V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht von Praseodym und Neodym, welche beiden Elemente bekanntlich Auer von Welsbach als Componenten des Didyms erkannt und deren Atomgewicht er zu 143,6 respective zu 140,8, bestimmt hat¹⁾, ist von Harry C. Jones²⁾ neuerdings ermittelt worden³⁾.

1. Atomgewicht des Praseodyms.

Als Ausgangsmaterial verwandte H. C. Jones $1\frac{1}{4}$ kg Praseodym-ammoniumnitrat, welches von anderen seltenen Erden nur geringe Mengen Neodym, Cer und Lanthan enthält. Um es hiervon zu reinigen wurde die wenig Salpetersäure enthaltende, wässrige Lösung des Doppelsalzes bis zur Bildung von Krystallen eingedampft. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle, welche die Hauptmenge des Lanthans enthielten, wurden abfiltrirt, das Filtrat wurde nach starkem Ansäuern mit Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange eingedampft bis ungefähr zwei Drittel des Salzes ausgefallen waren, durch Filtration wurde das Ausgeschiedene von der an Neodym reichen Mutterlauge getrennt. Hierauf wurde die Salzmasse durch wiederholte fractionirte Krystallisation weiter gereinigt, und zwar wurde 21 mal fractionirt krystallisirt und bei jeder dieser Operationen immer nur die mittelste von 3 Fractionen zur weiteren Reinigung verwandt.

Aus der bei der letzten Krystallisation erhaltenen Mittelfraction wurde das Praseodym, um es von Kalk, Eisen etc. zu befreien, aus salpetersaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Alle Operationen wurden in Porzellanschalen ausgeführt, die Reagentien gelangten in denkbar reinstem Zustande zur Verwendung.

Zur Fällung des Praseodyms als Oxalat wurde die verdünnte Lösung des Praseodym-Ammoniumnitrats unter Umrühren in heisse verdünnte Oxalsäure eingegossen. Das abfiltrirte und ausgewaschene Praseodymoxalat zeigte bei der spectrokopischen Prüfung noch Spuren von Neodym, Cer und Lanthan.

¹⁾ Vergl. Monatshefte für Chemie **6**, 477.

²⁾ American chemical Journal **20**, 345.

³⁾ Auf die ausführliche Litteraturübersicht über die Bestimmung des Atomgewichts des Didyms, welche H. C. Jones (l. c.) gibt, sei hier nur verwiesen.

Die auf spectrokopischem Wege ausgeführte Bestimmung des vorhandenen Neodyms in dem Praseodymsalz ergab 0,06 % und konnte daher vernachlässigt werden.

Um die noch vorhandenen Cerspuren zu entfernen wurde das Praseodymoxalat durch Glühen in einem Platintiegel in Oxyd übergeführt, dieses in Salpetersäure gelöst, der Ueberschuss an Säure durch Abdampfen entfernt und die Lösung in sehr viel heisses Wasser gegossen, wobei sich das Cer als basisches Nitrat abschied. Diese Reinigung wurde so oft wiederholt, bis die Lösung des Nitrats beim Eingiessen in viel Wasser vollkommen klar erschien.

Aus dieser Lösung des Praseodymnitrats wurde durch Eindampfen unter Zusatz von Ammoniumnitrat wieder das Doppelsalz dargestellt und, um es von Lanthan zu befreien, aus stark salpetersaurer Lösung wiederholt umkrystallisirt. Aus dem so gereinigten Präparat wurde das Praseodym nun nochmals mit Oxalsäure aus salpetersaurer Lösung wie oben angegeben gefällt, das erhaltene Oxalat wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt, und dieses spectralanalytisch geprüft. Es enthielt von Verunreinigungen nur noch Spuren Lanthan. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel Pr_4O_7 . Dieses Superoxyd lässt sich durch Glühen im Wasserstoffstrom in das Sesquioxyd Pr_2O_3 überführen und aus diesem synthetisch das Sulfat $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ darstellen.

Da nach den Versuchen von Jones die Ermittlung der Schwefelsäure in diesem Sulfat durch Füllen mit Chlorbaryum keine zu einer Atomgewichtsbestimmung brauchbaren Resultate lieferte, wurde eine gewogene Menge des Superoxyds in einem Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre durch Glühen im gereinigten und getrockneten Wasserstoffstrom zu Sesquioxyd reducirt. Das im Wasserstoffstrom erkaltete Product wurde in einen Platintiegel gebracht, der sich in einem verschliessbaren Wägegläschen befand und nun die zur Atomgewichtsbestimmung verwandte Menge des Sesquioxyds darin gewogen.

Zur Ueberführung in das Sulfat wurde in den Tiegel ein Ueberschuss von rückstandsfreier Schwefelsäure gegeben und der Tiegel in einem Luftbad bei allmählich gesteigerter Temperatur bis über den Siedepunkt der Schwefelsäure so lange erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet wurde. Vor der Wägung wurde der Tiegel so rasch wie möglich aus dem Luftbad in das Wägegläschen gebracht, dieses verschlossen und in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate von 12 Versuchen zusammengestellt.

Nr.	Angewandtes Praseodym- oxyd Pr_2O_3	Erhalten Praseodym- sulfat $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	Gehalt an Schwefel- säure 3SO_3	Atomgewicht des Praseodyms	
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	Sauerstoff = 16 Schwefel = 32,07	Sauerstoff = 15,88 Schwefel = 31,83.
1	0,5250	0,9085	0,3835	140,42	139,37
2	0,6436	1,1135	0,4699	140,50	139,45
3	0,7967	1,3788	0,5821	140,38	139,33
4	0,7522	1,3018	0,5496	140,38	139,33
5	0,7788	1,3473	0,5685	140,53	139,48
6	0,6458	1,1172	0,4714	140,54	139,49
7	0,6972	1,2062	0,5090	140,51	139,46
8	0,7204	1,2464	0,5260	140,49	139,44
9	0,8665	1,4990	0,6325	140,54	139,49
10	0,6717	1,1624	0,4907	140,40	139,35
11	0,7439	1,2873	0,5434	140,42	139,37
12	0,6487	1,1224	0,4737	140,47	139,42
Summe: 8,4905		14,6908	6,2003		

Aus diesen Versuchen ergibt sich im Mittel das Atomgewicht des Praseodyms zu **140,46** wenn $\text{O} = 16$ und zu **139,41** wenn $\text{O} = 15,88$, mit einer Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten gefundenen Werth von 0,16. Aus der Gesamtmenge des angewandten Oxyds und dem daraus erhaltenen Sulfat berechnet sich das Atomgewicht des Praseodyms zu **140,47**, respective **139,41**.

Das bei der Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Sesquioxyd enthielt stets eine geringe Menge von occludirtem Wasserstoff, welche aber so minimal war, dass sie nicht berücksichtigt wurde.

Jones hält den für das Praseodym gefundenen Werth für nicht mehr als 0,2 Einheiten abweichend von dem wahren Atomgewicht.

2. Atomgewicht des Neodyms.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Neodyms dienten circa 2 *kg* von Neodymammoniumnitrat, welches neben etwas Praseodym Spuren von Lanthan enthielt. Die Reindarstellung des Präparates wurde, wie beim Praseodym angegeben, durch 27 mal wiederholte fractionirte Krystallisation vorgenommen. Die Mittelfraction der letzten Krystallisation wurde in Wasser gelöst, die Lösung stark mit Salpetersäure angesäuert und das Neodym in analoger Weise wie das Praseodym durch Oxalsäure gefällt.

Das erhaltene Oxalat wurde durch Glühen in Neodymoxyd übergeführt und dieses wie das Praseodym von Lanthan gereinigt. Da es nicht möglich war das in dem Neodymmammoniumnitrat enthaltene Praseodym vollständig zu entfernen, so wurde dessen Menge spectralanalytisch bestimmt. Es ergab sich, dass in dem Neodymdoppelsalz 1,6 % Praseodymmammoniumnitrat enthalten waren.

Die salpetersaure Lösung des Neodymmammoniumnitrats wurden nun wieder mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat durch Glühen in einem Platintiegel über dem Gebläse in Oxyd verwandelt und dieses spectralanalytisch auf Verunreinigungen, besonders auf Thorerde geprüft. Ausser dem oben schon erwähnten Gehalt an Lanthan erwies sich das Präparat vollkommen rein.

Die Eigenschaften dieses Oxydes von der Zusammensetzung Nd_2O_3 stimmten vollkommen mit den von Auer von Welsbach angegebenen überein.

Bei der Ausführung der Bestimmung des Atomgewichts des Neodyms unterblieb die Reduction im Wasserstoffstrom, da das Neodym kein Superoxyd bildet. Die zur Bestimmung verwandte Menge des aus dem Oxalat erhaltenen Oxydes wurde kurz vor der Wägung nochmals in einem Platintiegel geglüht und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen. Die synthetische Darstellung des Sulfats wurde wie beim Praseodym angegeben ausgeführt.

12 Versuche lieferten die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Daten.

Nr.	Angewandtes Neodymoxyd Nd_2O_3 <i>g</i>	Erhalten Neodym- sulfat $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ <i>g</i>	Gehalt an Schwefel- säure 3SO_3 <i>g</i>	Atomgewicht des Neodyms	
				Sauerstoff = 16 Schwefel = 32,07	Sauerstoff = 15,88 Schwefel = 31,83.
1	0,8910	1,5296	0,6386	143,58	142,50
2	0,7880	1,3530	0,5650	143,51	142,43
3	0,9034	1,5509	0,6475	143,57	142,49
4	0,7668	1,3166	0,5498	143,51	142,43
5	0,8908	1,5296	0,6388	143,49	142,41
6	0,8848	1,5194	0,6346	143,46	142,38
7	0,8681	1,4903	0,6222	143,57	142,49
8	0,8216	1,4103	0,5887	143,62	142,54
9	0,8531	1,4646	0,6115	143,56	142,48
10	0,8711	1,4957	0,6246	143,50	142,43
11	0,8932	1,5332	0,6400	143,62	142,54
12	0,8893	1,5268	0,6375	143,55	142,47
Summe: 10,3212		17,7200	7,3988		

Das Mittel aus diesen 12 Einzelversuchen, und der aus der Gesamtmenge des angewandten Oxyds und des hieraus gewonnenen Sulfats sich ergebende Werth liefern übereinstimmend die Zahl 143,55 wenn $O = 16$ und 142,47 wenn $O = 15,88$. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Werth beträgt 0,16. Nach der Correctur der obigen Zahlen, welche der Gehalt des Neodyms an Praseodym erfordert, berechnet sich das Atomgewicht des Neodyms zu **143,6**, beziehungsweise zu **142,52**.

Diese von Jones gefundenen Werthe sind den von Auer von Welsbach angegebenen gerade entgegengesetzt.

	für Praseodym	für Neodym ¹⁾
Auer von Welsbach fand	143,6	140,8
Jones fand	140,45	143,6.

¹⁾ Vergl. hierzu P. Schützenberger, diese Zeitschrift **35**, 645 (1896).

B e r i c h t i g u n g.

Im Jahrgang **37** dieser Zeitschrift S. 497 letzte Zeile des Textes lies:
 „Sté an. mét. de Prayon“ statt „Sté au. mét. de Prayer“.