Das Lanthanhyperoxyd.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Aus den Hyperoxyden der Elemente, welche zu den geraden Reihen der 3. Gruppe des MENDELEJEV'schen Systems gehören, ist am eingehendsten das Borhyperoxyd bekannt. ETARD's Untersuchungen,¹ ebenso wie auch unsere² haben gezeigt, daß das Borhyperoxyd eine Säure ist, welche mit den Basen ziemlich beständige Salze bildet, im freien Zustande aber unbekannt ist. Obgleich auch für andere Elemente dieser Gruppe von CLEVE³ Hyperoxyde erhalten sind, wurden sie von ihm doch nicht näher untersucht; deshalb unternahmen wir das Studium des Lanthanhyperoxyds.

Das reine Lanthanoxyd haben wir aus dem käuflichen Oxyde gewonnen, welches Metalle der Gruppe des Didymium und Cerium enthielt. Dieses Oxyd wurde in Salpetersäure aufgelöst, zu der Lösung eine äquivalente Menge salpetersaures Ammonium zugesetzt, und das erhaltene Doppelsalz $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ zweimal nach AUER VON WELSBACH's Methode umkrystallisiert.⁴ Weitere Reinigung des Doppelsalzes von Beimischungen wurde nach SCHEELE's Methode⁵ durch Krystallisation in neutraler Lösung durchgeführt. Nach zehn Umkrystallisationen erhielten wir vollständig farblose Krystalle, und die spektroskopischen Untersuchungen bewiesen, daß die für Didymium charakteristischen Absorptionslinien fehlten. Eine Beimischung des Cers wurden durch zweifache Fällung des Lanthans als oxalsaures Salz entfernt, und nach dem Glühen dieses letzteren

¹ ETARD, *Compt. rend.* **91**, 931.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 678 und 953.

³ *Bull. Soc. Chim.* [2] **43**, 53.

⁴ *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch.* (II. Abt.) **92**, 319.

⁵ SCHEELE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 40.

erhielten wir vollständig weißes Lanthanoxyd. Dieses Lanthanoxyd wurde in salpetersaures Salz übergeführt und in Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd durch Ätzkali das Lanthanhyperoxyd gefällt. Dabei entstand ein weißer, gelatinöser Niederschlag, welcher auf das Filter übertragen, rasch durch eine Wasserpumpe abgesaugt und zuerst mit einer schwachen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd bis zur Entfernung des Ätzkalis, sodann mit Wasser zur Entfernung des mechanisch beibehaltenen Wasserstoffhyperoxyds durchgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf einer porösen Thonplatte wurde der Niederschlag analysiert, dabei beachteten wir hauptsächlich die Feststellung des Verhältnisses zwischen dem aktiven Sauerstoffe und La_2O_3 .

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. Angewandt 0.3326 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 18.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 4.27 % Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung La_2O_3 angewandt 0.3187 g, gefunden 0.1411 g La_2O_3 oder 43.96 %.

2. Angewandt 0.308 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 17.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 4.28 % Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung La_2O_3 angewandt 0.4482 g, gefunden 0.200 g oder 44.6 % La_2O_3 .

Gefunden:

O (aktiver)	. .	4.27	4.28 %
La_2O_3	. . .	43.96	44.6 „
H_2O	. . .	51.77	51.12 „ (aus der Differenz).

Aus der Analyse kann man sehen, daß das Verhältnis zwischen dem aktiven Sauerstoffe und $\text{La}_2\text{O}_3 = 2\text{O}:\text{La}_2\text{O}_3$ ist, also kann die Zusammensetzung des Lanthanhyperoxyds durch die Formel $\text{La}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{HLaO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden.

Das Lanthanhyperoxyd stellt, wie wir eben schon erwähnt haben, eine gelatinöse Substanz dar, welche sehr an Aluminiumoxydhydrat erinnert. Bei der Einwirkung von schwacher H_2SO_4 zersetzt es sich unter Wasserstoffhyperoxydbildung; konz. Schwefelsäure entwickelt stark ozonierten Sauerstoff. Kohlensäure zersetzt das Lanthanhyperoxyd unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und kohlensaures Lanthanoxyd. Beim Verweilen unter dem Exsiccator über H_2SO_4 und Natronkalk, also in einer kohlensäurefreien Atmosphäre, verliert Lanthanhyperoxyd allmählich Wasser und zersetzt sich teilweise unter Sauerstoffverlust, wie es folgende Analyse zeigt:

Angewandt 0.2282 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 18.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.11 % Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung La_2O_3 angewandt 0.2896 g, gefunden 0.225 g oder 77.68 % La_2O_3 .

Gefunden:

O (aktiver).	6.11 %
La_2O_3	77.68 „
H_2O	16.21 „ (aus der Differenz).

Die Daten der Analyse zeigen, daß das Verhältnis zwischen dem aktiven Sauerstoffe und $\text{La}_2\text{O}_3 = 1.63:1$, und nicht $2:1$, wie in dem frisch zubereiteten Lanthanhyperoxyd ist.

Obgleich bei gewöhnlicher Temperatur das Lanthanhyperoxyd sich teilweise mit Verlust des aktiven Sauerstoffes zersetzt, so ist trotzdem sogar bei langem Erwärmen bis 200° nicht vollständige Zersetzung hervorzurufen.

Also trotzdem Lanthan zur Borgruppe gehört, so besitzt doch sein Hyperoxyd, gleich dem Oxide, basische Eigenschaften und ist nicht im stande, sich mit Basen zu vereinigen und Salze zu bilden. Was sein Verhältnis zur Kohlensäure anbetrifft, so erinnert uns in dieser Beziehung das Lanthanhyperoxyd an die Metallhyperoxyde.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1899.