

Über die Sulfide der seltenen Erden.

II. Mitteilung: Über die Sulfide des Lanthans und Praseodyms.

Von

WILHELM BILTZ.

An anderer Stelle¹ sind von mir vor einigen Jahren zwei Sulfide des Cers beschrieben worden: das Cersesquisulfid, Ce_2S_3 , und das Cerdisulfid, CeS_2 . Das zweite besitzt nicht den Charakter, den man bei der Fähigkeit des Cers, in Salzen vierwertig aufzutreten, erwarten könnte, sondern es ist ausgesprochenermassen ein Polysulfid. So kann es nicht überraschen, daß sich die Fähigkeit, solche Sulfide zu bilden, auch bei den übrigen seltenen Erden von der konstanten Salzvalenz 3 wiederfindet. Wenn man von der Existenz höherer Oxyde auf die höherer Sulfide schließen will, so war zu dem vorliegenden Zwecke vor allem das Praseodym mit seinem wohlbekannten Superoxyd ins Auge zu fassen. Eine Andeutung der Existenz höherer Oxyde lag ferner beim Lanthan vor: wie JOB² fand, vermögen Lanthansalze ebenso wie Cersalze die Oxydation des Hydrochinons durch Chromsäure katalytisch zu beschleunigen. — Was die Sesquisulfide dieser Erden anbelangt, so waren sie zwar schon von MUTHMANN und STÜTZEL³ beschrieben worden; indessen sind die bereits vor längerer Zeit gemachten Angaben ergänzungsfähig und die Verhältnisse liegen keineswegs so schlicht und schematisch, wie man zuerst annehmen möchte.

Das Lanthanausgangsmaterial stammte aus den Fabriken von Drosbach und von Chenal, Douilhet et Cie. Eines der Präparate von Drosbach wurde nach der Kaliumcarbonatmethode von R. J. MEYER⁴ noch besonders gereinigt; indessen liefs sich Cer nach der vorzüglichen qualitativen Methode⁵ eben dieses Autors auch

¹ Erste Mitteilung vgl. *Ber.* **41** (1908), 3341.

² *Compt. rend.* **136** (1903), 45.

³ *Ber.* **32** (1899), 3413.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 108.

⁵ Versetzen der Lösung der Erdchloride mit überschüssiger konzentrierter Kaliumkarbonatlösung, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist und Prüfen der klaren Lösung mit einem Tropfen verdünnten Wasserstoffsuperoxyds.

in den Proben aus der Fabrik schon nicht mehr nachweisen. Durch Einengen der Lanthansulfatlösung wurde zunächst das Enneahydrat bereitet, das im Schwefeldampfbade oder bequemer im Heraeustiegelofen bei 500—600° entwässert wurde. Aus dem Gewichtsverluste ergab sich 22.28 und 22.23% Wasser; ber. 22.26%. Zur Analyse der Lanthanverbindungen ist einiges zu bemerken, was in älteren Arbeiten nicht immer berücksichtigt worden ist. Entwässertes Lanthansulfat ist, wie BRAUNER anlässlich der Atomgewichtsbestimmung des Lanthans hervorhob, hygroskopisch, und zwar kann der dadurch veranlasste Fehler auch bei minder anspruchsvollen Analysen ins Gewicht fallen. Die Lösung meines reinen Lanthansulfats war gegen Methylorange neutral, gegen Lackmus schwach sauer. Das zwischen 500 und 600° entwässerte Sulfat löste sich mit einer Spur Trübung; ein nur auf dem Wasserbade getrocknetes Sulfat löste sich völlig klar. Es war mir nicht möglich, Lanthansulfat oder abgeröstete Lanthansulfide lediglich durch Erhitzen in schwefelfreies Lanthanoxyd überzuführen, wie das auffälligerweise MUTHMANN und STÜTZEL bei allen von ihnen untersuchten Erden gelungen war. Vielmehr erwiesen sich die selbst nach langem Glühen im Heraeustiegelofen unter der dissoziationsbefördernden Wirkung von Ammoniakdämpfen erhaltenen Präparate nach der Heparprobe stets als schwefelhaltig, obgleich die Temperatur bisweilen bis zum Erweichen der Porzellantiegelglasur gesteigert worden war. In einem Beispiel wurde statt der erwarteten 0.1828 g La_2O_3 eine Auswage von 0.2222 g erhalten, was einem Abbau bis zu dem basischen Sulfat $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ entspricht, der 0.2277 g erfordern würde. In Übereinstimmung hiermit steht der Befund BRILLS,¹ wonach bei der systematischen thermischen Zersetzung von Lanthansulfat eben dieses basische Sulfat bei 950—1050° erhalten wird, während Oxyd erst über 1200° entsteht. Berücksichtigt man, daß BRILL mikrochemisch arbeitete, so ist der Abbau größerer Mengen Lanthansulfats bis zum Oxyd mit Hilfe eines einfachen Gebläses in angemessenen Zeiten kaum zu erwarten. Eben wegen dieser Tendenz zur Bildung schwer zersetzlichen basischen Sulfats ist die Fällung von Lanthansulfat mit Ammoniak nicht empfehlenswert. Fällt man mit Oxalsäure, so ist ein merklicher Überschufs freier Mineralsäure zu vermeiden, da man bei der Löslichkeit des Oxalats sonst zu niedrige Werte erhält. Ich pflege das Lanthan aus der mit einigen Tropfen ver-

¹ *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 469.

dünnter Natriumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemachten Lösung in der Siedehitze mit siedender Oxalsäurelösung zu fällen, den möglichst kleinen Oxalsäureüberschuß mit Ammoniak abzustumpfen und den Niederschlag nach längerer Zeit kalt zu filtrieren und kalt mit schwach ammoniakalischem Wasser auszuwaschen. Das Filtrat kann bei der Analyse von Lanthansulfat zur Ermittlung der Schwefelsäure dienen; die Schwefelsäure vorher auszufällen, ist natürlich untunlich, da hierbei infolge der Bildung von Lanthanschwefelsäure ein erhebliches Minus entstünde.

0.7035 g entwässerten Lanthansulfats (DROSSBACH) gaben 0.4046 g La_2O_3 .

0.6650 g entwässerten Lanthansulfats (CHENAL, DOUILHET) gaben 0.3835 g La_2O_3 .

0.7035 g entwässerten Lanthansulfats (DROSSBACH) gaben 0.8656 g BaSO_4 .

	Gef.:	Ber.:
La	49.04 %; 49.17 %	49.10 %
SO_4	50.62 %	50.90 %

An Praseodymmaterial standen mir drei Proben, die sämtlich von DROSSBACH hergestellt waren, zu Gebote: 1. eine ältere, 2. eine jüngere und 3. eine ältere, mir freundlichst von dritter Seite überlassene Probe. Probe 2 war bei weitem die reinste; über die Zusammensetzung der beiden übrigen wird, da mit ihr der Verlauf der Sulfidardarstellung im engsten Zusammenhange steht, an einer späteren Stelle dieser Abhandlung gesprochen werden. Die Bestimmung des Praseodyms erfolgte durch Fällen mit Oxalsäure, Verglühen und Überführen des entstandenen Mischoxyds in Praseodymsulfatanhydrid durch Lösen des Verglührückstandes in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure, Abrauchen und Trocknen bei 500—600° unter Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat. Ebenso verfuhr man bisweilen übrigens auch bei der Auswage von Lanthan.

Im Verlaufe der Arbeit, bei der sehr häufig das Ausgangsmaterial aus den erhaltenen Präparaten zurückgewonnen werden mußte, erwies es sich als bequem, über ein Verfahren zu verfügen, das gestattete ohne Eindampfen schnell und ergiebig die Sulfate aus ihren Lösungen abzuscheiden. Es gelingt dies durch Fällen mit Alkohol. Fügt man zu einer neutralen oder nahezu neutralen Lösung von Lanthan- oder Praseodymsulfat etwa $\frac{3}{4}$ des Volumens Alkohol, so scheiden sich die Sulfate fast quantitativ ab; das abgesaugte Filtrat gibt jeweils mit Oxalsäure nur eine geringe Trü-

bung. Das Praseodymsulfat fällt hierbei als Oktohydrat in schön seidig glänzenden, hellmeergrünen Blättchen, die sich vorzüglich ab-saugen lassen. 2.9000 g der lufttrockenen Substanz gaben bei 500 bis 550° entwässert 0.5860 g Gewichtsabnahme, entsprechend 20.20% H_2O . Berechnet für $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 20.20% H_2O . Beim Einengen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich, wie bekannt, das Pentahydrat ab. Genau ebenso verhält sich Neodym. 6.4115 g bei Wasserbadtemperatur auskristallisierten Sulfats verloren bei 500—550° 0.8730 g entsprechend 13.62% H_2O ; für Penta-hydrat berechnet 13.51%. Dieses Hydrat ist bisher noch nicht beschrieben worden. Durch Fällern der kalten Lösung mit Alkohol erhält man hell rosarote seidenglänzende Blättchen des Okto-hydrats. 1.9306 g gaben bei 500—550° 0.3816 g Gewichtsverlust, entsprechend 19.76% H_2O ; berechnet 19.99% H_2O .

Fällte man neutrale oder schwach schwefelsaure Lanthansulfat-lösungen mit der nötigen Menge Alkohol, so erhielt man eine ver-filzte, feinkristallisierte Masse von Nadelchen mit 23.3—23.4% H_2O . Liefs man eine Lanthansulfatlösung in dünnem Strahl unter Um-rühren in das Fünffache der nötigen Menge Alkohol einfließen, so schied sich ein flockiger, auch unter dem Mikroskop amorph er-scheinender Niederschlag ab, der lufttrocken 20.1% H_2O enthielt. Da sich für das Enneahydrat 22.3% Wasser berechnen, so halten die zuerst genannten kristallinischen Niederschläge, offenbar zufolge ihrer feinkristallinischen Beschaffenheit etwas überschüssiges Wasser zurück. Das zu zweit erhaltene amorphe Präparat nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Oktohydrat mit 20.3% Wasser. In-dessen dürfte dies zufällig sein; denn LÖWENSTEIN¹ konnte bei der systematischen Entwässerung des Enneahydrats nur ein Hexahydrat und ein Trihydrat erhalten. Die aus den alkoholgefällten Sulfaten gewonnenen wasserfreien Sulfate sind viel lockerer und voluminöser als die mit den aus Wasser kristallisierten Präparaten erhaltenen. Diese lockere Beschaffenheit erwies sich indessen nicht als förderlich für die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Schwefelwasserstoff, wie man hätte vermuten können.

Systematische Versuche über die zur Fällung der Sulfate nötige Menge Alkohols ergaben zwischen Lanthan und Praseodym keinen merklichen Unterschied. Je 100 ccm der 0.8—1%igen Sulfatlösungen zeigten bei Zusatz von 50 ccm Alkohol beginnende Trübung, bei 60 ccm deutliche Ausfällung und von 70 ccm an fast völlige Fällung.

¹ *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 108.

Zur Darstellung der Sulfide erhitzte man die wasserfreien Sulfate, wie früher, in einem getrockneten Schwefelwasserstoffstrom. Die Apparatur und das Verfahren dabei war ganz das früher¹ eingehend beschriebene; besonders bewährte sich zur Ausführung mehrerer Versuche hintereinander die am angegebenen Orte beschriebene und skizzierte Zugvorrichtung. Der benutzte Schwefelwasserstoff passierte eine 2 m lange Schicht von Chlorcalcium; er enthielt ca. 10% Wasserstoff, war aber frei von merklichen Mengen Sauerstoffs; seine Geschwindigkeit betrug etwa eine Blase pro Sekunde. Die Analyse der erhaltenen Produkte auf Schwefel hin war ebenfalls die gleiche, wie früher: Zersetzen der Proben mit Säure, Auffangen des Schwefelwasserstoffs in titrierter Silberlösung und Auswägen eventuell ungelöst gebliebenen Polysulfidschwefels. Zur Zersetzung von Proben, die auf Polysulfid geprüft werden sollen, empfiehlt sich verdünnte Schwefelsäure; nicht Essigsäure, die, wie bereits LIEBERMANN² fand, Schwefel etwas löst.

1. Lanthansulfide.

a) Lanthandisulfid. Die Existenzgebiete von Lanthansesquisulfid und Lanthandisulfid in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sind nicht so scharf getrennt, wie die der entsprechenden Cerverbindungen, sondern durch ein Gebiet einer festen Lösung beider Stoffe verbunden. Man befindet sich etwas unterhalb der eigentlichen Disulfidzersetzungstemperatur, wie sie sich thermochemisch (vgl. unten) zu ca. 670° ermitteln läßt, schon nicht mehr in dem Gebiete stabiler Existenz dieses Körpers. Man kann also bei der Herstellung des Disulfids nur im günstigen Falle auf ein Präparat von theoretischem Polysulfidgehalte rechnen, sofern die nötige Zeitdauer der Erhitzung nicht überschritten war. „Es zersetzt sich“, wie man früher zu sagen pflegte, „der Stoff bereits unterhalb seiner Entstehungstemperatur“. Am günstigsten arbeitet man bei ca. 580 bis 600°, wobei 2—3 g Sulfat etwa 16 Stunden zur Überführung in Disulfid erforderten.

0.2410 g Substanz verbrauchten 35.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 und ergaben 0.0173 g Polysulfidschwefel. 0.1824 g Substanz ergaben 0.0126 g Polysulfidschwefel und 0.2545 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

¹ Ber. 41 (1908), 3341.

² Ber. 10 (1877), 866.

Gef.:	Ber. für $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot \text{S}$:
23.6 %	23.7 % sulfidischem S
7.8 und 6.9 %	7.9 % Polys. S
68.5 %	68.4 % La

Bei Temperaturen von 500° dauerte bei der Schwefelung die völlige Reduktion des Sulfats zu lange, als daß dabei das Disulfid rein erhalten geblieben wäre und es resultierten Präparate mit nur 3.4—6.2% Polysulfidschwefel. Die Farbe des Lanthandisulfids ist braungelb; sein Polysulfidcharakter zeigt sich bei der Zersetzung des Stoffes mit starker Salzsäure durch die Bildung von Wasserstoffsulfid an.

b) Abbau von Lanthandisulfid zu Lanthanesquisulfid. Eine eingewogene Menge Disulfid wurde in der früher benutzten Versuchsanordnung bestimmte Zeiten im Schwefelwasserstoffstromen den nachstehenden Temperaturen ausgesetzt und die Gewichtsabnahme bestimmt.

t°	Zeit	Gewichts- abnahme in %	Farbe der Probe
560	60'	0	braungelb
618	30'	0.1	"
668	8 Std.	6.5	hellgelb
718	60'	7.2	"
817	60'	7.3	"
971	40'	7.3	"
1121	30'	7.4	"

Ein anderer, 4 Stunden lang bei 590° fortgesetzter Versuch ergab bei dieser Temperatur einen Schwefelverlust über 1%. Bei einem dritten Versuch wurde ein Disulfid 4 Stunden lang einer Temperatur von 720—770° ausgesetzt. Es enthielt hinterher laut Analyse noch 0.4% Polysulfidschwefel. Die Schwefelabgabe ist also über ein ziemlich weites Temperaturgebiet verteilt; ein bestimmter Zersetzungspunkt liegt nicht vor; schon bei niedriger Temperatur beginnt die Entschwefelung und noch bei hohen Temperaturen wird etwas Polysulfidschwefel zurückgehalten. Es erinnert dies Verhalten an die einschlägige Schilderung BRAUNERS:¹ „Physikalisch-chemisch ist der Umstand interessant, daß wir uns hier an der Grenze der chemischen Verbindungsfähigkeit befinden; denn die höheren Oxyde

¹ Z. f. Elektrochem. 14 (1908), 527.

(der seltenen Erden) bilden einen Übergang zu den Okklusionen, gerade so, wie die Hydride dieser Elemente einen Übergang zu den Legierungen bilden.“ Bei dem ersten, oben tabellierten Versuch war bei 668° bereits innerhalb einer Stunde eine Abnahme um 2% Schwefel zu bemerken gewesen. Das Einsetzen einer großen Entschwefelungsgeschwindigkeit liegt also zwischen 618 und 668° und kann zu rund 650° angenommen werden.

c) Lanthanesquisulfid wurde außer aus dem Disulfid auch direkt aus dem Sulfat erhalten, indem man eine anfänglich eingehaltene Temperatur von 600° allmählich auf 700° steigerte. Wie schon MUTHMANN und STÜTZEL beobachteten, ist das Sesquisulfid des Lanthans besonders wasserempfindlich. Da bei der Reduktion des Sulfats Wasser entsteht, so ist es erklärlich, wenn der Schwefelgehalt der Sesquisulfidpräparate unter dem berechneten bleibt, wie unter sehr zahlreichen Analysen die folgenden Beispiele zeigen.

0.1997 g	Subst. verbrauchten	29.95 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	→ 24.1% S
0.2373 g	„	36.0	„ $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	→ 24.4 „ S
0.2159 g	„	32.8	„ $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	→ 24.4 „ S
0.2303 g	„	34.6	„ $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	→ 24.1 „ S
0.1915 g	„	ergaben	0.1702 g La_2O_3	→ 75.8 „ La
0.1922 g	„	„	0.2937 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	→ 75.0 „ La
Ber.: 25.7% S 74.3% La				

Lanthanesquisulfid ist in der Kälte rein hellgelb, in der Hitze orangegelb gefärbt. Als man Lanthanesquisulfid 80 Minuten im Hochvakuum einer Gaedeölpumpe auf 1000—1250° erhitzte, zeigte es keine Spur von Schmelzen oder Verdampfen. Auf die Beziehung dieser Feuerbeständigkeit zu dem Verhalten der Sulfide des Aluminiums und Bors ist an anderer Stelle¹ hingewiesen worden.

d) Thermochemie der Lanthansulfide. Nach dem Theorem von NERNST war beim Cer auf Grund der Lösungswärmen der Zersetzungspunkt des Disulfids in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre zu 790° in hinreichender Annäherung an den beobachteten Wert (720°) berechnet worden. Da der Zersetzungspunkt des Lanthan-disulfids direkt nur schätzungsweise ermittelt werden konnte, so war eine thermochemische Kontrolle erwünscht. Die Lösungswärmen der beiden Sulfide ergaben sich, indem man genau, wie früher beschrieben, die Proben im OSTWALD-NERNSTschen Kalorimeter in

¹ Z. anorg. Chem. 71 (1911), 197.

17.7% iger Salzsäure löste. Da 100% ige reine Präparate der Sulfide zu den kalorimetrischen Messungen nicht vorlagen, so mußten ziemlich umfangreiche Korrekturen eingeführt werden, dergestalt, daß man die für die Sesquisulfide gemessenen Lösungswärmen durch Subtraktion der ihrem Gehalte an Oxysulfid entsprechenden Werte auf 100% iges Sesquisulfid umrechnete, indem man einräumte, der thermische Effekt des Oxysulfids setze sich additiv aus dem des Sesquisulfids und dem des Oxyds zusammen. Die Lösungswärme von Lanthanoxyd (aus Oxalat bereitet) unter denselben Versuchsbedingungen ergab sich für 100 g Substanz zu rund 33400 cal.

%-Gehalt der Präparate an La_2S_3 :	Lösungswärme von 100 g La_2S_3 korr.:
90.0	19900 cal.
92.6	18900 „
92.6	18800 „
91.2	18600 „
90.0	19600 „
<hr/>	
Mittel: 19200 cal.	

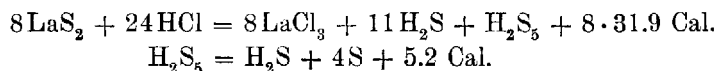
Die molekulare Lösungswärme von $\text{LaS}_{1.5}$ ist demnach 35900 cal.

Für Lanthandisulfid muß in entsprechender Weise wegen seines Oxyd- und wegen seines Sesquisulfidgehaltes doppelt korrigiert werden.

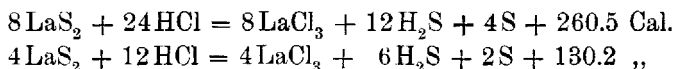
%-Gehalt der Präparate an LaS_2 :	Lösungswärme von 100 g LaS_2 korr.:
43.0	15400 cal.
87.3	16000 „
<hr/>	
Mittel: 15700 cal.	

Die molekulare Lösungswärme von LaS_2 ist demnach 31900 cal.

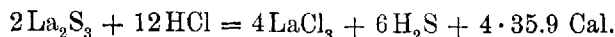
Da Lanthandisulfid bei der Zersetzung mit starker Salzsäure zunächst Wasserstoffpersulfid liefert, so ergibt sich die Lösungswärme unter Abscheidung von Schwefel nach den beiden Reaktionsgleichungen:



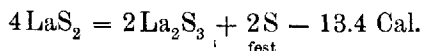
woraus folgt:



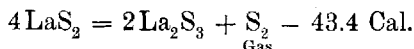
Subtrahiert man hiervon:



so ergibt sich:



Die Verdampfungswärme von 2S ist nach den neuesten Messungen von PREUNER¹ im Mittel rund 30.0 Cal. Die Dissoziationswärme von Lanthandisulfid unter Abscheidung eines Mols gasförmigen Schwefels ist also:



Für die Zersetzung von Cerdisulfid hatte sich auf gleichem Wege 48.5 Cal. ergeben, woraus ohne weiteres folgt, der Zersetzungspunkt des Lanthandisulfids müsse tiefer liegen, als der des Cerdisulfids. Experimentell war dieser Wert für das Lanthanpräparat an etwa 650° ermittelt worden. Für diese Temperatur findet man nach den Messungen PREUNERS² in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre einen Partialdruck des Schwefels von 0.0122 Atmosphären, wenn man nach VAN'T HOFF aus der Dissoziationskonstante $2.45 \cdot 10^{-5}$ ($T = 1218^\circ$; $Q = 40000 \text{ Cal.}$) die Konstante für $T = 923^\circ$ zu $1.23 \cdot 10^{-7}$ berechnet und hieraus nach der Reaktionsisotherme den Partialdruck ermittelt. Die NERNSTSche Näherungsgleichung für das heterogene Dissoziationsgleichgewicht des Lanthandisulfids nimmt dann die Form an:

$$\log 0.0122 = - \frac{43400}{4.57 \cdot T} + 1.75 \log T + 3$$

Hieraus folgt die Dissoziationstemperatur $T = 940^\circ$ und die Celsiusstemperatur zu rund 670°, was mit den Versuchen, die auf $t = 650^\circ$ schiefen liefen, viel besser stimmt, als man bei der komplizierten Herleitung der Zahl erwarten konnte. Setzt man die Zersetzungstemperatur des Cerdisulfids als Mittel von berechnet und gefunden zu $t = 755^\circ$ an, so folgt schließlich für die Beziehung beider Elemente zueinander, daß das Lanthandisulfid sich um etwa 100° früher zersetzt, als das Cerdisulfid. Für den Schwefeldruck einer Atmosphäre berechnet sich der Zersetzungspunkt des Lanthandisulfids

¹ G. PREUNER und W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 167.

² G. PREUNER und W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 163.

zu $t = 870^{\circ}$ gegenüber der entsprechenden Temperatur 985° beim Cer.

2. Praseodymsulfide.

Das Ausgangsmaterial 2., das sich nach der Probe von R. J. MEYER als cerfrei erwiesen hatte, liefert bei der Schwefelung des wasserfreien Sulfats ein Praseodymoxysulfid, Pr_2SO_2 .

Als 3.3 g Substanz 12 Stunden bei $550\text{--}570^{\circ}$ und weitere 6 Stunden bei 730° der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt worden waren, hinterblieb ein hellgelbgraues, SO_4 - und polysulfidfreies Pulver folgender Zusammensetzung:

0.1947 g Subst.	verbrauchten 11.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	$\rightarrow 9.3\%$ S
0.1947 g „	gaben 0.3185 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\rightarrow 80.8\%$ „ Pr
0.1997 g „	„ 0.3271 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\rightarrow 80.9\%$ „ Pr

Ber. für Pr_2SO_2 : 9.3% S 81.4% Tr

2.5 g desselben Sulfats lieferten bei 510° (23 Stunden) dasselbe Oxysulfid:

0.1915 g Subst. verbrauchten 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3 \rightarrow 8.9\%$ S

Dies Ergebnis erschien zuerst sehr auffällig. Denn es war MUTHMANN und STÜTZEL geglückt, auf demselben Wege Praseodymesquisulfid von theoretischer Zusammensetzung zu erhalten und in Gemeinschaft mit Herrn Dr. BURGER hatte ich früher sogar ein Praseodymdisulfid gewinnen können. Die Sachlage klärte sich dahin auf, daß die vollständige Schwefelung des Praseodymsulfats an die Anwesenheit von etwas Cer gebunden ist und unsere älteren Präparate waren, ebensowenig, wie wohl die von MUTHMANN und STÜTZEL, von diesem Elemente frei. Als dem Praseodymsulfat, das nur zu dem Oxysulfid geführt hatte, 10% Cersulfat beigemischt wurden, erhielt ich bei $530\text{--}560^{\circ}$ ein bräunliches Präparat von höherem Schwefelgehalt:

0.2007 g Subst.	verbrauchten 24.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	$\rightarrow 19.2\%$ S.
0.2007 g „	gaben 0.0020 g Polysulfid S	$\rightarrow 0.99\%$ Polys. S.

Ber. für $\text{Pr}_2\text{S}_3 + 10\%$ CeS_2 : 25.3% S und 0.8% Polys. S.

Ein anderes von Hause aus cerhaltiges, und vielleicht auch etwas lanthanhaltiges, aber neodymfrees Sulfat ergab ein Produkt mit 22.8% S, näherte sich also der gewünschten Zusammensetzung

noch mehr. Bei einem bei 580° 16 Stdn. lang durchgeführten Versuche glückte es, mit ebendiesem Ausgangsmaterial Praseodym-disulfid mit seinem vollen Schwefelgehalt zu gewinnen.

2.0125 g Sulfat lieferten 1.443 g dunkelrehtbraun gefärbtes Disulfid. Berechnet 1.447 g.

0.2098 g Subst. verbraucht.	30.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3	$\rightarrow 23.1\%$ S.
0.2098 g „ gaben	0.0161 g Polys. S.	$\rightarrow 7.7\%$ Polys. S.
0.1283 g „ „	0.1807 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\rightarrow 69.2\%$ Pr.

Ber. für PrS_2 : 23.5, 7.8, 68.7%.

Es erinnert dies Verhalten des Praseodyms an die Beeinflussung, die sein Oxyd durch die Anwesenheit von Cer erfährt. Wie BRAUNER, MARC, sowie R. J. MEYER und KOSS¹ fanden, fördert die Gegenwart von Cer die Superoxydbildung des Praseodyms in ganz charakteristischer Weise. Im vorliegenden Falle wird die Reaktion sogar in eine ganz andere Bahn gelenkt: Ohne Cer waltet die Oxydbildung vor; bei dem unreinen Präparat tritt Reduktion des Sulfats zu Sulfid und gegebenenfalles Schwefelanlagerung bis zum Disulfid ein, ein auffälliges Beispiel, in wie überraschender Weise das Praseodym der Reaktion seines anwesenden Zwillingselementes zu folgen vermag. Man wird diese Erscheinung als gekoppelte Reaktion aussprechen und nach der LUTHERschen Benennungsweise den Schwefelwasserstoff als Akteur, das Cersulfat als Induktor und das Praseodymsulfat als Akzeptor bezeichnen können. Möglicherweise verspricht diese Art der Koppelung von Reaktionen homologer Elemente, die zwischen festen Stoffen und Gasen verlaufen, auch auf anderen Gebieten in bewusster Anwendung Erfolge. Wie charakteristisch sie hier ist, zeigte sich an einem Beispiel, wo die Anwesenheit von Cer in einem älteren Praseodympräparat von DROSSBACH (Präparat 3), das man für besonders rein gehalten hatte, dadurch zuerst entdeckt wurde, daß es nicht das Oxydisulfid, sondern ein höher geschwefeltes Produkt gab.

Zwischen 600 und 700° wird das Praseodymdisulfid im Schwefelwasserstoffstrome zu Praseodymsesquisulfid abgebaut; (vgl. die Tabelle auf folgender Seite 438.)

Die Zersetzungstemperatur des Praseodymdisulfids dürfte also von der des Lanthandisulfids nicht sehr verschieden sein. Über die

¹ ABEGG, Handbuch III 1, S. 269.

t°	Zeit der Einwirkung	Gewichtsabnahme in $\frac{o}{o}$
523 ^o	35'	0
628 ^o	85'	1.1
725 ^o	25'	7.6
930 ^o	30'	7.7

Farbe des Praseodymsesquisulfids selbst kann ich nichts aussagen, da das erhaltene Präparat durch das anwesende Cersesquisulfid rot gefärbt erschien.

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1911.
