

Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums.

Von

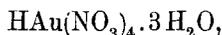
RICHARD JOS. MEYER und RICHARD JACOBY.

Mit 2 Figuren im Text.

In dem Maße als sich die anorganisch-chemische Forschung wieder mehr und mehr dem Studium der Doppelsalze, überhaupt den sogenannten „Molekülverbindungen“ zuwendet, steigert sich das Interesse besonders an den Verbindungen, die auf der Grundlage der Valenzlehre bisher keine befriedigende Erklärung und strukturchemische Formulierung gefunden haben. Es sind dies in erster Linie die Doppelverbindungen einbasischer Säuren. Unter diesen haben naturgemäß besondere Beachtung die Doppelchloride und -cyanide gefunden, weil sie infolge ihrer einfachen Bildungsweise und ihrer großen Beständigkeit der chemischen und physikalischen Untersuchung am leichtesten zugänglich sind. Auch die Doppelverbindungen der salpetrigen Säure, die infolge ihrer schwach-sauren Natur eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von interessanten Komplexverbindungen zeigt, sind eingehend studiert worden; sehr wenig weiß man dagegen bisher über die Doppelnitrate, über die Abhängigkeit ihrer Bildung von dem Charakter ihrer basischen Bestandteile und über ihre Eigenschaften.

Augenscheinlich zeigen nur die Nitrate der drei- und höherwertigen Elemente einige Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Sieht man von vereinzelt unsicheren Angaben über Doppelnitrate des Quecksilbers und des Nickels ab, so finden sich in der Litteratur keinerlei Beobachtungen über die Existenzfähigkeit von Doppelverbindungen der Nitrate zweiwertiger Metalle. Doppelnitrate von dreiwertigen Elementen sind dagegen bekannt, und zwar zeichnen sich unter dieser Kategorie ganz besonders die der „seltenen Erden“ durch ihre Beständigkeit und hervorragende Krystallisationsfähigkeit, auch bei Gegenwart von Wasser, aus. Schreitet man dann zu den Nitraten schwächerer Basen fort, die an

sich durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden, so zeigt sich, daß deren Doppelverbindungen, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, sich nur bei Gegenwart eines Überschusses von Salpetersäure bilden und durch Wasser in mehr oder weniger hohem Grade zersetzt werden. Zu dieser Klasse gehören die von SCHOTTLÄNDER¹ studierten Golddoppelnitrate, welche besonders dadurch bemerkenswert sind, daß sich die ihnen zu Grunde liegende „freie Säure“, die Goldnitratsalpetersäure von der Form



die der Goldchloridchlorwasserstoffsäure $\text{HAu}(\text{Cl}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vollkommen analog ist, in gut kristallisierter Form isolieren läßt. Ein solches saures Nitrat scheint das Oxydnitrat des Thalliums, das im übrigen vielerlei Analogien mit dem Golde aufweist,² nicht zu bilden. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß das Thalliumoxyd Tl_2O_3 infolge seiner etwas basischeren Natur nicht in dem Maße die Neigung zeigt in Komplexe vom Typus (RX_4) überzugehen, wie das negativere Goldoxyd. Dementsprechend gehören auch die Thallidoppelnitrate einem anderen Typus an, als die des Goldes; sie entsprechen mit ihrer allgemeinen Formel $\text{TlR}_2(\text{NO}_3)_5$ vielmehr denen der noch um vieles basischeren seltenen Erden.

In der Gruppe der vierwertigen Elemente sind Doppelnitrate bisher nur vom vierwertigen Cer bekannt. Mit diesen Verbindungen hatten sich vornehmlich BUNSEN,³ HOLZMANN,⁴ ZSCHIESCHE⁵ und RAMMELSBERG⁶ zum Teil sehr eingehend beschäftigt; die Angaben dieser Forscher widersprechen sich jedoch in so vielen und wesentlichen Stücken, daß eine Neubearbeitung des ganzen Gebietes erwünscht schien, umsomehr als in den neueren ausführlichen Handbüchern von GRAHAM-OTTO und DAMMER nur noch das Ammonium- und das Kaliumcerinitrat als vertrauenswürdig aufgeführt werden, während andere Ceridoppelnitrate, welche HOLZMANN zuerst bearbeitet hat, wohl infolge der von ZSCHIESCHE und RAMMELSBERG — wie gezeigt werden wird mit Unrecht — geleugneten Existenzfähigkeit derselben, verschwunden sind.

¹ SCHOTTLÄNDER, Inaug.-Diss. Würzburg 1884. — *Lieb. Ann.* **217**, 359.

² R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 321.

³ BUNSEN, *Journ. prakt. Chem.* **73**, 200. — *Lieb. Ann.* **105**, 40.

⁴ HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* **75**, 321.

⁵ ZSCHIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* **107**, 65.

⁶ RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 86.

Der Grund für diese Unsicherheit der Angaben früherer Arbeiter mag einmal wohl darin liegen, daß dieselben in jener Zeit, in der die Trennungs- und Reinigungsmethoden der seltenen Erden noch unvollkommener als heute ausgearbeitet waren, nicht zweifellos reines Material in Händen gehabt haben, dann aber auch in der großen Unbeständigkeit der Cerisalze gegenüber reduzierenden Einflüssen. Die roten Cerinitrate gehen nämlich nicht nur unter der Einwirkung ausgesprochener Reduktionsmittel in die farblosen Cersalze über, sondern sie erweisen sich auch in trockenem und gelöstem Zustande als außerordentlich empfindlich gegen Salzsäuredämpfe, gegen Stickstoffoxyde, ja sogar gegen den Staub der Luft. Bei der Darstellung, beim Umkrystallisieren, beim Trocknen und Aufbewahren solcher Salze sind also besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, um eine Reduktion zu vermeiden.

Außer dem Cerinitrat haben wir noch das Thoriumnitrat auf seine Befähigung zur Doppelsalzbildung geprüft und gefunden, daß dasselbe sich mit verschiedenen anderen Nitraten einwertiger und zweiwertiger Metalle unter bestimmten Bedingungen mit großer Leichtigkeit zu sehr schön krystallisierenden Doppelsalzen verbindet, die ihrer Zusammensetzung nach den entsprechenden Cersalzen vollkommen analog sind.

In einer vorläufigen Mitteilung¹ hatten wir über diese Versuche im kurzen Auszuge berichtet. Die vorliegende Abhandlung behandelt dieselben in ausführlicherer Darstellung und ergänzt sie durch neue Beobachtungen.²

Darstellung des Ausgangsmateriales.

Aus einem unter dem Namen „Cerium oxalicum oxydulatum purum“ von E. MERK bezogenen Gemisch von Oxalaten seltener Erden mit einem Gehalt von ungefähr 33% Ceroxalat³ wurde nach der von AUER v. WELSBACH⁴ und SCHOTTLÄNDER⁵ beschriebenen Methode das Cer in der Form von Ammoniumcerinitrat abgeschieden.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 2135.

² Es sei hier auch auf die Inaug.-Diss. von R. JACOBY, Berlin 1901, verwiesen, die den gleichen Titel führt, wie vorliegende Abhandlung und mancherlei Details der Untersuchung, besonders analytische, ausführlicher wiedergibt.

³ Vergl. R. J. MEYER und ED. MARCEWALD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 3003.

⁴ AUER v. WELSBACH, *Monatsh. Chem.* **5**, 508.

⁵ SCHOTTLÄNDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 378.

Es fand dabei zum Teil die von R. J. MEYER und E. MARCKWALD¹ angegebene Modifikation Anwendung, nach welcher die Oxalate nicht gemäß AUER's und SCHOTTLÄNDER's ursprünglicher Vorschrift zuerst zu Oxyden verglüht und diese dann in Salpetersäure gelöst werden, sondern zur Entfernung der Oxalsäure mit Kalilauge und Wasserstoffsperoxyd gekocht werden. Man erhält so ein Hydroxydgemisch, welches das Cerium im vierwertigen Zustande enthält, sich leicht auswaschen und absaugen läßt und völlig frei von Oxalsäure ist.² Dieses Gemisch wird nach dem Trocknen bei 130° in ausgekochter konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumnitrat gelöst.

Das aus einer so hergestellten Lösung erhaltene Ammoniumcerinitat wurde mehrfach umkrystallisiert, bis eine Probe beim Glühen auf Porzellan nicht mehr rötlich gefärbtes, sondern schwach hellgelbes Cerioxyd hinterließ. Man durfte dann nach den bisher vorliegenden Erfahrungen annehmen, daß das Präparat frei von Didym und anderen seltenen Erden war.

Die wässrige Lösung des reinen Ammoniumcerinitrates wurde dann mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd gefällt, das abgeschiedene Hydroxyd nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet und nach dem Lösen in konzentrierter Salpetersäure zur Darstellung der zu beschreibenden Cerisalze benutzt.

Analytisches. Die schärfste Methode, die uns zur Bestimmung der Salpetersäure zur Verfügung steht, beruht auf der Reduktion derselben zu Ammoniak mittels Aluminiums oder besser noch mittels eines Gemisches von Zink und Eisen. Auf die Anwendung dieses genauesten, aber mühsamen und zeitraubenden Verfahrens wurde jedoch im Hinblick auf die sehr zahlreichen Bestimmungen, die auszuführen waren, verzichtet. Diesen Verzicht rechtfertigte übrigens die Überlegung, daß bei den zu untersuchenden Körpern ein Unterschied von einer NO₃-Gruppe in der Formel meist einer Differenz von 8—15% im Gehalt des Salzes an NO₃ entspricht und demgemäß kleine Fehler in der NO₃-Bestimmung für die exakte Feststellung der Formel belanglos sind. Es kamen deshalb ausschließlich gasanalytische Methoden in Anwendung und

¹ l. c.

² Auf die völlige Entfernung der Oxalsäure ist besonderes Gewicht zu legen, weil selbst Spuren von Oxalat beim späteren Auflösen in Salpetersäure, die von Stickstoffoxyden befreit sein soll, Veranlassung zur Reduktion der Lösung geben.

zwar in einigen Fällen das Verfahren von SCHULZE-TIEMANN in der von L. SPIEGEL¹ angegebenen Modifikation, nach welcher sich die Umsetzung des Nitrats mit Eisenchlorid nicht im Vakuum, sondern im luftfreien Kohlensäurestrom vollzieht. Diese Abänderung, die bisher unter den Analytikern nicht die ihr gebührende Beachtung gefunden zu haben scheint, ist als eine entschiedene Verbesserung und Vereinfachung der Technik des ursprünglichen Verfahrens von SCHULZE-TIEMANN zu betrachten. In den meisten Fällen aber wurde die Nitratbestimmung im LUNGE'schen Nitrometer ausgeführt, wobei sehr gute Resultate erhalten wurden, wenn man die Nitrate, bevor man sie mit der konzentrierten Schwefelsäure in Berührung brachte, in Wasser klar löste. Die sich ausscheidenden Sulfate schliessen dann niemals unzersetztes Nitrat ein, und die Verdünnung, die die Schwefelsäure durch den bei schwerer löslichen Salzen nicht unerheblichen Wasserzusatz erfährt, ist — falls derselbe nicht übermächtig groß ist — ohne nachteiligen Einfluss, da im Gegenteil die bei der Mischung der Säure mit der wässrigen Lösung frei werdende Wärme die Einleitung der Reaktion befördert.²

Von besonderer Wichtigkeit war es, in den untersuchten Salzen, im Hinblick auf ihre leichte Reduzierbarkeit, genaue Bestimmungen des „aktiven“ Sauerstoffes auszuführen. Die jodometrische Methode nach BUNSEN erschien für diesen Zweck von vornherein nicht geeignet, weil eine Einwirkung der bei der Reduktion frei werdenden Salpetersäure auf die zur Zersetzung dienende Salzsäure das Resultat beeinflussen mußte. Den von HOLZMANN³ eingeschlagenen Weg, nicht die Nitrate selbst, sondern den mit Natronlauge ausgefüllten Hydroxydniederschlag jodometrisch zu bestimmen, hat schon ZSCHIESCHE⁴ als vollkommen unbrauchbar zurückgewiesen, da dieser Niederschlag, mag er aus Cero- oder Cerisalzen gefällt sein, infolge rapider Sauerstoffaufnahme aus der Luft stets in Cerihydroxyd übergeht. Ausgezeichnete Resultate erhielten wir aber mit dem von v. KNORRE⁵ ausgearbeiteten titrimetrischen Verfahren, nach welchem die Cerisalze in schwefelsaurer Lösung durch titriertes Wasserstoff-

¹ L. SPIEGEL, *Zeitschr. Hyg.* 1887, 163 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 1361.

² Näheres hierüber siehe in R. JACOBY's citierter Dissertation.

³ HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 75, 321.

⁴ ZSCHIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* 105, 65.

⁵ v. KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 685 u. 717; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 1924.

superoxyd reduziert werden. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man entweder an dem Verschwinden der gelben Farbe der Lösung¹ oder man ermittelt ihn durch Zurücktiteren mit Kaliumpermananat.

Zur Bestimmung des Ceriums und Thoriums wurden diejenigen Salze, die keine anderen nichtflüchtigen Bestandteile enthielten, meist durch vorsichtiges Erhitzen und darauffolgendes Glühen der Substanz auf dem Gebläse in die Dioxyde verwandelt.

In anderen Fällen wurde das Cerium aus verdünnter, schwach salzsaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat durch starkes Glühen in Dioxyd verwandelt. Das Thorium wurde, wenn feuerbeständige Substanzen zugegen waren, so oft es anging, durch Ammoniak als Hydroxyd, sonst durch Oxalsäure, wie das Cerium, abgeschieden und der Niederschlag in beiden Fällen auf dem Gebläse zu Dioxyd verglüht. Bei der Fällung des Thoriums mit Oxalsäure ist ein Überschufs des Fällungsmittels zu vermeiden.

Die Wasserbestimmung konnte in keinem Falle durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim direkten Erhitzen ausgeführt werden, weil hierbei Zersetzung eintrat, sie wurde vielmehr in den Fällen, in denen die indirekte Ermittlung durch Bestimmung der anderen Bestandteile nicht für ausreichend erachtet wurde, vielmehr eine direkte Bestimmung als wesentlich erschien, weil frühere Angaben über den Wassergehalt sich widersprachen,² im Verbrennungsrohre mit Bleioxyd oder Kupferoxyd unter Vorlegung einer sehr langen Schicht von reduziertem Kupfer ausgeführt. Bei dem hohen Salpetersäuregehalte dieser Verbindungen bedurfte es allerdings häufig einer größeren Reihe von Bestimmungen, ehe es gelang eine so zu Ende zu führen, dafs keine Spur roter Dämpfe im vorderen Teile des Rohres auftrat.

I. Cerinitrat, $Ce(NO_3)_3 \cdot OH \cdot 3H_2O$.

Durch Eindampfen einer salpetersauren Lösung von Ceroxydhydrat erhielt BERZELIUS³ eine rotgelbe, honigartige Krystallmasse,

¹ ANDRÉ JOB, *Compt. rend.* 128, 101.

² Bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindungen kann die Differenz, die durch die Gegenwart von $\frac{1}{2}$ oder 1 Mol. Wasser verursacht wird, innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen der Basen und der Salpetersäure liegen.

³ BERZELIUS, Lehrbuch d. Chemie, 5. Aufl., Dresden und Leipzig 1845, Bd. III, S. 526.

welche er für das neutrale Cerinitrat hielt, ohne analytische Belege anzuführen. Bei Wiederholung dieses Versuches mit Salpetersäure verschiedener Konzentration nahm die dunkelrote Flüssigkeit beim Verdunsten über Schwefelsäure sirupartige Konsistenz an, ohne Krystalle abzuscheiden; erst, wenn man sie an der Luft stehen ließ, erstarrte sie allmählich unter Wasseraufnahme zu einem Krystallbrei. In schönen bis zu 5 mm langen roten Krystallen gewinnt man dieses Salz, wenn man eine Lösung von 20 Gewichtsteilen Cerihydroxyd in konzentrierter Salpetersäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, darin ein Gewichtsteil Calciumkarbonat löst und die Lösung über Schwefelsäure und Kali eindunsten läßt. Diese Beobachtung wurde bei Versuchen gemacht, die darauf hienzielen, ein Calciumcerinitrat darzustellen, das jedoch nicht existenzfähig zu sein scheint. Offenbar beruht die die Krystallisation fördernde Wirkung des in der Lösung befindlichen Calciumnitrats auf der Herabsetzung der Löslichkeit des auskrystallisierenden Cerinitrats, und es ist nicht unmöglich, daß ein entsprechender Zusatz in manchen anderen Fällen bei leicht löslichen, schlecht krystallisierenden Körpern in demselben Sinne gute Dienste leisten könnte. Die Verbindung ist sehr leicht reduzierbar, denn der Gehalt an aktivem Sauerstoff sinkt bei fraktionierter Krystallisation der Lösung von Anschufs zu Anschufs, ohne daß sich die Ausbildung der Krystalle ändert.

Berechnet für $Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O$:		Gefunden:		
Ce = 35.26 %	34.51	34.37 %	—	
NO_3 = 46.85	47.2	45.3	45.7	
O = 2.01	1.88	1.88	—	
H_2O = 15.87	16.06	—	—	

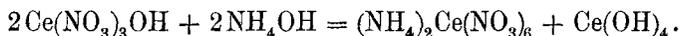
Da der Analyse nach das Atomverhältnis $Ce : NO_3 = 1 : 3$, der Gehalt an aktivem Sauerstoff aber für die Vierwertigkeit des Cers in der Verbindung ausschlaggebend ist, so rechtfertigt sich damit die Aufstellung der Formel $Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O$, nach der die Verbindung als „basisches Cernitrat“ zu betrachten wäre. — Dieselbe löst sich in Wasser leicht auf. Die Eigenschaften einer solchen Lösung sind in mehrfacher Beziehung interessant, so daß etwas näher auf sie eingegangen werden darf, wobei zugleich bemerkt sei, daß das nachfolgend geschilderte Verhalten des basischen Cerinitrats in Lösung sich in jeder Beziehung mit dem der Ceridoppelnitrate deckt.

Löst man das Salz in Wasser, so erhält man eine sauer reagierende gelbe Lösung, deren Färbung mit der Zeit immer mehr zurückgeht, bis zur annähernden Entfärbung, und zwar vollzieht sich diese Veränderung bei 100° in wenigen Sekunden, bei 25° in mehreren Stunden, bei niedriger Temperatur im Verlaufe von Tagen und Monaten. Diese Erscheinung beruht aber keineswegs auf einer Reduktion zu Cerosalz, da der Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff konstant bleibt, sie ist vielmehr auf eine mehr oder weniger schnell verlaufende Hydrolyse zurückzuführen. Dementsprechend steigt auch, wie festgestellt wurde, die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung bei konstanter Konzentration und Temperatur mit der Zeit bis zu einem Grenzwerte, dem Punkte des Gleichgewichts zwischen hydrolysierten und nicht hydrolysierten Molekülen, an. Durch Zusatz von Salpetersäure wird die Hydrolyse unter Wiederherstellung der Färbung der Lösung wieder rückgängig gemacht und zwar ebenfalls, je nach den Temperaturverhältnissen, langsamer oder schneller; doch bewirkt ein größerer Überschufs von Salpetersäure stets eine viel tiefer rote Färbung als der rein wässrigen Lösung eigen ist, weil dadurch naturgemäß nicht nur die hydrolytische, sondern auch die elektrolytische Dissoziation zurückgedrängt wird, so daß die saure Lösung dunkler gefärbte Komplexe enthält, die sich in ihrer Färbung der des festen Salzes nähern. Hiermit steht im Zusammenhang, daß konzentrierte Salpetersäure eine frisch bereitete, kaum hydrolysierte Cerinitratlösung sofort rot färbt, eine ältere oder aufgekochte dagegen erst ganz allmählich. Charakteristisch ist auch folgende Beobachtung, welche schon v. KNORRE¹ anführt, ohne ihre Beziehung zu der sich abspielenden Hydrolyse auszusprechen: Während eine frisch bereitete Cerinitratlösung durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd sofort unter Sauerstoffentwicklung unter völliger Entfärbung reduziert wird, büßt sie diese Fähigkeit, wenn sie durch längeres Stehen oder Kochen hydrolysiert ist, ein; sie wird vielmehr dann durch Wasserstoffsperoxyd zunächst unter Bildung von höheren Oxydationsstufen des Cers tief dunkelrot gefärbt, und die Reduktion tritt erst nach einiger Zeit ein. Die durch Hydrolyse entstehenden basischen Produkte verhalten sich demnach wesentlich anders gegen Wasserstoffsperoxyd, wie die frische Lösung der ungespaltenen Verbindung. Dieser Unterschied erscheint auffallend und legt die Frage nahe, ob die Verbindung $Ce(NO_3)_3OH$

¹ v. KNORRE, l. c.

wirklich als eigentlich „basische“ zu betrachten ist, aber ob man es in ihr vielleicht eher mit einem säureartigen Körper zu thun hat, etwa von der Art des sogenannten „neutralen“ Platinchlorids $\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; hiermit würde auch die Bildungsweise harmonieren, denn es muß befremdend erscheinen, daß sich ein „basisches“ Salz bei Gegenwart eines so großen Säureüberschusses bilden soll.

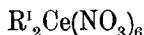
Versetzt man die Lösung des Cerinitrats vorsichtig mit Ammoniak, so scheidet sich aus ihr Ceriammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ab und zwar so lange, bis die dabei immer basischer werdende Lösung unlösliche basische Salze resp. Cerihydroxyd absetzt:



Dieser Vorgang ist völlig analog dem von HITTOFF und SALKOWSKI¹ bei der Einwirkung von Kalilauge auf die Lösung des „neutralen“ Platinchlorids beobachteten, wobei sich ebenfalls unter Abscheidung von Kaliumplatinchlorid schließlicly unlösliche basische Verbindungen bildeten.

II. Ceridoppelnitrate.

Die untersuchten Ceridoppelnitrate gehören ihrer Zusammensetzung nach sämtlich dem Typus des Kaliumplatinchlorids:



an; sie sind meist gut krystallisiert, von leuchtender, roter Farbe, ähnlich wie die Dichromate, alle sehr hygroskopisch und demgemäß in Wasser leicht löslich. Die Eigenschaften der wässerigen Lösungen sind, wie bereits erwähnt, völlig identisch mit denen der Lösung des freien Cerinitrats. Ob die Doppelsalze in wässriger Lösung, wie die entsprechenden Platinsalze, mehr oder weniger komplex aufzutreten vermögen, ist infolge der sofort einsetzenden Hydrolyse nicht zu entscheiden,² die verhältnismäßig schwach gelbe Färbung solcher Lösungen läßt das sogar als sehr zweifelhaft erscheinen. Die Färbung vertieft sich aber bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, d. h. also bei Zurückdrängung der Dissoziation bis zu einem dunkeln Rot. Dieselbe Färbung zeigen die Salze in schwach dissoziierenden organischen Lösungsmitteln. In solchen ist man

¹ HITTOFF u. SALKOWSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 548.

² Vielleicht würden Leitfähigkeitsbestimmungen bei 0° hierüber Aufschluß geben können.

jedenfalls berechtigt komplexe Ionen $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ als den färbenden Bestandteil anzunehmen; es zeigten uns nämlich qualitative, in absolut alkoholischer Lösung vorgenommene Überführungsversuche,¹ daß die gefärbten Ionen nach der Anode wandern, daß also das Cer mit den Säureestern zusammen als Anion fungiert.

Cer ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Dieses Salz ist zuerst von HOLZMANN² dargestellt worden; später hat es ein besonderes praktisches Interesse dadurch erlangt, daß AUER v. WELSBACH,³ dann SCHOTTLÄNDER⁴ ihr bekanntes Abscheidungsverfahren des Cers aus Gemischen seltener Erden auf die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in Salpersäure gründeten. Über die Zusammensetzung des Salzes besteht bisher nur insofern eine Meinungsverschiedenheit, als HOLZMANN aus seinen Analysen auf einen Krystallwassergehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol. schloß, während SCHOTTLÄNDER die Formel wasserfrei giebt, ohne analytische Belege zu bringen. MUTHMANN⁵ schließlicb glaubt auf Grund einer jodometrischen Cerbestimmung 1 Mol. Wasser annehmen zu müssen. Wenn man berücksichtigt, daß einem Plus von 1 Mol. Wasser in der Formel ein Unterschied von 0.05 % im Gehalte an disponiblen Sauerstoff entspricht, so ist ohne weiteres klar, daß die Methode von MUTHMANN über den wahren Wassergehalt des Salzes keinen Aufschluß geben kann. Es wurde deshalb die unter peinlicher Fernhaltung aller reduzierenden Einflüsse mehrfach umkrystallisierte Verbindung wiederholt analysiert und besonderes Gewicht auf die direkte Bestimmung des eventuell vorhandenen Wassers gelegt. Dieselbe wurde durch Zersetzung im Kupferoxydrohr mit vorgelegter Kupferschicht und Chlorcalciumrohr in der im analytischen Teile geschilderten Weise ausgeführt. Hierbei wurde natürlich der Wasserstoff der Ammoniumgruppen mit als Wasser gewogen.

Berechnet für $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$:	Berechnet für $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:			
Ce = 25.55 %	24.73 %	25.81	25.76	25.50	25.58 %
NH ₄ = 6.57	6.36	6.56	—	—	—
NO ₃ = 67.88	65.72	67.0	67.6	—	—
H ₂ O = 13.14	15.90	13.71	14.06	—	—
O = 1.46	1.41	1.42	1.42	—	—

¹ Versuchsanordnung nach NERNST, *Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 308.

² HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* **84**, 79.

³ AUER v. WELSBACH, *Monatsh. Chem.* **5**, 508.

⁴ SCHOTTLÄNDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 381.

⁵ MUTHMANN, *Z. anorg. Chem.* **16**, 457.

Obwohl die für das Wasser gefundenen Werte gegenüber dem berechneten etwas zu hoch sind, was an dem schwer ganz zu vermeidenden Übergehen geringer Mengen von Stickstoffoxyden liegen mag, so zeigen doch die Bestimmungen unzweideutig, daß das Ceriammoniumnitrat wasserfrei krystallisiert.

Hinzugefügt mag werden, daß dieselben Resultate erhalten wurden, gleichgültig ob man das Salz aus saurer oder neutraler Lösung, in der Kälte oder in der Wärme krystallisieren liefs. Besonders der Umstand, daß es aus rein wässriger Lösung ebenfalls wasserfrei heraus kommt, muß als beweisend dafür gelten, daß es überhaupt nicht mit Wasser zu krystallisieren vermag.

In Wasser löst es sich mit größter Leichtigkeit mit gelber, in Alkohol mit dunkelroter Farbe; in Salpetersäure ist es bedeutend schwerer mit dunkelroter, in der Hitze fast schwarzroter Farbe löslich.

Krystallographische Angaben über das Doppelsalz finden sich in der Litteratur nicht. Herr Dr. A. SACHS, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Breslau hat die Güte gehabt die Untersuchung nach dieser Richtung auszuführen.¹ Er macht darüber folgende Angaben:

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.4668 : 1 : 2.3901; \quad \beta = 129^{\circ} 52'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$, $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $n = \{120\}$, $d = \{\bar{1}01\}$.

Die rötlichgelben bis morgenroten, äußerst hygroskopischen Krystalle sind gestreckt nach der Vertikalen und tafelig nach der Symmetrieebene ausgebildet. Fast alle untersuchten Krystalle sind verzwillingt nach der Basis; sehr häufig sind polysynthetische Zwillinge nach diesem Gesetze. Von den Vertikalprismen ist das zum primären gewählte gewöhnlich vorherrschend. Auch ein Klinodoma wurde beobachtet, konnte aber wegen seiner Kleinheit nicht gemessen werden.

Sämtliche Messungen mußten als Schimmermessungen ausgeführt werden.

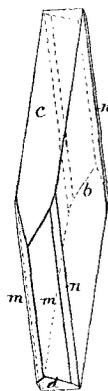


Fig. 1.

¹ Siehe A. SACHS, Krystallographisch-optische Studien an synthetisch dargestellten Verbindungen. *Zeitschr. Krystallogr.* 34, Heft 2.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	= —	* 27° 50'
$m : c = (110) : (001)$	= —	* 72° 35'
$m : d = (110) : (\bar{1}01)$	= 69° 40'	—
$e : d = (001) : (\bar{1}01)$	= —	* 63° 0'
$n : b = (120) : (010)$	= 14° 48'	15° 25'
$n : c = (120) : (001)$	= 80° 34'	81° appr.
$n : d = (120) : (10\bar{1})$	= 84° 14'	83° 55'

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Basis, die Krystalle sind sehr spröde.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene; die Symmetrieaxe erste Mittellinie und Richtung kleinster Elastizität. Doppelbrechung ziemlich schwach. Auf der Symmetrieebene bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Vertikalen im Sinne eines vorderen Hemidomas einen Winkel von

$$16^{\circ} \text{ (für Li), } 19^{\circ} \text{ (für Na), } 21^{\circ} \text{ (für Tl).}$$

Durch die Symmetrieebene wurde der scheinbare Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotienten: $n_{Li} = 1.4979$, $n_{Na} = 1.5033$, $n_{Tl} = 1.5045$) beobachtet:

	Li	Na	Tl
2H =	66° 29'	66° 0'	67° 10'

Kaliumcerinitrat, $K_2Ce(NO_3)_6$.

Nach den Angaben von HOLZMANN¹ soll auch dieses Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisieren. Es ist möglich, daß dieses Resultat dadurch zu erklären ist, daß HOLZMANN's Präparat, ebenso wie vielleicht sein Ammoniumsalz durch eine Beimengung von wasserhaltigem Cerosalz oder durch basische Salze verunreinigt war. Hierfür spricht auch „wenigstens beim Kaliumsalz“ der Umstand, daß HOLZMANN das Salz aus reinem Wasser umkrystallisierte. Hierbei scheidet sich, wie wir fanden, aus der Lösung zunächst stets Kaliumnitrat ab, und die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Gemenge, aus dem die Krystalle des Doppelsalzes sich schwer in reinem Zustande isolieren lassen. In dieser Beziehung verhält sich das Kaliumsalz abweichend vom Ammonium- und Magnesiumsalz, die aus Wasser unzersetzt umkrystallisiert werden können. Zur

¹ HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 75, 324.

Darstellung empfiehlt es sich berechnete Mengen von Cerhydroxyd und Kaliumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 zu lösen und die Lösung der Verdunstung über Ätzkali und Schwefelsäure zu überlassen. Man erhält dann schön ausgebildete dunkelrote Krystalle, die an der Luft Wasser anziehen, sich aber im Exsikkator nicht verändern.¹ Bei der Wasserbestimmung im Rohr wurden 0.59 % gefunden; es erklärt sich dieser geringe Wassergehalt aus dem Umstande, daß das Salz, weil es äußerst schnell Feuchtigkeit anzieht, nicht vollständig trocken zur Wägung gebracht werden kann. HOLZMANN'S Formel $K_2Ce(NO_3)_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ würde einen Wassergehalt von 4.4 % erfordern.

Rubidiumcerinitrat, $Rb_2Ce(NO_3)_6$.

Eine salpetersaure Lösung von Cerinitrat läßt, mit einer wässerigen Rubidiumnitratlösung versetzt, schon bei ziemlich großer Verdünnung einen schweren, rotgelben, krystallinischen Niederschlag fallen. Zur Analyse wurde das Salz aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert und auf Thon und im Exsikkator über Schwefelsäure und Kali, wobei es sich nicht veränderte, getrocknet. Das Cer wurde als Oxalat gefällt, das Rubidium als Sulfat gewogen.

Ber. für $Rb_2Ce(NO_3)_6$:	Gefunden:	
Ce = 20.50 %	20.40	20.29 %
Rb = 25.02	25.26	25.11
NO_3 = 54.48	54.20	—
H_2O = —	0.23	—
O = 1.17	1.11	1.11

Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Salpetersäure schwer löslich.

Cäsiumcerinitrat, $Cs_2Ce(NO_3)_6$.

Das Cäsiumcerinitrat wird ebenso wie das Rubidiumsalz erhalten und gleicht ihm durchaus. Noch weniger löslich in Salpetersäure als jenes, fällt es noch feiner verteilt aus und scheint demgemäß heller, rein gelb, gefärbt zu sein.

¹ HOLZMANN'S Bemerkung, das Doppelsalz verwittere an der Luft schnell, im Exsikkator über Ätzkalk und Chlorcalcium nach längerer Zeit, ist nicht wohl zu verstehen.

Ber. für $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$:	Gefunden:	
Ce = 18.00 %	18.02 %	—
Cs = 34.17	33.52	—
NO_3 = 47.83	48.20	—
H_2O = —	0.29	—
O = 1.03	0.96	0.95

Wurden salpetersaure Lösungen von Cerinitrat mit solchen von Silber-, Lithium- und Thallonitrat gemischt, so schieden sich, auch bei einem bedeutenden Überschusse an Cerinitrat, in der Kälte und beim Silbernitrat auch in der Wärme nur die Nitate der einwertigen Metalle ab. Einwertiges Thallium wurde zu dreiwertigem oxydiert.

Von Verbindungen des Cerinitrats mit organischen Basen ist nur das Chinolincerinitrat durch GREVILLE WILLIAMS¹ bekannt. Es scheint, ähnlich den organischen Doppelverbindungen des Cerichlorides von J. KOPPEL² beständiger zu sein als die entsprechenden rein anorganischen Doppelsalze.

Magnesiumcerinitrat, $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Das von BUNSEN und JEGEL³ zuerst dargestellte Magnesiumsalz ist ebenfalls von HOLZMANN genauer untersucht worden. Seine Analysen führten zu der, nunmehr von uns bestätigten Formel $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Allerdings waren die von HOLZMANN angewandten analytischen Methoden im Prinzip fehlerhaft, worauf ZSCHIESCHE zuerst hingewiesen hat. Dazu kam die Beobachtung, daß man das Doppelsalz, je nach der Darstellungsweise in allen Farbnuancen, vom dunkeln Rot bis zum blassen Gelb erhalten konnte, ohne daß die Formen der Krystalle Verschiedenheiten zu zeigen schienen. ZSCHIESCHE gewann daher die Überzeugung, man habe es in dem angeblichen Magnesiumcerinitrat im wesentlichen mit einem Gemische von Magnesiumceronitrat mit wechselnden Mengen Cerinitrat zu thun. Diese Auffassung wurde dann noch durch Untersuchungen von RAMMELBERG⁴ gestützt, nach denen die roten Krystallanschüsse kristallographisch identisch sind mit den Krystallen des reinen farblosen Magnesiumceronitrats. Beim Umkrystallisieren verloren die roten Krystalle immer mehr ihre Färbung. Diese Feststellungen

¹ WILLIAMS, *Chem. News* 58 (1888), 199.

² J. KOPPEL, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 305.

³ BUNSEN u. JEGEL, *Journ. prakt. Chem.* 73, 200; *Lieb. Ann.* 105, 40.

⁴ RAMMELBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6, 86.

schiene für die Nichtexistenz eines Magnesiumcerinitrates beweisend zu sein, so daß dasselbe seitdem aus den Handbüchern verschwunden ist.

Thatsächlich sind aber die Resultate von ZSCHIESCHE und RAMMELSBURG nur darauf zurückzuführen, daß sie reduzierende Einflüsse bei der Darstellung des Salzes nicht in genügendem Maße ausschlossen. Während nämlich die Lösungen der bisher besprochenen Alkali-Ceridoppelnitrate, auch wenn sie bereits partiell zu Cerosalz reduziert sind, trotzdem in den ersten Anschüssen fast reines Cerisalz auskrystallisieren lassen, liegt es bei dem von RAMMELSBURG konstatierten Isomorphismus der roten Krystalle des Magnesiumsalzes mit den farblosen Krystallen des Cerosalzes auf der Hand, daß aus teilweise reduzierten Lösungen ein Magnesiumcerinitrat stets in isomorpher Mischung mit seinem Reduktionsprodukte auskrystallisieren muß.

Es war daher, um zu einer reinen Ceriverbindung zu gelangen, nötig, jede Quelle der Reduktion in viel höherem Grade als bei der Darstellung der Alkalisalze auszuschließen.

Die früheren Bearbeiter haben das Salz aus wässriger oder doch ganz schwach salpetersauerer Lösung dargestellt. Es erweist sich aber als vorteilhaft mit stärkerer Salpetersäure zu arbeiten; die Löslichkeit der Ceriverbindungen in Wasser wird nämlich durch Zusatz von Salpetersäure stets in bedeutend höherem Grade verringert als die der Ceroverbindungen, so daß in Fällen, in denen aus Wasser ein Gemenge beider erhalten wird, unter sonst gleichen Umständen aus Salpetersäure das Cerisalz zuerst ausfällt.

Es ist ferner nötig die Salpetersäure durch Erhitzen von niederen Oxyden des Stickstoffes zu befreien, um Reduktion zu vermeiden. Beim Eindunsten der Lösungen und beim Trocknen der Krystalle sind Ätzkali und konzentrierte Schwefelsäure als Säuerentziehungs- bzw. Trockenmittel zu wählen; Chlorcalcium wirkt insofern schädlich, als es bei der Einwirkung von Salpetersäuredämpfen Salzsäure abgibt, gegen die Cerisalze höchst empfindlich sind.

Unter Beobachtung dieser Vorschriften und unter sorgfältiger Vermeidung von anderen reduzierenden Einflüssen, wie Staub, gelang es, das Magnesiumsalz aus verdünnter Salpetersäure in dunkelroten Krystallen zu erhalten und es wiederholt umzukrystallisieren, ohne daß sich seine Farbe wesentlich änderte.

Zur Analyse wurde das Cer, nachdem die wässrige Lösung des Salzes mit Salzsäure reduziert worden war, aus saurer Lösung

als Oxalat, das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Ber. für $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
Ce = 20.58 %	20.19	20.32 %
Mg = 3.59	3.73	3.88
NO_3 = 54.67	54.1	—
H_2O = 21.16	21.8	(a. d. Diff.)
O = 1.18	1.14	1.15

Hiernach ist die Existenz des Magnesiumcerinitrats und die von HOLZMANN angegebene Zusammensetzung desselben bewiesen.

Die Krystalle geben im Exsikkator über Schwefelsäure lange Zeit kein Wasser ab. Schliesslich tritt ein oberflächlicher Zerfall ein. An der Luft ist das Salz zerfließlicher, in Wasser und Salpetersäure löslicher als die Alkaliverbindungen. Beim Erhitzen giebt es sein Krystallwasser nur unter gleichzeitiger völliger Zersetzung ab.

Zinkcerinitrat, $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

HOLZMANN giebt diesem Salze die Formel $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und beschreibt es als dem Magnesiumsalze im Verhalten und in der Krystallausbildung völlig gleichend. Die Kritik, die ZSCHIESCHE und RAMMELSBERG an HOLZMANN'S Untersuchung übten, führte sie genau zu demselben Resultate wie beim Magnesiumsalz. Das Zinksalz wurde als nichtexistierend gestrichen. Thatsächlich liegen aber die Verhältnisse gerade so hier wie dort. Bei Beobachtung der geschilderten Vorsichtsmafsregeln erhält man aus Cerinitrat und Zinknitrat in Salpetersäure ein sehr schön krystallisierendes dunkelrotes Zinksalz, welches dem Magnesiumsalz in allen Stücken ähnelt und ihm in der Zusammensetzung vollkommen entspricht. Es enthält nicht 9 sondern 8 Mol. Krystallwasser.

Ber. für $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:		HOLZMANN:
Ce = 19.40 %	18.83	—	19.08 %
Zn = 9.07	9.07	—	9.03
NO_3 = 51.57	51.90	51.20	
H_2O = 19.96	20.20	(a. d. Diff.)	
O = 1.11	1.06	1.07	

Nickelcerinitrat, $\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

HOLZMANN erhielt aus einer gemischten Ceri- und Nickelnitratlösung ein grünes Doppelsalz, welches er für Nickelcerinitrat hielt, von dem aber ZSCHIESCHE schon einwandfrei nachgewiesen hat, dafs es ein Cerodoppelsalz ist. Neben den grünen Krystallen beobachtete

HOLZMANN noch solche von braungelber Färbung, die er aber in reinem Zustande und in einigermaßen erheblicher Menge nicht zu gewinnen vermochte. ZSCHIESCHE erwähnt das braungelbe Salz überhaupt nicht. Bei Wiederholung dieser Versuche liefs sich leicht zeigen, dafs die braunen Krystalle das Nickelcerinitrat repräsentieren und dafs man dieselben aus einer stärker salpetersauren Lösung, in der die von HOLZMANN beobachtete Bildung von schwarzem Nickelioxyd nicht auftritt, als Hauptprodukt in überwiegender Menge erhält. Es wurden die für die obige Formel berechneten Mengen Cerihydroxyd, in konzentrierter Salpetersäure, und Nickelnitrat in wenig Wasser gelöst und die Nickellösung nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure in die Cerlösung eingetragen.

Über Schwefelsäure und Kali schied die Lösung wohlausgebildete tafelförmige Krystalle, braun, mit einem Stich ins Olivengrüne aus. Erst bei stärkerer Konzentration der Lösung mischten sich grüne Krystalle bei. In ganz verdünnter Salpetersäure traten die von HOLZMANN beschriebenen Erscheinungen auf.

Zur Analyse wurden die braunen Krystalle auf Thon getrocknet, mit Salpetersäure wiederholt eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure wurde das Nickel unter Druck als Sulfid gefällt, dieses mit Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und unter Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolysiert. Aus dem Filtrate von der Schwefelwasserstofffällung wurde nach dem Kochen und Zusatz mit verdünnter Salzsäure das Cer als Oxalat gefällt und dieses zu Dioxyd verglüht.

Ber. für $\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
Ce = 19.59 %	19.6 %	—
Ni = 8.19	9.19	8.92
NO_3 = 52.06	51.83	—
H_2O = 20.15	19.90	(a. d. Diff.)
O = 1.12	1.08	1.09

Das Nickelsalz gleicht dem Magnesiumsalze in seinen Eigenschaften, auch in den Löslichkeitsverhältnissen. In Wasser löst es sich in der Kälte unzersetzt. Beim Erhitzen der konzentrierten Lösung tritt Braunfärbung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd auf.

Kobaltcerinitrat, $\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Doppelsalz hat HOLZMANN vergeblich darzustellen versucht. Nach seinen Beobachtungen scheidet eine wässrige Lösung von Kobaltnitrat nach Zusatz einer Cerinitratlösung das Kobalt in Form von Kobalthydroxyd aus. Diese Oxydation läßt sich jedoch, wie beim Nickelsalz, so auch hier durch Anwendung starker Salpetersäure vermeiden. Aus einer Lösung, die analog der Nickellösung bereitet wurde, schieden sich wohlausgebildete, dunkelrotviolette Krystalle ab, die dem Nickelsalze in der Krystallausbildung völlig gleichen. Die Analyse in entsprechender Weise ausgeführt, wie die des Nickelsalzes, ergab:

Ber. für $\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
Ce = 19.58 %	19.28 %	—
Co = 8.27	9.06	—
NO_3 = 52.02	51.30	—
H_2O = 20.14	20.4 (a. d. Diff)	
O = 1.12	1.10	1.09

Beim Erwärmen der konzentrierten, wässrigen Lösung des Salzes erfolgt Abscheidung von Kobalthydroxyd.

Mangancerinitrat, $\text{MnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

HOLZMANN giebt an, daß beim Mischen einer Cerinitrat- und einer Manganlösung in der Wärme und in der Kälte, aus konzentrierter und verdünnter, sogar aus saurer Lösung sofort Mangansuperoxydhydrat ausfällt, und zwar in solcher Menge, daß alles Cerisalz dabei reduziert wird. Auch in diesem Falle gelang es durch Anwendung von starker Salpetersäure das gewünschte Ceridoppelnitrat, wenn auch nicht ganz rein, zu erhalten.

Eine gekühlte Lösung von 11 Gewichtsteilen Mangankarbonat in Salpetersäure, die mit wenig Wasser versetzt war, wurde nach dem Filtrieren durch Glaswolle langsam unter forwährendem Umrühren in die gleichfalls gekühlte Lösung von 20 Gewichtsteilen Cerihydroxyd in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 eingetragen. Als die Lösung über Kali und Schwefelsäure stehen gelassen wurde, schied sich allmählich Mangansuperoxydhydrat ab. Daneben bildeten sich nach einiger Zeit grofse dunkelrote Krystallaggregate, die aus übereinander liegenden flachen Tafeln bestanden. Sobald aber die Krystalle aus der Lösung entfernt und durch Filtrierpapier rasch getrocknet, an die Luft gebracht wurden, zogen sie Wasser an und

färbten sich im Laufe weniger Minuten unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat braun. Im Exsikkator fand dies nicht statt. In konzentrierter Salpetersäure löste sich das Salz unverändert, während durch Wasser und verdünnte Salpetersäure augenblicklich völlige Zersetzung eintrat. Es gelang nicht das Salz ganz frei von braunen Flocken zu erhalten, so daß die Analyse den wünschenswerten Grad von Genauigkeit vermissen läßt. Dieselbe wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz in wenig Schwefelsäure löste und durch Verdünnen mit Wasser unter Erhitzen den größten Teil des Mangans als Superoxydhydrat abschied. Im Filtrate wurde das Cer aus verdünnter, schwach saurer Lösung als Oxalat gefällt und nach dem Abfiltrieren der Rest des in Lösung gebliebenen Mangans, zusammen mit dem zuerst durch Wasser abgeschiedenen Hauptteil, als Mn_3O_4 bestimmt.¹

Jedenfalls geht aus den Analysen soviel hervor, daß die untersuchte Probe fast alles Cer als Cerisalz enthielt. Wahrscheinlich waren ihr aber geringe Verunreinigungen an Mangannitrat und Ceromangannitrat beigemischt; für die aufgestellte Formel $MnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ dürften trotzdem folgende Bestimmungen beweisend sein:

Ber. für $MnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$:	Gefunden:	
Ce = 19.69 %	17.11 %	—
Mn = 7.75	9.18	—
O = 1.13	0.96	1.01

Doppelsalze mit Nitraten anderer zweiwertiger Basen konnten nicht erhalten werden, auch wenn man starke Salpetersäure als Lösungsmittel anwandte. Aus den Lösungen mit Cerinitrat krystallisierten die Nitate von Baryum, Strontium, Blei, Kupfer, Cadmium unverändert aus. Vergrößerte man die Menge des Cers in der Lösung, so fiel bei einigen flockiges, gelbes basisches Cerinitrat. Auch durch mannigfache Änderung der Konzentration der Salpetersäure war kein Erfolg zu erzielen.

Daß die mit Calciumnitrat versetzte Lösung des Cerinitrats zur Darstellung des gut krystallisierenden „basischen“ Cerinitrats führte, ist oben bemerkt worden.

¹ Über die Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff siehe Näheres in der citierten Dissertation von R. JACOBY.

III. Thoriumdoppelnitrate.

Zur Darstellung der nachfolgend beschriebenen Thoriumdoppelnitrate diente „chemisch reines Thoriumnitrat“ der Firma E. DE HAËN. Dieses Präparat entsprach der Zusammensetzung $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.¹

Kaliumthoriumnitrate.

Die einzige Angabe über ein Doppelsalz des Thoriumnitrats findet sich bei BERZELIUS,² welcher den Rückstand einer eingedunsteten wässerigen gemischten Lösung von Thorium- und Kaliumnitrat als strahlige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse beschreibt, ohne über deren Zusammensetzung etwas auszusagen.

Unter Berücksichtigung der bei der Darstellung der Ceridoppelnitrate gemachten Erfahrungen, wurden auch hier nicht wässrige, sondern salpetersaure Lösungen angewandt.

Je nach der Temperatur, bei der die Krystallisation erfolgt, der Konzentration der Salpetersäure und dem Basenverhältnis in der Lösung, erhält man aus Thoriumnitrat und Kaliumnitrat drei verschiedene Doppelverbindungen. Von diesen entspricht eines in der Zusammensetzung dem Kaliumcerinitrat, $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Dikaliumthoriumnitrat, $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$.

Dieses Salz läßt sich, wenn man bei Zimmertemperatur krystallisieren läßt, auf keine Weise in reinem Zustande gewinnen; es ist vielmehr zu seiner Darstellung erforderlich eine Lösung der berechneten Mengen der Nitrate (2 Mol. KNO_3 auf 1 Mol. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) in verdünnter Salpetersäure bei 80° langsam einzudunsten. Man erhält so einige Millimeter lange, meist zu Drusen vereinigte Prismen. Zur Analyse wurden die Krystalle auf heißem Thon von der hochkonzentrierten Mutterlauge, die beim Abkühlen sofort völlig erstarrte, befreit und im Exsikkator getrocknet.

Ber. für $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$:	Gefunden:		
Th = 34.06 %	34.08	34.00 %	
K = 11.43	11.27	11.38	
NO_3 = 54.51	52.90	52.60	53.6

¹ Nach MUTHMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 2028 enthielt das käufliche Thoriumnitrat häufig noch geringe Mengen von anderen seltenen Erden.

² BERZELIUS, *Lehrb. d. Chemie*, 5. Aufl., Dresden und Leipzig 1845, Bd. III, S. 517.

Das Salz verändert sich im Exsikkator nicht, zieht dagegen in feuchter Luft Wasser an. Bei 100° giebt es noch keine Salpetersäure ab.

Monokaliumthoriumnitrat, $KTh(NO_3)_5 \cdot 9(?)H_2O$.

Verdunstet man neutrale oder ganz schwach saure Lösungen, die auf ein Mol.-Gew. Kaliumnitrat ein Mol.-Gew. Thoriumnitrat enthalten, über Schwefelsäure und Kali, so scheiden sich erst bei sehr starker Konzentration seidenglänzende dünne Blättchen ab, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt erscheint. Es gelang nicht das Doppelsalz ganz rein zu erhalten. Die Krystalle wurden abgesaugt und schnell auf Thon getrocknet. An der Luft ziehen sie Wasser an; im Exsikkator verwittern sie sehr schnell. Folgende zwei Analysen beziehen sich auf Proben, die vor der Analyse nur mit Filtrierpapier getrocknet worden waren:

1. Ber. für $KTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$:	Gefunden:
Th = 31.26 %	31.44 31.55 %
K = 5.25	6.41 6.47

Beim Trocknen im Exsikkator scheinen zunächst 3 Mol. Wasser fortzugehen, wie folgende Analyse einer Probe, die kurze Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, zeigt.

2. Ber. für $KTh(NO_3)_5 \cdot 6H_2O$:	Gefunden:
Th = 33.73 %	34.10 %
K = 5.66	5.65
$NO_3 = 44.99$	43.9

Bei längerem, etwa 14tägigem Verweilen über Schwefelsäure bleiben schliesslich noch 2 Mol. Wasser zurück.

3. Ber. für $KTh(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$:	Gefunden:
Th = 37.64 %	37.27 36.87 %
K = 6.32	6.22 7.52

Diese Bestimmungen ergeben ein Atomverhältnis

$$Th : K : NO_3 = 1 : 1 : 5.$$

Dafs man es hier nicht etwa mit Mischungen von Thoriumnitrat und Kaliumnitrat zu thun hat, zeigt neben der eigentümlichen Krystallform des Salzes der Umstand, dafs es im Exsikkator ca. 7 Mol. Krystallwasser abgiebt, während Thoriumnitrat kein Krystallwasser im Exsikkator verliert.

Allerdings waren die analysierten Proben offenbar nicht ganz rein und der Wassergehalt von 9 Mol. muß als unsicher gelten. Wahrscheinlich liegt in diesem Salze die von BERZELIUS beschriebene Verbindung vor.

Saures Trikaliumthoriumnitrat, $H_3K_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$.

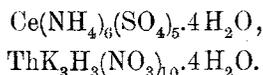
Dieses saure Salz krystallisiert aus gemischten sauren Lösungen von Thorium- und Kaliumnitrat, wenn dieselben auf 1 Mol. Thoriumnitrat 1 bis 4 Mol. Kaliumnitrat enthalten und die Konzentration der zur Lösung verwandten Salpetersäure das spez. Gew. 1.2 übersteigt. Zur Darstellung wurde eine Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 3 Mol. Kaliumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 über Schwefelsäure und Ätzkali der Verdunstung überlassen. Es schieden sich große wasserklare, häufig mehrere Centimeter lange, flächenreiche Krystalle aus, deren Flächen aber in kurzer Zeit durch Verwitterung trübe wurden, wenn man sie aus der Lauge entfernte. Die Analyse des oberflächlich getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $H_3K_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$:	Gefunden:		
Th = 22.25 %	22.61	23.07	%
K = 11.20	11.34	11.80	
NO_3 = 59.36	59.1	58.1	59.0

Bei gelindem Erwärmen des Salzes wird die freie Salpetersäure und das Wasser abgegeben. Der Gewichtsverlust betrug:

Ber. für $3HNO_3 + 4H_2O$:	Gefunden:	
24.99 %	bei 65°: 23.47 %;	bei 85°: 24.29 %;
	bei 110°: 24.20 %.	

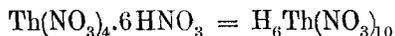
Die Zusammensetzung dieses sauren Salzes befremdet auf den ersten Blick. Die sauren Alkaligoldnitratre von SCHOTTLÄNDER¹ gehören jedoch derselben Klasse von Verbindungen an, obwohl sie weniger kompliziert zusammengesetzt sind. Eine gewisse Analogie mit dem beschriebenen Thoriumsalze zeigt auch ein von RAMMELSBERG² untersuchtes Ammoniumcerisulfat:



¹ SCHOTTLÄNDER, Inaug.-Diss., Würzburg 1884.

² RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9, 1581.

Die Zusammensetzung des sauren Thoriumsalzes scheint auf die Existenz einer Thoriumnitratsalpetersäure von der Form



hinzuweisen. Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt. Beim Einbringen eines Krystalles in wenig Wasser ist dies an der sofort beginnenden Trübung der Flächen zu erkennen. Die Trübung tritt auch durch Wasseranziehung ein, wenn man die Krystalle an der Luft liegen läßt. Dafs in diesem Falle eine Zersetzung stattfindet, kann man daran erkennen, dafs das Pulver des Salzes, wenn es an der Luft gelegen hat, beim Erhitzen auf 110° jetzt nicht mehr das ganze Wasser abgibt, sondern mehrere Moleküle festhält.

Natriumthoriumnitrat, $\text{NaTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrat auf Thoriumnitrat in salpetersaurer Lösung wurde stets ein Doppelsalz von obiger Zusammensetzung erhalten. Die Krystalle haben genau dasselbe Aussehen wie die des entsprechenden Kaliumsalzes und verhalten sich auch an der Luft und im Exsikkator genau so wie diese. Nur die Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure scheint in der Kälte etwas geringer zu sein. Zur Analyse wurde das Salz abgesaugt und auf Thon und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Probe 1, 2, 3 und 4 entstammen verschiedenen Lösungen. Probe 3 und 4 lagen 14 Tage im Exsikkator.

Berechnet für	Gefunden:			
$\text{NaTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:	1.		2.	
Th = 31.95 %	31.74	31.90	32.64 %	—
Na = 3.16	3.17	3.28	3.68	—
$\text{NO}_3 = 42.62$	—	—	41.7	42.6
Berechnet für	Gefunden:			
$\text{NaTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	3.		4.	
Th = 37.89 %	37.94		36.93 %	
Na = 3.75	3.53		3.85	

Das Atomverhältnis Th : Na : NO_3 ist in

Probe 1.	1 : 1.03
„ 2.	1 : 1.14 : 4.84
„ 3.	1 : 0.94
„ 4.	1 : 1.05

Der Analyse nach war auch dieses Salz nicht ganz rein, doch ist die Annäherung der gefundenen Werte an die berechneten größer als bei dem Kaliumsalz, so daß die Formeln $\text{ThNa}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ des frischen und $\text{ThNa}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ des verwitterten Produktes besser begründet erscheinen als dort.

Ammoniumthoriumnitrate.

Monoammoniumthoriumnitrat, $\text{NH}_4 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Aus Lösungen von Thoriumnitrat und Ammoniumnitrat wurden, je nach den gewählten Bedingungen, zwei verschiedene Doppelsalze erhalten, das eine dem Monokalium-, das andere dem Dikaliumthoriumnitrat entsprechend. Ersteres krystallisiert aus Lösungen von 1 Mol. Thoriumnitrat auf 1—2 Mol. Ammoniumnitrat in Wasser und Salpetersäure vom spez. Gew. bis ca. 1.25 und gleicht den Monokalium- und Natriumverbindungen im Aussehen und in der Art des Entstehens vollkommen. Zur Analyse wurden die blätterigen seideglänzenden Krystalle auf Thon und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Probe 1 stammte aus einer Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 2 Mol. Ammoniumnitrat in Salpetersäure von ungefähr 1.22 spez. Gew. Probe 2 aus einer Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1 Mol. Ammoniumnitrat in ganz verdünnter Salpetersäure.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{NH}_4 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:	1.	2.
Th = 35.69 %	35.76	35.51 35.81 %
NH_4 = 2.77	2.83	2.91 —
NO_3 = 47.7	47.0	47.8 —
H_2O = 13.84	14.0 (a. d. Diff.)	

Im Exsikkator zerfällt das Salz unter Verlust von 3 Mol. Wasser zu einem weißen Pulver; an der Luft zieht es Wasser an.

Diammoniumthoriumnitrat, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_6$.

Bei Anwendung von stärkerer Salpetersäure als Lösungsmittel krystallisiert dieses Salz in kleinen, zu Drusen vereinigten Krystallen aus, die denen des Ammoniumcerinitrats ähnlich sind.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf Thon und im Exsikkator, wo sie sich nicht veränderten, getrocknet. Probe 1 ist einer Lösung entnommen, die 1 Mol. Thoriumnitrat und 3 Mol. Ammoniumnitrat

in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 enthielt. Probe 2 entstammt einer Lösung von 10 g Thoriumnitrat (1 Mol.) und 30 g Ammoniumnitrat (20 Mol.) in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.31.

Berechnet für (NH ₄) ₂ Th(NO ₃) ₆ :	Gefunden:		
	1.	2.	
Th = 36.25 %	34.74	35.19	35.20 %
NH ₄ = 5.63	5.79	5.73	—
NO ₃ = 58.12	57.1	57.6	—

Isomorphe Mischung, (K, NH₄)₂Th(NO₃)₆.

Eine solche Mischung erhielt man bei Versuchen, die dahin gerichtet waren, ein saures Ammoniumdoppelnitrat, analog dem sauren Kaliumsalz, zu gewinnen. Da Steigerung des Gehaltes an Salpetersäure in der Lösung nicht zum Ziele führte, so wurde der Versuch gemacht, durch Zusatz von Ammoniumnitrat zu einer Lösung des sauren Kaliumsalzes H₃K₃(NO₃)₁₀·4H₂O in dieses den Ammoniumrest einzuführen. Hierbei erhielt man jedoch eine isomorphe Mischung des vorstehend beschriebenen Diammoniumthoriumnitrats mit Dikaliumthoriumnitrat, was im Hinblick darauf nicht uninteressant erscheint, daß letzteres Doppelsalz für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entsteht. Es liegt also hier der Fall vor, daß ein Körper, der an sich innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls nicht existenzfähig ist, bei Gegenwart einer isomorphen Verbindung mit dieser zusammen innerhalb dieser Temperaturzone zu krystallisieren vermag. Die in einer Lösung von 10 g Thoriumnitrat, 4 g Kaliumnitrat und 4 g Ammoniumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 gebildete Krystallkruste gab nach dem Trocknen auf Thon und im Exsikkator bei der Analyse folgende Werte:

Th	=	35.51 %
K	=	4.68
NH ₄	=	3.24
NO ₃	=	55.6

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des Gemisches zu 41.5 % K₂Th(NO₃)₆ und 58.5 % (NH₄)₂Th(NO₃)₆.

Rubidiumthoriumnitrat, Rb₂Th(NO₃)₆.

Aus Lösungen von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1—3 Mol. Rubidiumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 wurde ein

Doppelsalz bald in deutlichen Krystallen, bald als mikrokrystallinische Kruste erhalten, das in Salpetersäure etwas schwerer löslich war als die vorherbesprochenen Alkalidoppelnitrate. Es ähnelte in dieser Beziehung dem Rubidiumcerinitrat.

Ber. für $Rb_2Th(NO_3)_6$:	Gefunden:	
Th = 29.94 %	30.03	30.04 %
Rb = 22.06	21.97	21.92
NO_3 = 48.00	48.0	47.6

Es gelang nicht, andere Rubidiumnitrate zu erhalten. Aus Lösungen in starker Salpetersäure fiel stets die beschriebene Verbindung aus, während aus schwach sauren und neutralen Flüssigkeiten Rubidiumnitrat auskrystallisierte, auch wenn in der Lösung weniger als 1 Mol. dieses Salzes auf 1 Mol. Thoriumnitrat enthalten war. Die Mutterlauge erstarrte zu einem undefinierbaren Gemisch.

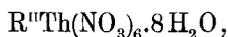
Cäsiumthoriumnitrat, $Cs_2Th(NO_3)_6$.

Dieses Salz gleicht in der Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften völlig dem Rubidiumsalz. Auch hier konnte kein anderes Doppelsalz erhalten werden.

Ber. für $Cs_2Th(NO_3)_6$:	Gefunden:	
Th = 26.67 %	26.67	26.69 %
Cs = 30.57	31.20	30.01
NO_3 = 42.76	41.7	42.5

Mit Silber-, Lithium- und Thallionitrat konnten keine Doppelverbindungen erhalten werden. Bei Zimmertemperatur schieden sich die Nitrate der einwertigen Metalle unverändert ab, Silbernitrat auch in der Wärme. Thallionitrat wurde beim Erhitzen zu Thallinitrat oxydiert.

Die Einwirkung der Nitrate zweiwertiger Elemente auf Thoriumnitrat führt, wie zahlreiche Versuche ergaben, stets zu demselben Typus von Doppelsalzen, wie man auch die Konzentration der Säure und das Basenverhältnis variiert. Die Zusammensetzung dieser Reihe entspricht durchweg der Formel



ist also völlig analog der entsprechenden Reihe von Cerverbindungen $R''Ce(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$.

Magnesiumthoriumnitrat, $\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Eine mit dem gleichen Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 versetzte Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1 Mol. Magnesiumnitrat in Wasser gab über Schwefelsäure grofse glänzende Krystalle, die, sich an der Luft als sehr hygroskopisch erwiesen und im Exsikkator äusserst langsam verwitterten. Bei der Darstellung läfst sich übrigens die Konzentration der Säure, und das Verhältnis der Bestandteile innerhalb weiter Grenzen variieren.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf Thon, zwischen Filtrierpapier und kurze Zeit über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Das Thorium wurde als Oxalat aus schwach salzsaurer Lösung, das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt.

Ber. für $\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Th = 30.07 %	30.19 %
Mg = 3.16	3.10
NO_3 = 48.14	47.5
H_2O = 18.63	19.2 (a. d. Diff.)

Beim Erhitzen verliert das Salz das Krystallwasser nur unter gleichzeitiger Abgabe von Salpetersäure. Über die kristallographischen Verhältnisse berichtet Herr Dr. A. SACHS¹ folgendes:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.0251 : 1 : 0.8640; \beta = 119^\circ 1'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $o = \{11\bar{1}\}$.

Die farblosen, wasserhellen, äusserst hygroskopischen Krystalle sind teils nach der Vertikalen, teils nach der Klinoaxe gestreckt. Stets untergeordnet erscheint die Pyramidenfläche, die an den beiden der Messung zugänglichen Individuen in asymmetrischer Ausbildung, nur mit einem Paar paralleler Flächen beobachtet wurde; da aber das optische Verhalten und die Winkelwerte auf das monosymmetrische System hinweisen, wurde diese Teilflächigkeit bei der Bestimmung des Systems nicht weiter berücksichtigt.

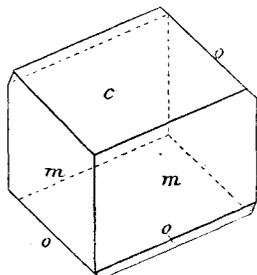


Fig. 2.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : m = (001) : (110)$	= —	*68° 50'
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	*83° 45'
$c : o = (001) : (11\bar{1})$	= —	*60° 45'
$m : o = (110) : (11\bar{1})$	= 78° 28'	78° 15'

¹ A. SACHS, Krystallographisch-optische Studien u. s. w., *Zeitschr. Krystallogr.* **34**, Heft 2.

Doppelbrechung schwach, negativ.

Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Basis wurde der Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotienten $n_{\text{Li}} = 1.4979$, $n_{\text{Na}} = 1.5033$, $n_{\text{Tl}} = 1.5045$) gemessen zu:

	für Li	Na	Tl
2 H =	36° 10'	37° 5'	37° 45'

Zinkthoriumnitrat, $\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Aus einer Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1.5 Mol. Zinkkarbonat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 erhält man groÙe, oft treppenförmig ausgehöhlte Krystalle, die denen des Magnesiumsalzes in der Form sehr ähnlich sind.

Zur Analyse wurde das Salz auf Thon und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Thorium wurde als Oxalat aus saurer Lösung, das Zink als Sulfid gefällt.

Ber. für $\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Th = 28.56 %	28.22 28.17 %
Zn = 8.02	7.79 —
NO_3 = 45.72	44.4 —
H_2O = 17.70	19.6 (a. d. Diff.)

Beim Erhitzen auf 65° verlor das Salz unter Zerfall 2 Mol. Wasser.

Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Dr. SACHS¹ ergab folgendes:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b = 1.0437 : 1; \quad \beta = 118^\circ 36'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $m = \{110\}$.

Die farblosen, wasserhellen, äußerst hygroskopischen Krystalle sind tafelig nach der Basis ausgebildet. Nach Habitus (vergl. Fig. 2, doch ohne o) und den folgenden Winkeln scheint das Zinksalz mit dem vorstehend beschriebenen Magnesiumsalz isomorph zu sein.

	Beobachtet:
$m : c = (110) : (001)$	= *69° 20'
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	= *85° 0'

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

¹ l. c.

Doppelbrechung schwach, negativ. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie trifft fast senkrecht auf der Basis aus. Durch diese wurde der Axenwinkel in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotienten $n_{Li} = 1.4979$, $n_{Na} = 1.0533$, $n_{Tl} = 1.0545$) gemessen zu:

für Li	Na	Tl
$2H = 19^{\circ} 0'$	$19^{\circ} 20'$	$19^{\circ} 40'$

Nickelthoriumnitrat, $NiTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$.

Das hellgrüne Salz, welches in sehr schönen Krystallen erhalten wurde, zeigte im krystallographischen Habitus und in seinem ganzen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Magnesium- und dem Zinksalz; nur verwitterte es etwas schneller im Exsikkator. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß man die wässerige Lösung unter Zusatz von Ammoniumoxalat (8 g) elektrolysierte und die von Nickel freie Lösung dann eindampfte und den Rückstand zu ThO_2 verglühte. In einer anderen Probe wurde zuerst das Thorium aus saurer Lösung (auf 500 ccm Wasser 40 ccm verd. HCl) als Oxalat gefällt und das Filtrat nach dem Eindampfen, Aufnehmen mit Schwefelsäure, Neutralisieren mit Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolysiert.

Ber. für $NiTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$:	Gefunden:	
Th = 28.80 %	28.62	28.70 %
Ni = 7.25	7.45	7.28
$NO_3 = 46.10$	46.2	—
$H_2O = 17.84$	17.8 (a. d. Diff.)	

Kobaltthoriumnitrat, $CoTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$.

Die Krystalle des Kobaltsalzes waren weniger gut ausgebildet als die des Nickelsalzes. Die schwach rotgefärbten Aggregate verwittern im Exsikkator und ziehen an der Luft sehr schnell Wasser an. Die Analyse wurde in derselben Weise wie beim Nickelsalz ausgeführt.

Ber. für $CoTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$:	Gefunden:	
Th = 28.78 %	28.52 %	—
Co = 7.32	7.82	7.98
$NO_3 = 46.07$	45.2	—
$H_2O = 17.83$	18.4 (a. d. Diff.)	

Manganthoriumnitrat, $\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Die gemischten Lösungen von Thorium- und Mangannitrat mußten sehr stark eingeeengt werden, ehe eine Ausscheidung eintrat.

Es bildeten sich fast farblose Krystallaggregate, die aus übereinander liegenden Tafeln bestanden und mit Thoriumnitrat vermischt waren. Es gelang nicht, das Doppelsalz ganz rein zu erhalten.

Die Analyse eines möglichst gut ausgesuchten Produktes ergab die Zahlen:

Ber. für $\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Th = 31.57 %	31.25 %
Mn = 5.19	4.93
NO_3 = 45.24	44.2

In Übereinstimmung mit den beim Cerium gemachten Erfahrungen ergab sich die Unmöglichkeit, Doppelsalze des Thoriumnitrats mit den Nitraten des Baryums, Strontiums,¹ Calciums, Kupfers, Cadmiums und Bleis zu erhalten.

Bei der Untersuchung einer calciumnitrathaltigen Lösung wurde die Beobachtung gemacht, daß nur aus einer solchen das sich ausscheidende Thoriumnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, große Krystalle bildet, wie sie FURSE² beim Eindampfen einer Thoriumnitratlösung in der Wärme erhalten hat. Diese Erfahrung steht in völliger Übereinstimmung mit der bei der Darstellung des freien Cerinitrats gemachten Beobachtung. Auch dort beförderte die Gegenwart des Kalksalzes in der salpetersauren Lösung die Krystallisation in auffälligem Maße.

Basisches Thoriumnitrat.

Einen Beweis dafür, daß die wässrige Lösung des krystallisierten Thoriumnitrats weitgehend hydrolysiert ist, lieferte folgende Beobachtung: Versetzt man eine neutrale wässrige Lösung von Thoriumnitrat, die man vorher aufgekocht hat, in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich in höchst voluminösen und schwer ganz von der Mutterlauge zu befreienden Flocken ein mikrokrystallinisches Salz ab, das sich als ein basisches Thorium-

¹ In unserer vorläufigen Mitteilung, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 2139 wurde irrtümlicherweise auch ein Strontiumthoriumnitrat angeführt; dieses hat sich jedoch als mit Thoriumnitrat verunreinigtes Strontiumnitrat erwiesen.

² O. FURSE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 115.

nitrat erwies. Dasselbe enthielt auf ein Atom Thorium 1.5 bis 2 NO_3 -Gruppen und scheint mit einem von Krüss¹ kurz erwähnten, auf andere Weise erhaltenen Salz identisch zu sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Nitrate und Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums erneut untersucht bezw. neu dargestellt:

- | | | |
|----|--|--|
| 1. | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. | |
| 2. | $\text{K}_3\text{H}_3\text{Th}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | |
| 3. | $\text{ThNH}_4(\text{NO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{ThNa}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{ThK}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9(?)\text{H}_2\text{O}$. | |
| 4. | $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{CeK}_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{CeRb}_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{CeCs}_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{CeMg}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeZn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeNi}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeCo}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeMn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Th}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{ThK}_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{ThRb}_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{ThCs}_2(\text{NO}_3)_6$
$\text{ThMg}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{ThZn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{ThNi}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{ThCo}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{ThMn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. |

Die auffallende Analogie, die die unter Gruppe 4 zusammengefaßten entsprechenden Cerium- und Thoriumsalze zeigen, legt den Gedanken nahe, daß auch die krystallographischen Verhältnisse beider Salzreihen analoge sind. Die Frage des Isomorphismus zwischen den Salzen des Thoriums und denen des vierwertigen Ceriums soll Gegenstand einer besonderen Untersuchung werden.

¹ KRÜSS, *Z. anorg. Chem.* 14, 366.

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1901.