmittel meistens extrahierbar, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion gesteigert werden kann. So wird durch Vermahlen von festem Praseodym(IV)-sulfat oder Ammonium-Praseodym(IV)-sulfat mit Kaliumjodid Jod freigesetzt, das man dann mit Chloroform extrahieren kann. Desgleichen wird Leukomalachitgrün zu Malachitgrün oxydiert.

Beim Auflösen von Praseodym(IV)-sulfat bzw. von Praseodym(IV)-sulfatokomplexen in konz. HNO_3 , HCl oder Flußsäure unter Vermeidung jeder Erwärmung bilden sich gelbe Lösungen, aus welchen nach kurzer Zeit, besonders beim Abkühlen auf $0-10^\circ\text{C}$, gelbe Kristalle ausfallen, die nicht nur SO_4^{2-} , sondern auch NO_3^- , Cl^- , F^- -Ionen enthalten. Diese Verbindungen stellen Acidokomplexverbindungen des Praseodym(IV) mit zwei verschiedenen Liganden dar.

Bei tropfenweiser Zugabe einer Praseodym(IV)-sulfatlösung zu vorgelegten, stark ammoniakalischen Ammoniumcarbonat- und Ammoniumoxalatlösungen wird kein Niederschlag ausgefällt, solange die Reaktion alkalisch ist. Es bilden sich dabei Praseodym(IV)-carbonato- und Praseodym(IV)-oxalatokomplexe. Bei Zugabe einer Praseodym(IV)-sulfatkomplexlösung zu vorgelegter konz. NaOH fällt ein gelber Niederschlag von Praseodym(IV)-hydroxyd aus. Diese Methode ist die einfachste für die Herstellung reinsten Praseodym(IV)-hydroxyds.

Diskussion der Ergebnisse

Die Existenz vierwertiger Verbindungen des Praseodyms ist für die Analytik dieses Elementes sowie für dessen Abtrennung von den übrigen Seltenerdelementen von großer Bedeutung.

Verschiedene Störungen, welche bei spektrophotometrischen Praseodymbestimmungen sowie bei Trennungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, Ionenaustausch und Fällungsoperationen auftreten, sind auf das Vorhandensein vierwertiger Praseodymverbindungen zurückzuführen. So gelingt die Trennung des Cers vom Praseodym in konzentrierten Lösungen besonders bei Gegenwart von Oxydationsmitteln nur sehr schwer, da das Praseodym teilweise vierwertig vorliegt und als solches infolge seiner Ähnlichkeit mit dem Cer(IV) die Cer-fractionen verunreinigt. Deshalb sind auch bei der fraktionierten Kristallisation der Seltenerd-sulfate die Cer(IV)-sulfatfraktionen immer stark mit Praseodym verunreinigt, da das Praseodym(IV)-sulfat mit dem Cer(IV)-sulfat isomorph auskristallisiert. Aber auch andere Trennungsmethoden, wie die Fällung der Chloride durch Sättigen der konzentrierten Lösungen des Praseodyms und Cers mit HCl und Chlorgas oder das Digerieren der Hydroxyde in konzentrierten Alkalilösungen, das Schmelzen mit Na_2O_2 oder Alkalinitrat, die Fällung mit KJO_3 in salpetersaurer Lösung und die Trennung mittels Ionenaustausch, werden durch das Auftreten von Praseodym(IV)-verbindungen gestört. Das Verhalten des Praseodymnitrats in Alkalinitratschmelzen sowie die Sonderstellung der Carbonatkomplexe des Praseodyms im alkalischen Medium, welche in ihrer Stabilität immer

hinter den Cer(IV)-komplexen eingereiht werden, sind ebenfalls durch die Existenz von Praseodym(IV)-verbindungen zu erklären. Schließlich deutet auch die Beobachtung, daß die Absorptionsmaxima frischer, durch Auflösen von Praseodymdioxyd in konzentrierter Schwefelsäure hergestellter Praseodymsulfatlösungen sehr breit und unscharf sind, auf die gleichzeitige Anwesenheit von Praseodym(III)- und Praseodym(IV)-ionen hin.

Die Möglichkeit, das Praseodym quantitativ in die vierwertige Form überzuführen, ergibt jedoch neue Aspekte für dessen Abtrennung von den übrigen Seltenerdelementen. So kann die für die Abtrennung des Cers von den anderen Seltenerdelementen übliche Oxydationsmethode auch auf das Praseodym angewandt werden. Die anschließende Trennung des Cers vom Praseodym ist dann leicht durch selektives Überführen des Praseodyms in die dreiwertige Form durchzuführen.