

**Über die Auflösung der Seltenerdoxide in methanolischen Ammoniumacetatlösungen und die Darstellung von Verbindungen des Typs  $Ln(OAc)_3 \cdot 3NH_4OAc \cdot 1H_2O$  bzw.  $Ln(OAc)_3 \cdot 1NH_4OAc \cdot 1H_2O$**

Von

**J. Mikler und Helga Auer-Welsbach**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 20. September 1965)

Die Oxide der Lanthanide und des Yttriums lösen sich beim Erhitzen in methanol. Ammoniumacetatlösungen. Aus den Lösungen konnten Verbindungen vom Typ  $Ln(OAc)_3 \cdot 3NH_4OAc \cdot 1H_2O$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) bzw.  $Ln(OAc)_3 \cdot 1NH_4OAc \cdot 1H_2O$  ( $Ln = Er, Yb, Y$ ) isoliert werden.

Die höheren Oxide  $PrO_{1,83}$  und  $TbO_{1,75}$  lösen sich nur unvollständig unter Valenzdisproportionierung. Der Löserückstand besteht aus  $PrO_2$  bzw.  $TbO_2$ .

The oxides of the lanthanides and yttrium are dissolved in the heat by methanolic ammonium acetate solutions. From the obtained solutions compounds of the type  $Ln(OAc)_3 \cdot 3NH_4OAc \cdot 1H_2O$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) and  $Ln(OAc)_3 \cdot 1NH_4OAc \cdot 1H_2O$  ( $Ln = Er, Yb, Y$ ), respectively, could be isolated.

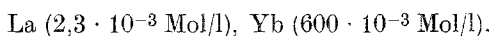
The higher oxides  $PrO_{1,83}$  and  $TbO_{1,75}$  react incompletely and disproportionation of valence is observed. The residues consist of  $PrO_2$  and  $TbO_2$ , respectively.

Ausgehend von der Beobachtung, daß aus methanolischem Medium gebildete hydrolytische Niederschläge der Seltenerdionen durch Zugabe von festem Ammoniumacetat wieder vollständig in Lösung gebracht werden konnten, fanden wir, daß selbst hochgeglühte Oxide der Lanthanide in fast gesättigten Lösungen von Ammoniumacetat ( $NH_4OAc$ ) in Methanol in Lösung gehen, wenn das Reaktionsgemisch genügend lang unter Rückfluß erhitzt wird. Auch andere Ammoniumverbindungen reagieren unter den genannten Bedingungen; allerdings in den meisten Fällen unter Bildung von schwerlöslichen Reaktionsprodukten, welche noch nicht umge-



durch *Debye—Scherrer*-Aufnahmen nachgewiesen werden. Auf die genaue Zusammensetzung der schwereren Vertreter (Sm—Ho) des Typs (I) konnte ebenfalls nur aus der Analogie der Debyeogramme geschlossen werden, da die entsprechenden Verbindungen unter den bisher untersuchten Trocknungs- bzw. Lagerungsbedingungen langsam Gewicht verlieren. Ein für die Analyse geeigneter Zustand konstanten Gewichts ist nicht faßbar. Die Anfangsglieder sind jedoch wesentlich stabiler. So erlitt die Lanthanverbindung während 24stdg. Kontaktes mit der freien Atmosphäre keine meßbare Gewichtsänderung. Versuche mit der entsprechenden Dysprosumverbindung lassen erkennen, daß die Stabilität gegenüber langsamer Zersetzung durch den Essigsäurepartialdruck der umgebenden Atmosphäre bestimmt wird. Über Mischungen aus 40 Gewichtsteilen Eisessig und 60 Gewichtsteilen (conc.)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgte eine stetige Gewichtszunahme des Präparats, während bei Änderung des Mischungsverhältnisses auf 39:61 bereits langsame Gewichtsabnahme beobachtet wurde.

Gelegentlich der einzelnen Aufarbeitungen wurden auch Löslichkeitsbestimmungen an den Mutterlaugen durchgeführt. Es ergaben sich aber für verschiedene Ansätze eines gegebenen Elements stark differierende Werte, was auf Übersättigungserscheinungen schließen läßt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß sich in Abhängigkeit von der Zeit unterschiedliche Mengen an Essigsäuremethylester bilden. Aus den Werten kann man aber trotzdem auf zunehmende Löslichkeit mit wachsender Ordnungszahl schließen. Zur Illustration seien — vorbehaltlich der erwähnten Umstände — die Werte für die beiden Endglieder angeführt:



Ein bemerkenswertes Verhalten findet man beim Lösen der Oxide von Praseodym und Terbium mit höherem Sauerstoffindex. Im Falle des  $\text{PrO}_{1,83}$  hinterbleibt ein schwarzer, im Falle von  $\text{TbO}_{1,75}$  ein rostbrauner Löserückstand, während aus den Filtraten die entsprechenden Verbindungen vom Typ I auskristallisieren. Auf Grund von Pulveraufnahmen konnten die Löserückstände als  $\text{PrO}_2$  bzw.  $\text{TbO}_2$  identifiziert werden. Es tritt demnach eine Valenzdisproportionierung auf, wie sie für andere Medien schon von *Prandtl* und *Huttner*<sup>1</sup> und von *Brauer* und *Pfeiffer*<sup>2</sup> nachgewiesen worden ist. Für  $\text{TbO}_{1,75}$  ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) als Substrat finden *Brauer* und *Pfeiffer*<sup>2</sup> u. a.  $\text{TbO}_2$  und  $\text{TbO}_{1,823}$  als Rückstand, während wir lediglich  $\text{TbO}_2$  finden. Das könnte aber auch auf das für den betrachteten Fall zu geringe Auflösungsvermögen der üblichen Pulverkameras zurückzuführen sein.

<sup>1</sup> *W. Prandtl* und *K. Huttner*, Z. anorg. allgem. Chem. **149**, 235 (1925).

<sup>2</sup> *G. Brauer* und *B. Pfeiffer*, J. Less-Common Met. **5**, 171 (1963); Angew. Chem. **74**, 716 (1962).

Es erschien interessant, diese Reaktion auf ihre Eignung zur Reinigung von durch Fremderden verunreinigten Oxiden der genannten Elemente zu untersuchen. Versuche mit einem Praseodymoxid, welches ca. 6 At% Nd enthielt, ergaben aber keine Änderung des Neodymgehalts im  $\text{PrO}_2$ -Rückstand.

### Versuchsdurchführung

Die verwendeten Chemikalien waren alle von p. A.-Qualität. Die Alkohole wurden in ungetrocknetem Zustand verwendet. Die Reinheit der Seltenerdoxide war mindestens 99,9%.

Die Reaktionslösung für die Darstellung der „Seltenerdacetate“ enthielt 34 g Ammoniumacetat auf 100 ml Methanol.

Nachstehend sind die auf 50 ml Lösung einzusetzenden Mengen Oxid (in Gramm) angegeben, welche eine Kristallisation gewährleisten: La (1), Ce\* (1,3), Pr (1), Nd (2), Sm (2), Eu (3) Gd (4,) Tb (2), Dy (3), Ho(3), Er (3,4), Yb (5), Y (4). Die erforderlichen Reaktionszeiten hängen stark von der thermischen Vorgeschichte der Oxide ab. Ein Gramm hochgeglühtes Yttriumoxid benötigt zu seiner vollständigen Auflösung ca. 11 Tage, während die gleiche Menge eines Oxids, welches durch Verglühen des Oxalats bei  $560^\circ\text{C}$  hergestellt worden war, sich in ca. 14 Stdn. löste. Aus diesem Grund wurden für die meisten Präparationen bei dieser Temperatur hergestellte Oxide verwendet. Im Falle der höheren Oxide des Praseodyms und Terbioms mußte mehrere Tage erhitzt werden, um die Sättigungskonzentration in der Lösung zu erreichen. Die Badtemp. betrug in allen Fällen zwischen  $110$  und  $120^\circ\text{C}$ .

Nach vollständiger oder weitgehender Auflösung des Substrats wurden die Lösungen heiß filtriert (Heißwassertrichter). Nach dem Erkalten trat meist spontane Kristallisation ein. In einigen Fällen (Ho, Yb, Y) mußten die Lösungen angeimpft werden. Die notwendigen Impfkristalle konnten vom Auslaufende des Heißwassertrichters abgeschabt werden. Die Kristalle wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und 2- bis 3-mal mit kaltem Methanol ausgewaschen. Sodann wurden sie über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz (nicht in allen Fällen zu erreichen; s. oben) aufbewahrt. Die Analyse der Präparate erfolgte teils gravimetrisch, teils komplexometrisch mit Xylenorange als Indicator.

### Diskussion

Die beschriebenen Lösungsvorgänge stehen in direkter Analogie zu den von *Audrieth* und Mitarbeitern<sup>3, 4, 5</sup> untersuchten Umsetzungen in Schmelzen von Ammoniumverbindungen. Auch im vorliegenden Fall konnte stets Ammoniak als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Man kann daher annehmen, daß die Reaktion nach der Gleichung

\* Basisches Cer(III)-carbonat, da  $\text{CeO}_2$  nicht reagiert.

<sup>3</sup> *L. F. Audrieth* und *M. T. Schmidt*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **20**, 221 (1934).

<sup>4</sup> *B. S. Hopkins* und *L. F. Audrieth*, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **66**, 135 (1935).

<sup>5</sup> *L. F. Audrieth*, *A. Lang* und *R. E. Edwards*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 428 (1936).

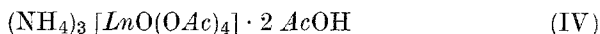


abläuft.

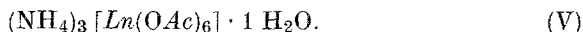
Möglicherweise bilden sich auch bei der Umsetzung von festem Ammoniumacetat und Lanthanidoxiden<sup>4</sup> primär Verbindungen von ähnlichem oder gleichem Typ. Setzt man nämlich  $\text{La}(\text{OAc})_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{OAc} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  längere Zeit einer Temperatur von 110° C aus, so erhält man einen Rückstand, dessen Zusammensetzung der des wasserfreien Acetats,  $\text{La}(\text{OAc})_3$ , entspricht, während das Debyeogramm auf das von *Seaton*, *Sherif* und *Audrieth*<sup>6</sup> hergestellte Hemihydrat  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  weist, welches von diesen Autoren als Oxoacetat  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{OAc})_4 \cdot 2 \text{HOAc}$  (III) formuliert wird. Dies steht im Einklang mit der Feststellung<sup>4, 6</sup>, daß bei der Darstellung von „wasserfreien“ Seltenerdacetaten über die trockene Erhitzung des Oxids mit Ammoniumacetat und anschließende Verdampfung des überschüssigen Reagens stets unreine Produkte entstehen.

Im Zusammenhang mit der beobachteten Auflösung von Lanthanidoxiden in methanolischen Ammoniumacetatlösungen ist auch der Befund von *Lecoq de Boisbaudran*<sup>7</sup> zu erwähnen, daß die Ammoniakfällung von „Didym“ in Gegenwart von Ammoniumacetat unvollständig bleibt. *Prandtl* und *Rauchenberger*<sup>8</sup> untersuchten die Systeme Lanthanidoxid—wäßrige Ammoniumchloridlösungen, stellten aber nur eine teilweise Auflösung fest, da sie in verschlossenen Gefäßen arbeiteten. Unter Rückflußbedingungen, welche ein Entweichen des gebildeten Ammoniaks erlauben, konnten wir  $\text{La}_2\text{O}_3$  auch in rein wäßrigen Ammoniumacetatlösungen vollständig auflösen. Allerdings war der Zeitbedarf größer als in alkoholischem Medium.

Was die adäquate Formulierung der Verbindungen vom Typ I betrifft, so sind wir der Auffassung, daß sie besser als Oxoverbindungen



beschrieben werden, als durch die Formel



Allerdings formulieren *Pospelova* und *Zaitseva*<sup>9</sup> eine von ihnen auf anderem Wege hergestellte Cerverbindung von der gleichen Stöchiometrie nach der Schreibweise V als  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ce}(\text{OAc})_6] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ . Welche Gründe dafür maßgebend waren, entzieht sich unserer Kenntnis, da uns die Arbeit nicht im

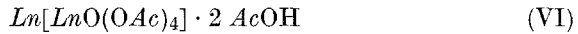
<sup>6</sup> *J. A. Seaton, N. F. Sherif und L. F. Audrieth*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 222 (1959).

<sup>7</sup> *Lecoq de Boisbaudran*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **111**, 393 (1890).

<sup>8</sup> *W. Prandtl und J. Rauchenberger*, *Ber. dt. chem. Ges.* **53**, 843 (1920).

<sup>9</sup> *L. A. Pospelova und T. F. Zaitseva*, *J. Neorgan. Khim.* **10**, 1097 (1965); *Chem. Abstr.* **63**, 2603 g (1965).

Original zugänglich ist. Für Formel IV spricht die oben erwähnte Beeinflussung der Stabilität durch den Essigsäurepartialdruck. Ein Einfluß von Wasser oder Ammoniak in der Atmosphäre konnte nicht festgestellt werden. Das angeführte Oxoacetat<sup>6</sup> ließe sich dann durch die Schreibweise



formal zur Formulierung IV in Beziehung setzen. Tatsächlich konnten wir IV durch Einwirkung von methanolischem Ammoniumacetat auf III unter Rückflußbedingungen in geringer Ausbeute herstellen und an Hand der Röntgeninterferenzen identifizieren.