

Zur Kenntnis der Doppelnitrate der seltenen Erden.

1. Mitteilung.

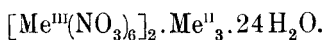
Über die Doppelnitrate der seltenen Erden mit den Alkalielementen.

Von

G. JANTSCH und S. WIGDOROW.

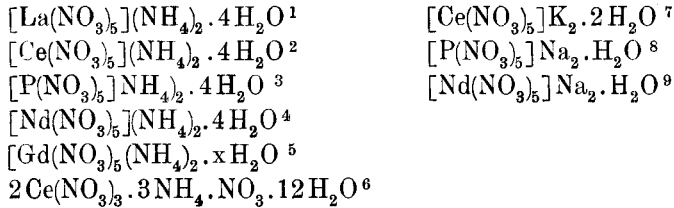
Von den seltenen Erden sind namentlich die Elemente, die zur Gruppe der Ceriterden gehören, zur Bildung von Doppelnitraten befähigt. Es sind dies die Elemente: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium. Von den Terbinerden sind nur beim Gadolinium Doppelnitrate bekannt. Die Elemente, die die Gruppe der Yttererden umfassen, scheinen nicht mehr die Fähigkeit zu besitzen, Doppelnitrate zu bilden. Während das Lanthan sehr stabile und leicht darstellbare Doppelnitrate bildet, sind die der folgenden Elemente weniger stabil. Die Doppelnitrate des Gadoliniums sind die am schwersten darstellbaren und die unstabilsten. Es scheint somit die Fähigkeit zur Bildung von Doppelnitraten bei den seltenen Erden mit dem Anwachsen des Atomgewichtes des seltenen Erd-elementes geringer zu werden.

Die seltenen Erdelemente bilden Doppelnitrate mit den Alkalielementen, Ammonium, einigen zweiwertigen Elementen der Magnesiumreihe und auch, wie A. KOLB¹ gefunden hat, mit organischen Basen. Während in den meisten Fällen bei den Doppelnitraten mit den Alkalielementen zwei Moleküle Alkalinitrat mit einem Molekül seltenen Erdnitrats vereinigt sind, entsprechen sämtliche Doppelnitrate mit den zweiwertigen Elementen der allgemeinen Formel:

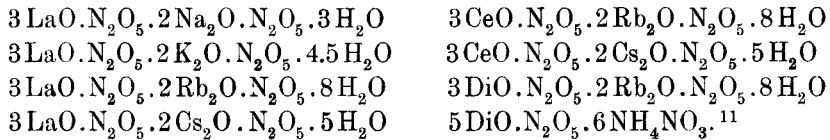


Bis jetzt sind folgende Doppelnitrate der seltenen Erdelemente mit den Alkalielementen und mit Ammonium bekannt:

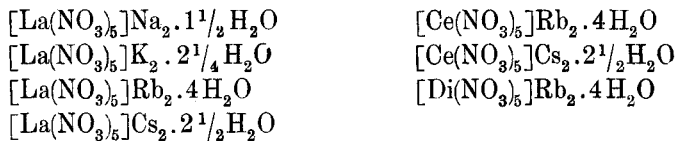
¹ A. KOLB, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 123.



In letzter Zeit hat G. WYROUBOW¹⁰ die nachstehenden Doppelnitrate der Ceriterden mit den Alkalien beschrieben:



Nach den heute geltenden Anschauungen, nach welchen die seltenen Erdelemente in ihren stabilen Verbindungsformen als dreiwertig aufgefaßt werden, müssen diese Doppelnitrate folgendermaßen formuliert werden:



Durch kristallographische Messungen hat G. WYROUBOW festgestellt, dafs von diesen Salzen nur die Rubidiumdoppelnitrate mit den Ammondoppelnitrat en isomorph sind.

¹ DESCLOIRCEAUX, *Jahresber.* 1858, 132. 135. — C. MARIIGNAC, *Ann. chim. phys.* [4] 30 (1873), 67. — C. AUER VON WELLSBACH, *M.* 6 (1885), 477. — DUFET, *Bull. Soc. franc. Minéral* 11 (1888), 143. 215; *Z. f. Kristall.* 18 (1891), 444. — E. H. KRAUS, *Z. f. Kristall.* 34 (1901), 307.

² C. MARIIGNAC, *Ann. chim. phys.* [4] 30 (1873), 67. — FOCK, *Z. f. Kristall.* 22 (1894), 37. — H. WOLF, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 89.

³ C. AUER VON WELLSBACH, *M.* 6 (1885), 477. — C. VON SCHEELE, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 352.

⁴ C. AUER VON WELLSBACH, *M.* 6 (1885), 477.

⁵ ABEGGS Handbuch der anorg. Chemie III 1, (1906), S. 307.

⁶ M. HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 84 (1861), 76.

⁷ L. TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* 82 (1861), 129.

⁸ C. AUER VON WELLSBACH, *M.* 6 (1885), 477.

⁹ C. AUER VON WELLSBACH, *M.* 6 (1885), 477.

¹⁰ G. WYROUBOW, *Bull. Soc. franc. Minéral* 29 (1907), 324; *Ebenda* 30 (1908), 299.

¹¹ G. WYROUBOW, *Bull. Soc. franc. Minéral* 32 (1909), 365.

Wir haben die von G. WYROUBOW beschriebenen Doppelnitrate nochmals dargestellt und gefunden, daß den Natrium-, den Kalium- und den Cäsiumsalzen ein anderer Wassergehalt zukommt, als ihn G. WYROUBOW angegeben hat. Bei den Rubidiumdoppelnitrat^{en} konnten wir die Angaben G. WYROUBOWS bestätigen. Ferner haben wir die Rubidiumdoppelnitrate des Praseodyms und Neodyms und die Doppelnitrate des Lanthans und des Cers mit dem einwertigen Thallium dargestellt. Wir bemühten uns, auch die Lithiumdoppelnitrate mit den seltenen Erden zu erhalten. Wir hatten jedoch damit keinen Erfolg, was wohl seinen Grund in der überaus großen Löslichkeit dieser Salze hat.

Die Rubidiumdoppelnitrate des Praseodyms und Neodyms kristallisieren, wie zu erwarten war, mit 4 Molekülen Wasser. Den gleichen Wassergehalt besitzen auch die Thalliumdoppelnitrate.

Den Natrium-, Kalium- und Cäsiumdoppelnitrat^{en} kommen nach unseren Untersuchungen folgende Formeln zu:



Die Rubidium- und die Thalliumdoppelnitrate besitzen im Gegensatz zu denen der anderen Alkalielemente die Eigenschaft, bei einer bestimmten Temperatur ziemlich scharf in ihrem Kristallwasser zu schmelzen. Diese Schmelzpunkte sinken, wie folgende kleine Tabelle zeigt, bei den einzelnen Salzen mit dem Anwachsen des Atomgewichtes des seltenen Erdelementes:

	S. P.		S. P.
$[\text{La}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	86°	$[\text{La}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	72°
$[\text{Ce}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70°	$[\text{Ce}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64.5°
$[\text{P}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63.5°		
$[\text{Nd}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47°		

Ferner haben wir die Dichten aller von uns untersuchten Doppelnitrate bei 0° bestimmt und aus ihnen die Molekularvolumina für die einzelnen Salze berechnet. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

	$d_{4^{\circ}}^{0^{\circ}} =$	Molekularvolumen
$[\text{La}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.63	195.08
$[\text{Ce}(\text{NO}_{3/5})_5]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.65	194.00

	$d_{40}^{00} =$	Molekularvolumen
$[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.54	221.76
$[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Cs}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.827	265.5
$[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.497	277.1
$[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.318	280.0
$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.497	277.6
$[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.326	279.7
$[\text{P}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.50	277.4
$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.56	272.3

Da bekanntlich isomorphe Verbindungen in der Regel ein ziemlich ähnliches Molekularvolumen besitzen, so glauben wir, wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, annehmen zu können, daß die Thalliumdoppelnitrate mit den Rubidium- und somit auch mit den Ammoniumdoppelnitrat isomorph sind.

Außer dem Lanthan-Rubidiumnitrat der Formel $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gelang es uns, auch ein saures Salz $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]\text{Rb} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ darzustellen. Beim dreiwertigen Cer konnten wir jedoch die Bildung eines ähnlich zusammengesetzten Doppelnitrat nicht beobachten.

Experimenteller Teil.

Lanthan-Natriumnitrat, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5 g Lanthanoxyd und 3.27 g Natriumkarbonat werden mit Wasser angefeuchtet und in konzentrierter Salpetersäure unter Vermeidung eines größeren Überschusses gelöst. Die Mengenverhältnisse sind dabei so gewählt, daß auf 1 Molekül La_2O_3 2 Moleküle Na_2CO_3 kommen. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, dampft man bis zum Erscheinen einer Kristallhaut ein, worauf nach dem Erkalten das Doppelnitrat auszukristallisieren beginnt. Durch scharfes Absaugen werden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und nachher über Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Eindampfen kann aus der Mutterlauge eine zweite Kristallfraktion gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 11 g.

Das Lanthan-Natriumnitrat besteht aus weissen, feinnadeligen Kristallen, die sich in Wasser langsam, jedoch in großer Menge mit neutraler Reaktion lösen. Das Salz aus Wasser umzukristallisieren, gelingt nicht. Aus verdünnter Salpetersäure kann es jedoch, wenn man mit sehr konzentrierten Lösungen arbeitet, umkristallisiert

werden. Durch Erhitzen bis auf 150° gelingt es noch nicht, sämtliches Wasser aus dem Salze zu entfernen.

0.288 g Subst.: 0.0911 g La_2O_3 ; 0.7734 g Subst.: 0.2166 g Na_2SO_4 ; 0.0624 g Subst.: 15 ccm NO bei 732.2 mm, 18°.

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ber.	La_2O_3 31.77	Na 8.96	NO 29.24
gef.	La_2O_3 31.63	Na 9.06	NO 29.16

Die Bestimmung der Dichte, in o-Chlortoluol bei 0° nach der Pyknometermethode ausgeführt, ergab $d_{40}^{00} = 2.63$. Das Molekularvolumen ist daher 195.08.

Lanthan-Kaliumnitrat $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung dieses Salzes ist der des Natriumsalzes ganz analog. Aus 3 g Lanthanoxyd werden 13 g Doppelnitrat erhalten. Auch hier gelingt es nicht, das Salz aus Wasser umzukristallisieren.

Das Lanthan-Kaliumnitrat kristallisiert in kleinen weißen, glänzenden Kristallen, die sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösen. Beim Erhitzen auf 60° verliert das Salz sämtliches Kristallwasser.

0.3812 g Subst.: 0.1109 g La_2O_3 ; 0.0235 g Subst.: 5.2 ccm NO bei 725 mm, 19°; 0.2756 g Subst.: 0.0866 g K_2SO_4 ; 0.4477 g Subst. verlieren bei 60° 0.0288 g H_2O .

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber.	La_2O_3 28.93	K 13.89	NO 26.63	H_2O 6.39
gef.	La_2O_3 29.09	K 14.10	NO 26.40	H_2O 6.43

Die Ermittlung der Dichte bei 0° in o-Chlortoluol nach der Pyknometermethode ausgeführt, ergab $d_{40}^{00} = 2.54$. Somit ist das Molekularvolumen 221.76.

Saures Lanthan-Rubidiumnitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_4\text{Rb} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Versucht man, analog den Darstellungsweisen der oben beschriebenen Verbindungen, das entsprechende Rubidiumsalz durch Kristallisation von salpetersauren Lösungen von 1 Molekül Lanthannitrat und 2 Molekülen Rubidiumnitrat darzustellen, so erhält man, entgegen den Erwartungen, nicht das Salz $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sondern ein saures Salz der Formel $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]\text{Rb} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Bildung dieser Verbindung wird wahrscheinlich durch die große Tendenz des Rubidiumnitrats Salpetersäure anzulagern bedingt.

5 g Lanthanoxyd und 7.1 g Rubidiumkarbonat werden nach dem Verrühren mit wenig Wasser vorsichtig in Salpetersäure gelöst. Aus der am Wasserbade ziemlich stark konzentrierten Lösung kristallisiert nach dem Erkalten das Doppelnitrat in farblosen, tafeligen Kristallen aus, die dann behufs Reinigung aus konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert werden können. Die Ausbeute beträgt hierbei 11.5 g.

Das saure Lanthan-Rubidiumnitrat ist in Wasser, wie auch in Salpetersäure sehr leicht löslich. Seine wässrige Lösung zeigt stark saure Reaktion und verbraucht beim Titrieren mit Kalilauge genau die einem Molekül HNO_3 entsprechende Menge KOH. Beim Erhitzen auf 120° entweichen aus dem Salze 5 Moleküle Wasser und 1 Molekül Salpetersäure, und es verbleibt ein Salz, dessen Zusammensetzung ziemlich genau auf die Formel $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]\text{Rb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ stimmt. Das letzte Molekül Wasser kann aus dem Salze auch beim Erhitzen bis auf 200° nicht entfernt werden.

0.4519 g Subst.: 0.1145 g La_2O_3 ; 0.3333 g Subst.: 0.0707 g Rb_2SO_4 ; 0.0544 g Subst.: 10.6 ccm NO bei 727.5 mm, 19° ; 0.4748 g Subst. verbrauchten 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KOH; 0.4996 g Subst. verlieren bei 120° 0.1196 g.

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]\text{Rb} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ber. La_2O_3 25.31 Rb 13.27 HNO_3 9.79
NO 23.31 $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ 23.78

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]\text{Rb} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gef. La_2O_3 25.34 Rb 13.57 HNO_3 9.68
NO 23.39 $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ 23.93

Die Ermittlung der Dichte bei 0° ergab $d_4^{0^\circ} = 2.377$. Das Molekularvolumen ist daher 270.6.

Analyse des bei 120° getrockneten Salzes:

0.1728 g Subst.: 0.0585 g La_2O_3 ; 0.0541 g Subst.: 11.2 ccm NO bei 726 mm, 18.5° .

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]\text{Rb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet La_2O_3 33.23 NO 24.47
gefunden La_2O_3 33.85 NO 24.87

Lanthan-Rubidiumnitrat $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Lanthan-Rubidiumnitrat läßt sich leicht durch Erhöhung der Rubidiumnitratkonzentration darstellen. Man verfährt am besten so, daß in der Lösung auf 1 Molekül Lanthannitrat 4 Moleküle Rubidiumnitrat vorhanden sind.

3 g Lanthanoxyd und 8.5 g Rubidiumnitrat werden, nach dem Umrühren mit wenig Wasser unter Vermeidung eines großen Überschusses in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird am Wasserbade konzentriert, worauf das Salz beim Erkalten auskristallisiert. Nach kurzer Zeit wird die Kristallisation unterbrochen, ein gut ausgebildeter Kristall herausgenommen und das Ganze unter Erwärmen und Zugabe einiger Tropfen Wasser wieder gelöst. Nach dem Erkalten wird mit dem Kristall geimpft, worauf das Doppelnitrat in gut ausgebildeten, monoklinen, glänzenden Kristallen erhalten wird.

Das Lanthan-Rubidiumnitrat löst sich sehr leicht mit neutraler Reaktion in Wasser und schmilzt ziemlich scharf bei 86° in seinem Kristallwasser. Durch andauerndes Erhitzen auf 60° läßt sich alles Wasser aus dem Salze entfernen.

0.4180 g Subst.: 0.0986 g La_2O_3 ; 0.4180 g Subst.: 0.1628 g Rb_2SO_4 ; 0.0582 g Subst.: 10.8 ccm NO bei 720 mm, 23° ; 0.4992 g Subst. verloren bei 60° 0.0551 g H_2O .

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ber. La_2O_3 23.55 Rb 24.69 NO 21.68 H_2O 10.41
gef. La_2O_3 23.58 Rb 24.93 NO 21.76 H_2O 11.03

Die Bestimmung der Dichte, bei 0° in o-Chlortoluol nach der Pyknometermethode ausgeführt, ergab $d_{4^{\circ}}^{0^{\circ}} = 2.497$. Somit ist das Molekularvolumen 277.1.

Lanthan-Cäsiumnitrat $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Cs}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung des Lanthan-Cäsiumnitrats ist der des Kaliumsalzes vollkommen gleich. Auf 5 g Lanthanoxyd werden 12.56 g Cäsiumnitrat angewendet. Die Ausbeute beträgt dann 13.5 g Doppelnitrat. Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, ist eine ganz bestimmte Konzentration erforderlich, die man erst nach einiger Übung erreicht.

Das Lanthan-Cäsiumnitrat stellt matte, kleine tafelige Kristalle dar. Das Salz aus Wasser umzukristallisieren gelingt nicht. Nur durch andauerndes Trocknen über Kaliumhydroxyd im Vakuum ist es möglich, die anhaftende Salpetersäure vollständig zu entfernen.

0.5080 g Subst.: 0.1102 g La_2O_3 ; 0.0666 g Subst.: 11.1 ccm NO bei 725 mm, 18° ; 0.4445 g Subst.: 0.2138 g Cs_2SO_4 ; 0.4662 g Subst.: 0.0228 g Verlust.

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Cs}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber. La_2O_3 21.71 Cs 35.38 NO 19.98 H_2O 4.79
gef. La_2O_3 21.70 Cs 35.32 NO 20.02 H_2O 4.89

Die Ermittlung der Dichte bei 0° ergab $d_{4}^{0} = 2.827$. Das Molekularvolumen ist daher 265.5.

Lanthan-Thallonitrat $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung des Lanthan-Thallonitrats gelingt nur dann, wenn man mit einem Überschufs von Lanthannitrat in der Lösung arbeitet, weil sich sonst das schwerlösliche Thallonitrat ausscheidet.

3 g Lanthanoxyd und 4.31 g Thalliumkarbonat (Verhältnis 1 Molekül La_2O_3 : 1 Molekül Tl_2CO_3) werden in Salpetersäure gelöst und die Lösung am Wasserbade konzentriert. Sobald die nötige Konzentration erreicht ist, die auch hier erst nach einiger Übung gefunden wird, kristallisiert nach dem Erkalten das Lanthan-Thallonitrat in derben, weissen, glänzenden Kristallen aus. Es ist ratsam, die Kristalle nicht zu lange mit der Mutterlauge in Berührung zu lassen, weil sonst das überschüssige Lanthannitrat auch auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt 11 g.

Das Lanthan-Thallonitrat ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 72° in seinem Kristallwasser. Mit einer Spur Wasser versetzt, zersetzt es sich sofort unter Abscheidung von Thallonitrat. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

0.3140 g Subst.: 0.0552 g La_2O_3 ; 0.2307 g Subst. verbrauchten 10.0 ccm KMnO_4 -Lösung. 1 ccm KMnO_4 -Lösung = 0.010153 g Tl. 0.0569 g Subst.: 7.8 ccm NO bei 720 mm, 18.5°; 0.3720 g Subst. verloren bei 100° 0.0302 g.

Für $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ber. La_2O_3 17.54 Tl 43.92 NO 16.15 H_2O 7.75
gef. La_2O_3 17.58 Tl 44.00 NO 16.33 H_2O 8.11

Die Dichtebestimmung ergab $d_{4}^{0} = 3.318$. Das Molekularvolumen ist somit 280.0.

Cero-Natriumnitrat $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung dieses Salzes gleicht der des entsprechenden Lanthandoppelnitrats. Wegen der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure wird beim Konzentrieren der Lösung stets ein Teil des Cers zur vierwertigen Stufe oxydiert, was an der auftretenden Gelbfärbung zu erkennen ist. Diesem Übelstande kann jedoch leicht durch Hinzufügen einiger Tropfen Wasserstoffsperoxyd abgeholfen werden.

Aus 5 g Ceronitrat und 2 g Natriumnitrat erhält man ungefähr 5 g des Doppelnitrats. Dasselbe besteht aus weissen, feinnadeligen

Kristallen, die ziemlich hygroskopisch sind. Das Cero-Natriumnitrat ist mit dem entsprechenden Natriumsalze isomorph, denn es kristallisiert aus seinen konzentrierten Lösungen beim Impfen mit letzterem Salze. Auch hier liefs sich das Wasser beim Erhitzen bis auf 150° nicht vollständig aus dem Salze entfernen.

0.2546 g Subst.: 0.0850 g CeO₂; 0.0716 g Subst.: 17.6 ccm NO bei 721.2 mm, 22°; 0.3415 g Subst.: 0.0964 g Na₂SO₄.

Für [Ce(NO ₃) ₅]Na ₂ .H ₂ O berechnet	CeO ₂ 33.49	NO 29.17	Na 8.94
gefunden	CeO ₂ 33.39	NO 28.97	Na 9.13

Die Ermittlung der Dichte bei 0° ergab $d_{4}^{0} = 2.65$. Das Molekularvolumen ist somit 194.0.

Cero-Rubidiumnitrat [Ce(NO₃)₅]Rb₂.4H₂O.

Das Cero-Rubidiumnitrat wurde nach dem gleichen Verfahren wie das Lanthansalz, mit dem es isomorph ist, dargestellt. Die Bildung eines sauren Salzes konnte nicht beobachtet werden. Aus 10 g Ceronitrat und 7 g Rubidiumnitrat werden 12 g des Doppelnitrats erhalten. Dasselbe stellt kleine weifse, monokline Kristalle dar, die ziemlich hygroskopisch sind und bei 70° in ihrem Kristallwasser schmelzen. Die anhaftende Salpetersäure kann aus dem Salze auch beim tagelangen Verweilen über Kaliumhydroxyd nicht vollständig entfernt werden. Bei 60° getrocknet, verliert das Doppelnitrat sämtliches Wasser.

0.2541 g Subst.: 0.0635 g CeO₂; 0.0492 g Subst.: 9.2 ccm NO bei 723 mm, 23°; 0.4334 g Subst.: 0.1676 g Rb₂SO₄; 0.3806 g Subst. verloren bei 60° 0.0398 g.

Für [Ce(NO ₃) ₅]Rb ₂ .4H ₂ O ber.	CeO ₂ 24.84	NO 21.64	Rb 24.65	H ₂ O 10.39
gef.	CeO ₂ 24.90	NO 22.03	Rb 24.75	H ₂ O 10.45

Die Bestimmung der Dichte bei 0° ergab $d_{4}^{0} = 2.497$. Das Molekularvolumen ist daher 277.6.

Cero-Thallionitrat [Ce(NO₃)₅]Tl₂.4H₂O.

Das Cero-Thallionitrat läfst sich nach der gleichen Methode wie das isomorphe Lanthan-Thallionitrat darstellen. 5 g Ceronitrat und 3.1 g Thallionitrat geben 7 g des Doppelsalzes. Dasselbe kristallisiert in weifsen, glänzenden, zu Drusen vereinigten Kristallen. Es ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser sofort zersetzt. Sein

Schmelzpunkt liegt bei 64.5° . Seine wässrige Lösung reagiert neutral.

0.3346 g Subst.: 0.0620 g CeO_2 ; 0.5100 g Subst.: 22 ccm KMnO_4 -Lösung, 1 ccm KMnO_4 -Lösung = 0.000797 g O; 0.0820 g Subst.: 11.3 ccm NO bei 725 mm, 23° ; 0.3836 g verloren bei 60° 0.0306 g.

Für $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]\text{Tl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ber. CeO_2 18.51 Tl 43.85 NO 16.12 H_2O 7.74
gef. CeO_2 18.52 Tl 43.83 NO 16.28 H_2O 7.97

Die Dichtenbestimmung bei 0° ergab $d_4^{0^{\circ}} = 3.326$. Das Molekularvolumen ist daher 279.7.

Praseodym-Rubidiumnitrat $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2 g Praseodymperoxyd und 3.4 g Rubidiumnitrat werden in Salpetersäure gelöst. Es ist zweckmäÙig hierbei einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd zuzusetzen, wodurch das Praseodymperoxyd reduziert und dann durch die Säure leichter gelöst wird. Die grüne Lösung wird nachher bis auf ungefähr 8 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit einer Spur des isomorphen Cerosalzes geimpft, worauf das Doppelnitrat in lauchgrünen, monoklinen, glänzenden Kristallen in einer Ausbeute von 4.5 g erhalten wird. Durch Trocknen über Kaliumhydroxyd kann es von der anhaftenden Salpetersäure befreit werden. Das Praseodym-Rubidiumnitrat ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 63.5° in seinem Kristallwasser. Seine wässrige Lösung reagiert neutral.

0.2292 g Subst.: 0.0541 g Pr_2O_3 ; 0.0422 g Subst.: 7.8 ccm NO bei 720 mm, 24° ; 0.2292 g Subst.: 0.0890 g Rb_2SO_4 ; 0.3111 g Subst.: 0.0335 g Verlust bei 60° .

Für $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ber. Pr_2O_3 23.73 NO 21.63 Rb 24.64 H_2O 10.38
gef. Pr_2O_3 23.62 NO 21.61 Rb 24.86 H_2O 10.76

Die Dichtenbestimmung bei 0° ergab $d_4^{0^{\circ}} = 2.50^{\circ}$. Das Molekularvolumen ist somit 277.4.

Neodym-Rubidiumnitrat $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung des Neodym-Rubidiumnitrats ist der des entsprechenden Lanthansalzes vollkommen gleich. Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, ist es notwendig, die Kristallisation bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Aus 2 g Neodymoxyd und 3.8 g Rubidiumnitrat wurden 4 g des Doppelnitrats erhalten.

Das Neodym-Rubidiumnitrat kristallisiert in kleinen hellrot-violetten, zu Drusen vereinigten Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 47°. Es ist sehr hygroskopisch und seine wässrige Lösung reagiert neutral.

0.2552 g Subst.: 0.0614 g Nd_2O_3 ; 0.1000 g Subst.: 18.6 ccm NO bei 712 mm, 22°; 0.2794 g Subst.: 0.1078 g Rb_2SO_4 ; 0.3112 g Subst. verloren bei 60° 0.0322 g.

Für $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]\text{Rb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ober. Nd_2O_3 24.13 Rb 24.50 NO 21.51 H_2O 10.33
gef. Nd_2O_3 24.05 Rb 24.69 NO 21.65 H_2O 10.34

Die Bestimmung der Dichte bei 0° ergab $d_{40}^{00} = 2.56$. Daher ist das Molekularvolumen 272.3.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, Oktober 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1910.
