

Zur Kenntnis der Doppelnitrate der seltenen Erden.

II. Mitteilung.

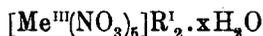
Von

G. JANTSCH.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Doppelnitrate der seltenen Erden mit zweiwertigen Elementen.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit S. WIGDOROW¹ über die Doppelnitrate der seltenen Erden mit den Alkalielementen und mit Thallium berichtet. Diesen Verbindungen kommt die allgemeine Formel



zu. Auf Grund von Bestimmungen der Molekularvolumina konnte gezeigt werden, daß die Ammonium-, Rubidium- und Thalliumsalze, die sämtlich mit vier Molekülen Wasser kristallisieren, eine isomorphe Reihe bilden. Die Natriumdoppelnitrate sind mit den angeführten Salzen nicht isomorph, jedoch untereinander isomorph und kristallisieren mit 1 Molekül Wasser. Dasselbe ist bei den Kalium- und Cäsiumsalzen, die mit 2 Molekülen Wasser kristallisieren, der Fall.

Ich habe nun auch die Doppelnitrate der seltenen Erden mit zweiwertigen Elementen einer systematischen Untersuchung unterzogen und will jetzt über die dabei erhaltenen Resultate berichten.

Schon M. HOLZMANN,² A. DAMOUR und SAINTE CLAIRE-DEVILLE,³ R. BUNSEN,⁴ TH. LANGE⁵ und H. ZIESCHE⁶ haben beobachtet, daß die seltenen Erdnitrate mit Magnesium-, Zink-, Kobalt-, Nickel- und Mangannitrat Doppelnitrate zu bilden vermögen. Während bei den

¹ G. JANTSCH und S. WIGDOROW, *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 221.

² M. HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* **75** (1858), 352.

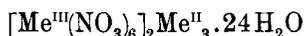
³ A. DAMOUR und SAINTE CLAIRE-DEVILLE, *J.* **1858**, 135.

⁴ R. BUNSEN, *Lieb. Ann.* **105** (1858), 40; *Journ. prakt. Chem.* **73** (1858), 200.

⁵ TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* **82** (1861), 129.

⁶ H. ZIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* **107** (1869), 65.

Doppelnitraten mit den Alkalielementen der Wassergehalt wechselt, kommt all diesen Doppelnitraten die allgemeine Formel

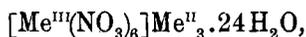


zu. Auch hier sind wieder besonders die Ceriterden zur Bildung von Doppelnitraten befähigt. Von der Gruppe der Yttererden kommt nur den ersten Gliedern derselben, nämlich dem Europium, Gadolinium und vielleicht auch dem Terbium, diese Eigenschaft noch zu.

Praktisches Interesse erlangten diese Verbindungen durch die Arbeiten von E. DEMARÇAY.¹ Dieser Forscher zeigte nämlich, daß die Magnesiumdoppelnitrate bei der Trennung der einzelnen Ceriterdenelemente voneinander durch fraktionierte Kristallisation in salpetersaurer Lösung gute Dienste leisten. Später fand G. P. DROSSBACH,² daß die Trennung dieser Elemente besonders gut durch fraktionierte Kristallisation in neutraler, oder schwach alkalischer Lösung vor sich geht.

W. MUTHMANN und L. WEISS³ konnten später die DROSSBACHSchen Angaben bestätigen. Zur Trennung des Neodyms von Samarium führte H. LACOMBE⁴ die fraktionierte Kristallisation der Mangandoppelnitrate in stark salpetersaurer Lösung ein, und zur Trennung des Gadoliniums von den Terbiumerden benützte G. URBAIN⁵ die Nickeldoppelnitrate.

In der oben angegebenen allgemeinen Formel für die Doppelnitrate der seltenen Erden mit den zweiwertigen Elementen



kann nun Me^{III} Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium bedeuten, und Me^{II} kann durch Magnesium, Zink, Nickel, Kobalt und Mangan vertreten sein. Von diesen Verbindungen wurden bereits einige in reiner Form dargestellt und untersucht.

In der nachstehenden Tabelle sind alle jene Doppelnitrate, die bekannt waren, mit + bezeichnet. Die mit — bezeichneten wurden von mir dargestellt und analysiert.

Die Darstellung des Gadolinium-Mangannitrats gelang trotz wiederholt angestellter Versuche nicht, da diese Verbindung zu leicht

¹ E. DEMARÇAY, *Compt. rend.* **130** (1900), 1019 und 1185; Ebenda **131** (1900), 343.

² G. P. DROSSBACH, *B. B.* **35** (1902), 2826.

³ W. MUTHMANN und L. WEISS, *Lieb. Ann.* **331** (1904) 1.

⁴ H. LACOMBE, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **31** (1904), 570.

⁵ G. URBAIN, *Journ. Chim. Phys. Genève* **4** (1906), 324.

| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Gd |
|----|----------------|----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|
| Mg | + ¹ | + ⁵ | — | + ¹⁰ | + ¹¹ | + ¹² |
| Mn | + ² | + ⁶ | — | — | — | — |
| Ni | — | + ⁷ | — | — | — | + ¹³ |
| Co | + ³ | + ⁸ | — | — | — | — |
| Zn | + ⁴ | + ⁹ | — | — | — | — |

löslich ist und deshalb nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Doppelnitrate mit anderen zweiwertigen Elementen, wie mit Eisen, Cadmium oder Kupfer, sind bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben worden und konnten auch von mir nicht erhalten werden.

Alle Doppelnitrate, die in der vorstehenden Tabelle enthalten sind, bilden eine isomorphe Reihe und sind durch ihr großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet. Die Kristalle gehören der trigonal-skalenoedrischen Klasse an und können bis zu Zentimetergröße erhalten werden. Im Gegensatz zu den Doppelnitraten mit den Alkalielementen, die nur aus saurer Lösung erhalten werden können, lassen sich die Doppelnitrate mit den zweiwertigen Elementen auch aus neutraler Lösung darstellen. Eine Ausnahme bilden nur die Gadoliniumdoppelnitrate, die wegen ihrer großen Löslichkeit nur aus stark salpetersaurer Lösung erhalten werden können.

Die Elemente der seltenen Erdengruppe zeichnen sich bekanntlich dadurch aus, daß sie als solche wie in ihren Verbindungen

¹ M. HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 75 (1858), 350.

² H. DAMOUR und SAINTE CLAIRE-DEVILLE, *J.* 1858, 135.

³ H. DAMOUR und SAINTE CLAIRE-DEVILLE, l. c.

⁴ H. DAMOUR und SAINTE CLAIRE-DEVILLE, l. c. — F. FRERICHs u. F. SMITH, *Ann.* 191 (1878), 358.

⁵ C. RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 108 (1859), 435. — M. HOLZMANN, l. c. — TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* 82 (1861), 137.

⁶ TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* 82 (1861), 138. — H. ZIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* 107 (1869), 97.

⁷ TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* 82 (1861), 140. — H. ZIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* 107 (1869), 87.

⁸ TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* 82 (1861), 139. — H. ZIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* 107 (1869), 97.

⁹ TH. LANGE, *Journ. prakt. Chem.* 82 (1861), 141. — H. ZIESCHE, l. c.

¹⁰ E. DEMARÇAY, *Compt. rend.* 126 (1898), 1039.

¹¹ E. DEMARÇAY, *Compt. rend.* 130 (1900), 1185.

¹² E. DEMARÇAY, *Compt. rend.* 131 (1900), 343.

¹³ G. URBAIN, *Compt. rend.* 140 (1905), 583.

ein außerordentlich ähnliches Verhalten in ihren chemischen wie auch physikalischen Eigenschaften aufweisen. Eine Änderung in den Eigenschaften tritt niemals sprunghaft, sondern nur kontinuierlich ein.

Die von mir untersuchten Doppelnitrate der seltenen Erden mit zweiwertigen Elementen stellen Reihen von Verbindungen dar, bei welchen bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Konstitution nur das als Zentralatom fungierende seltene Erdelement wechselt. Es erschien mir darum interessant, dieselben einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, um zu erfahren, in welcher Weise sich die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen ändern, wenn an die Stelle des einen seltenen Erdelements ein anderes tritt. Diese Untersuchungen schienen mir auch geeignet zu sein zur Erkenntnis über die Stellung, welche den seltenen Erdelementen im periodischen System der Elemente zukommt, weiteres Material zu liefern. Ich habe nun die Doppelnitrate bezüglich ihrer Schmelzpunkte, der Löslichkeit und Dichte bzw. des Molekularvolumens untersucht.

Da die zuerst von G. URBAIN und H. LACOMBE¹ dargestellten Doppelnitrate des Wismuts mit Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink, welche die Formel



besitzen mit den Doppelnitraten der seltenen Erdelemente isomorph sind und bei der Trennung der Erden Anwendung finden,² wurden diese Verbindungen in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen.

1. Die Schmelzpunkte.

Alle untersuchten Doppelnitrate besitzen die Eigenschaft bei einer bestimmten Temperatur ziemlich scharf in ihrem Kristallwasser zu schmelzen. Diese Schmelzpunkte stellen die Umwandlungstemperaturen der 24er Hydrate in wasserärmere Verbindungen dar. Führt man nämlich die Schmelzpunktbestimmungen in zugeschmolzenen Röhren aus, so ändert sich der Schmelzpunkt nicht, wenn man die einmal erhitzte Substanz abkühlen läßt und nach einiger Zeit den Schmelzpunkt von neuem bestimmt, da ja das Wasser bei diesen Versuchen nicht entweichen kann. Erhitzt

¹ G. URBAIN und H. LACOMBE, *Compt. rend.* 135 (1903), 586.

² G. URBAIN und H. LACOMBE, *Journ. Chim. Phys. Genève* 4 (1896), 105.

man dagegen die Doppelnitrate in offenen Röhren, so liegt der das zweitemal mit derselben Substanz ermittelte Schmelzpunkt bedeutend höher, da in diesem Falle ein Teil des Kristallwassers verdampfen kann.

In jeder Reihe der Doppelnitrate fällt der Schmelzpunkt mit dem Ansteigen des Atomgewichtes des seltenen Erdmetalles. In bezug auf das zweiwertige Element ergibt sich folgende Reihenfolge: am höchsten schmelzen die Magnesiumsalze, dann folgen die Nickel-, die Kobalt-, die Zink- und endlich die Mangandoppelnitrate.

Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen.

| | Mg | Mn | Ni | Co | Zn |
|----|--------|-------|--------|--------|-------|
| La | 113.5° | 87.2° | 110.5° | 101.8° | 98.0° |
| Ce | 111.5° | 83.7° | 108.5° | 98.5° | 92.8° |
| Pr | 111.2° | 81.0° | 108.0° | 97.0° | 91.5° |
| Nd | 109.0° | 77.0° | 105.6° | 95.5° | 88.5° |
| Sm | 96.2° | 70.2° | 92.2° | 83.2° | 76.5° |
| Gd | 77.5° | ~ | 72.5° | 63.2° | 56.5° |

2. Die Löslichkeiten.

Bekanntlich wird heute die Trennung der einzelnen Elemente der Ceriterdengruppe aus ihren natürlichen Gemischen fast nur noch mittels der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate ausgeführt, und zwar sind es die Magnesiumdoppelnitrate, die hauptsächlich zu diesem Zwecke Anwendung finden. Zur Scheidung einzelner Elemente voneinander benützt man auch die Nickel- bzw. die Mangandoppelnitrate.

Bei dieser fraktionierten Kristallisation von isomorphen Salzen muß natürlich eine Trennung der Gemische in die Doppelnitrate der einzelnen Ceritelemente um so rascher erfolgen, je größer die Löslichkeitsunterschiede sind. Die Kenntnis der Löslichkeiten der reinen Verbindungen würde somit, wenn man von Löslichkeitsbeeinflussungen zunächst absieht, gestatten, schon im voraus zu erkennen, welche Doppelnitrate am besten zu den Trennungen verwendbar wären.

Da ich über mehrere Gramm von vollkommen reinen Oxyden der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium verfügte, habe ich die Löslichkeiten ihrer Doppelnitrate

ermittelt. Leider reichte jedoch die Menge der Salze nicht aus, um die Löslichkeit derselben in Wasser bestimmen zu können, und ich mußte mich daher auf die Bestimmung der Löslichkeiten in Salpetersäure beschränken. Die Säure, die ich angewandt habe, besaß die Dichte $d_{\frac{16^\circ}{4^\circ}} = 1.325$, und als Versuchstemperaturen wählte ich diejenige von 16° . Um die erhaltenen Werte untereinander vergleichen zu können, habe ich auf die peinlichste Einhaltung dieser Versuchsanordnung den größten Wert gelegt.

In der nachstehenden Tabelle und in der Kurve sind die molekularen Löslichkeiten der einzelnen Doppelnitrate pro 1 l Lösungsmittel mitgeteilt.

Tabelle der molekularen Löslichkeiten pro 1 l HNO_3 $d_{\frac{16^\circ}{4^\circ}} = 1.325$ bei 16° .

| | Mg | Diff. | Mn | Diff. | Ni | Diff. | Co | Diff. | Zn | Diff. |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ce | 0.0382 | 0.0036 | 0.1103 | 0.0089 | 0.0460 | 0.0032 | 0.0632 | 0.0037 | 0.0675 | 0.0076 |
| La | 0.0418 | 0.0085 | 0.1192 | 0.0250 | 0.0492 | 0.0076 | 0.0669 | 0.0125 | 0.0751 | 0.0137 |
| Pr | 0.0503 | 0.0132 | 0.1442 | 0.0374 | 0.0568 | 0.0142 | 0.0794 | 0.0129 | 0.0888 | 0.0178 |
| Nd | 0.0635 | 0.0948 | 0.1816 | 0.1231 | 0.0710 | 0.1050 | 0.0923 | 0.1149 | 0.1066 | 0.1113 |
| Sm | 0.0583 | 0.0669 | 0.3047 | ~ | 0.1760 | 0.0645 | 0.2072 | 0.0634 | 0.2179 | 0.0622 |
| Gd | 0.2252 | 0.0251 | ~ | ~ | 0.2405 | 0.0207 | 0.2706 | 0.0384 | 0.2801 | 0.0414 |
| Bi | 0.2503 | | 0.3742 | | 0.2612 | | 0.3090 | | 0.3215 | |

Ein Blick auf die Kurven lehrt, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des seltenen Erdelementes die Löslichkeit der einzelnen Doppelnitrate größer wird. Eine Ausnahme bilden nur die Cerdoppelnitrate, deren Löslichkeit kleiner gefunden wurde als die der Lanthansalze. Bei den einfachen Nitraten finden wir gerade das entgegengesetzte Verhalten. Hier fällt die Löslichkeit mit dem Ansteigen des Atomgewichtes des seltenen Erdelementes bis zum Gadolinium, um dann wieder anzusteigen.

Bezüglich des zweiwertigen Elementes zeigen die Doppelnitrate folgende Reihenfolge in der Löslichkeit: Magnesium-, Nickel-, Kobalt-, Zink- und endlich Mangansalze. Die Magnesiumsalze sind am schwersten löslich.

Wie zu erwarten war, besitzen die Doppelnitrate, die am schwersten löslich sind, auch den höchsten Schmelzpunkt. Eine Ausnahme bilden auch hier wieder die Cerdoppelnitrate.

Die Werte, die ich für die Löslichkeit der Cero- und der Wismutdoppelnitrate fand, stehen im Gegensatz zu den praktischen Erfahrungen. Wenn man nämlich die Gemische der Certerden in Form ihrer Doppelnitrate der fraktionierten Kristallisation unterwirft, so zeigt es sich, daß sich die Cersalze zwischen die des Lanthans und Praseodym¹ einreihen. Ferner haben G. URBAIN und

Molekulare Löslichkeiten der Doppelnitrate $[R^{III}(\text{NO}_3)_6]_2 R^{II}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ in Salpetersäure $d_{4^{\circ}}^{16^{\circ}} = 1.325$ bei 16° .

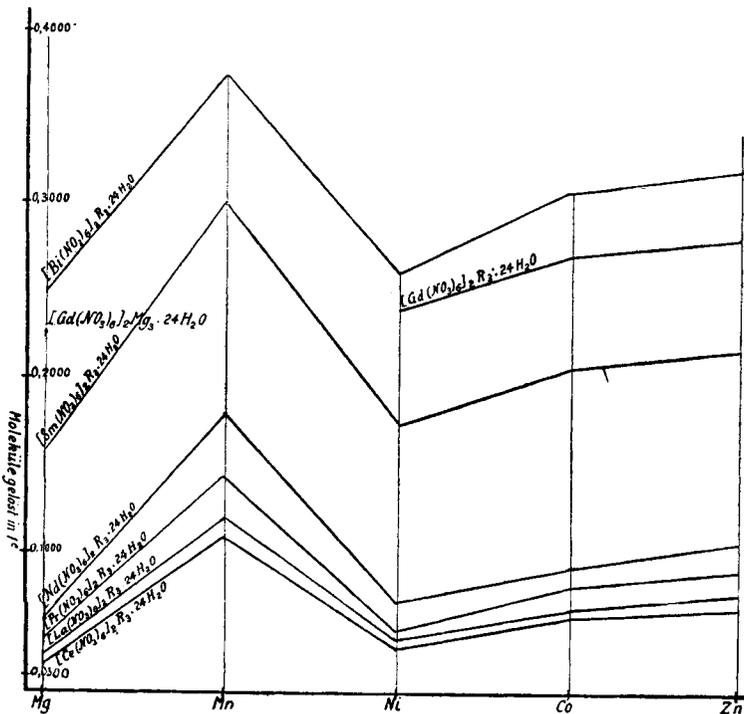


Fig. 1.

H. LACOMBE² gefunden, daß sich bei der Trennung des Samariums von Europium und Gadolinium, das Wismutmagnesiumnitrat zwischen Samarium-Magnesiumnitrat und Europium-Magnesiumnitrat einschleibt. Es müßten demnach die Cerdoppelnitrate löslicher sein als die des Lanthans, und die Wismutdoppelnitrate müßten eine geringere

¹ W. FEIT, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 202.

² G. URBAIN und H. LACOMBE, *Compt. rend.* **137** (1903), 568; *Journ. Chim. Phys. Genève* **4** (1906), 105.

Löslichkeit besitzen als die entsprechenden Salze des Gadoliniums, während nach meinen Untersuchungen gerade das Umgekehrte der Fall ist. Diesen Widerspruch kann man sich entweder durch die Annahme von Löslichkeitsbeeinflussungen oder durch die Verschiedenheit der Mengenverhältnisse erklären, in denen die Doppelnitrate der Ceritelemente in den einzelnen Fraktionen enthalten sind. Löslichkeitsbeeinflussungen können darum auftreten, weil wir es hier mit konzentrierten Lösungen von Salzen zu tun haben, die ein gemeinsames Ion besitzen. Auch die Verschiedenheit der Stabilität der Komplexe wird von Einfluß auf die Löslichkeit sein, da ja die Löslichkeit der Doppelnitrate eine ganz andere ist, als die der einfachen Nitrate.

Versucht man auf Grund der Löslichkeitsbestimmungen rein theoretisch die Frage zu diskutieren, welche von den untersuchten Doppelnitraten am vorteilhaftesten bei den Trennungen der einzelnen Elemente durch fraktionierte Kristallisation in stark salpetersaurer Lösung anwendbar sind, so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen: Die größten Löslichkeitsunterschiede bestehen zwischen den Neodym- und Samariumdoppelnitraten. Die Trennung dieser beiden Elemente voneinander wird demnach mit Hilfe der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate am leichtesten durchführbar sein, was ja auch durch die praktischen Erfahrungen seine Bestätigung findet. Da ferner die größten Löslichkeitsunterschiede bei den Mangansalzen auftreten, so werden sich diese Doppelnitrate am vorteilhaftesten zur Rohtrennung der Erdengemische verwenden lassen.

3. Die Bestimmungen der Dichten und der Molekularvolumen.

Da isomorphe Verbindungen ein mehr oder minder ähnliches Molekularvolumen besitzen, so erschien es interessant, die isomorphe Reihe der Doppelnitrate der Ceriterden mit zweiwertigen Elementen einer diesbezüglichen Untersuchung zu unterziehen, um zu ermitteln, wie weit dies bei diesen Verbindungen zutrifft. Die Kenntnis der Molekularvolumina dieser Doppelnitrate erschien mir auch darum von Wichtigkeit, weil, wie später dargelegt werden soll, aus derselben ein Schluß auf die Atomvolumina der einzelnen Ceritelemente selbst und somit auch auf ihre Stellung im natürlichen System der Elemente gezogen werden konnte.

Das Molekularvolumen ist bekanntlich der Quotient aus dem Molekulargewicht dividiert durch die Dichte. Die Ermittlung der Dichten wurde nach der Pyknometermethode in ortho-Chlortoluol ausgeführt, und um die einzelnen Werte untereinander vergleichen

zu können, wählte ich als bequem einzuhaltende Versuchstemperatur für alle Dichtenbestimmungen diejenige von 0°.

Dichten der Doppelnitrate $d_{\frac{0^\circ}{4^\circ}} =$

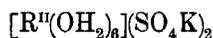
| | Mg | Mn | Ni | Co | Zn |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| La | 1.988 | 2.080 | 2.146 | 2.131 | 2.161 |
| Ce | 2.002 | 2.102 | 2.173 | 2.157 | 2.188 |
| Pr | 2.019 | 2.109 | 2.195 | 2.176 | 2.215 |
| Nd | 2.020 | 2.114 | 2.202 | 2.195 | 2.208 |
| Sm | 2.088 | 2.188 | 2.272 | 2.237 | 2.283 |
| Gd | 2.163 | ~ | 2.356 | 2.315 | 2.351 |

Molekularvolumen der Doppelnitrate.

| | Mg | Mn | Ni | Co | Zn |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| La | 768.3 | 778.6 | 759.7 | 765.5 | 763.8 |
| Ce | 764.2 | 771.6 | 751.5 | 757.5 | 755.5 |
| Pr | 758.0 | 769.3 | 744.3 | 751.1 | 751.0 |
| Nd | 761.2 | 771.0 | 745.3 | 748.0 | 750.0 |
| Sm | 742.4 | 750.3 | 727.7 | 739.2 | 732.8 |
| Gd | 723.0 | | 707.0 | 720.5 | 717.5 |

Wie aus den Zusammenstellungen hervorgeht, sind die Molekularvolumina bei den einzelnen Doppelnitraten nicht gleich groß, jedoch bezüglich ihrer Größenordnung einander ziemlich ähnlich, und ein Blick auf die Kurven lehrt, daß eine gewisse Regelmäßigkeit vorherrscht. So zeigen die Kurven für die Magnesium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinkdoppelnitrate einen ziemlich parallelen Verlauf.

Es ist interessant, daß bei isomorphen Kobalt- und Nickelverbindungen die Kobaltverbindungen eine beträchtlich kleinere Dichte und somit ein größeres Molekularvolumen besitzen als die Nickelsalze, trotzdem das Atomgewicht des Kobalts nur um ein Geringeres größer ist als das des Nickels. Diese merkwürdige Eigenschaft ist auch von anderen Forschern beobachtet worden. So zeigten TUTTON¹ bei den isomorphen Doppelsulfaten der allgemeinen Formel



¹ TUTTON, *Zeitschr. f. Krist.* 27 (1897), 212.

und B. GOSSNER¹ bei den isomorphen Sulfaten und den Fluorosilikaten:



daß die Dichten der Nickelverbindungen stets größer sind, als die der entsprechenden Kobaltverbindungen.

Molekularvolumenkurve der Doppelnitrate $[R^{III}(\text{NO}_3)_6]_2R^{III}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

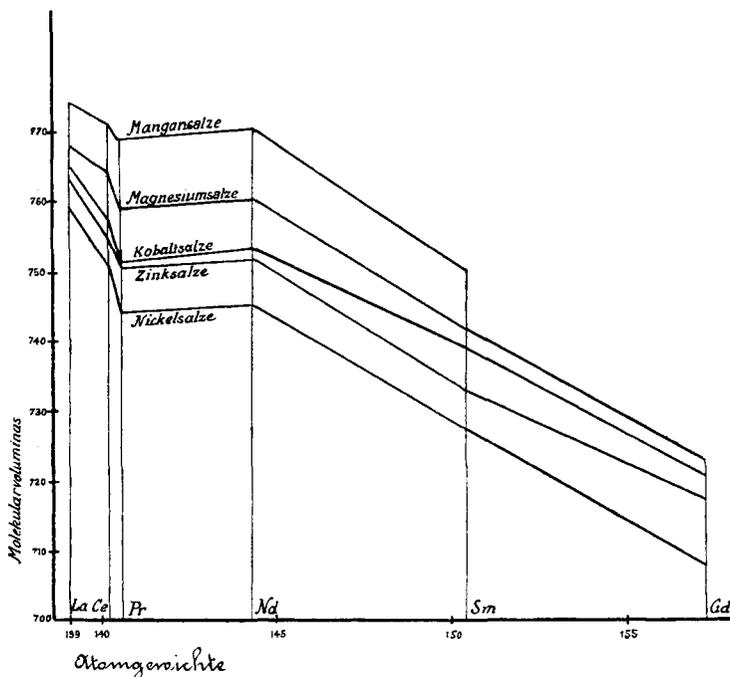


Fig. 2.

C. BENEDICKS² hat als erster rein empirisch versucht, auf Grund der Molekularvolumenkurven verschiedener isomorpher Reihen von Salzen der seltenen Erdmetalle die Atomvolumina derselben festzustellen und kam dabei zu dem Ergebnis, daß die Atomvolumina der seltenen Erdmetalle ziemlich nahe einer geraden, absteigenden Linie liegen müssen, die in der Atomvolumenkurve nach LOTHAR MEYER Cer und Wolfram miteinander verbindet. Die Neodymsalze hat er nicht in den Kreis seiner Untersuchungen mit einbezogen. W. MUTH-

¹ B. GOSSNER, *Zeitschr. f. Krist.* **43** (1907), 130; *B. B.* **39** (1904), 41.

² C. BENEDICKS *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 41.

MANN und L. WEISS¹ haben dann die Dichten der Metalle Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym² und Samarium ermittelt, und die von ihnen gefundenen Werte bestätigen die Voraussagungen C. BENEDICKS.

Versucht man aus den Molekularvolumina der von mir untersuchten Doppelnitrate auf die Atomvolumina der Ceriterdenelemente zu schließen, so findet man, bis auf das Atomvolumen des Praseodyms, Übereinstimmung mit den von W. MUTHMANN und L. WEISS gefundenen Werten. Nach meinen Untersuchungen scheint nämlich das Atomvolumen des Praseodyms kleiner zu sein als das des Neodyms, was eine Unstetigkeit der Atomvolumenkurve an dieser Stelle zur Folge hätte. Diese Anomalie ist nicht vereinzelt. Bei der Zusammenstellung der Schmelzpunkte, der Verbrennungswärmen und der Bildungswärmen der Oxyde R_2O_3 für die Metalle der Ceriterden³ zeigt sich ebenfalls, daß die Reihenfolge stets Lanthan, Neodym, Praseodym ist.

| | Schmelzpunkte: | Verbrennungswärmen: | Bildungswärmen der Oxyde R_2O_3 aus dem Metall pro Äquivalent: |
|-----------|----------------|---------------------|--|
| Lanthan | 810° | 1602.10 cal | 74.1 cal |
| Neodym | 840° | 1506.0 „ | 72.5 „ |
| Praseodym | 940° | 1466.8 „ | 68.7 „ |
| Samarium | 1300—1400° | — | — |

Sollte die Neubestimmung der Dichten von Praseodym und Neodym, die ich, wenn ich über mehr Material verfügen werde, auszuführen gedenke, ergeben, daß tatsächlich das Atomvolumen des Praseodyms kleiner ist als das des Neodyms, so wäre damit eine gewisse Analogie zum Nickel und Kobalt vorhanden, die für die Stellung der beiden erstgenannten Elemente im periodischen System von ziemlicher Wichtigkeit wäre. Denn wie ich oben dargelegt habe, herrscht zwischen den Molekularvolumen von isomorphen Kobalt- und Nickelsalzen auch eine Unregelmäßigkeit, da dasselbe bei den Kobaltsalzen stets größer ist als bei den Nickelsalzen.

Das periodische System weist bekanntlich an vier Stellen

¹ W. MUTHMANN und L. WEISS, *Ann.* 331 (1904), 30.

² In der Publikation von W. MUTHMANN und L. WEISS sind die in der Tabelle (S. 30) angegebenen Atomvolumen für Neodym und Praseodym mit einander verwechselt. Wie ich mich durch Nachrechnen überzeugt habe, soll es dort richtig heißen: Pr = 21.709 Nd 20.715.

Die Werte in der Kurve sind richtig.

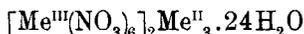
³ W. MUTHMANN und L. WEISS, *Lieb. Ann.* 331 (1904), 44.

| | | | |
|-------|--------|-------|-------|
| | I | | II |
| A | K | Co | Ni |
| 39.88 | 39.1 | 58.97 | 58.68 |
| | III | | IV |
| Te | J | Nd | Pr |
| 127.5 | 126.92 | 144.3 | 140.6 |

eine Unregelmäßigkeit auf. Wie A. WERNER¹ dargelegt hat, sind die Fälle III und IV gleichsam eine periodische Wiederholung der Fälle I und II. Bei den Fällen II und IV kommt dies besonders gut zum Ausdruck, denn außer einer Analogie in den Farben der Salze dieser Elemente, scheint mir hier auch eine Analogie in den Werten für ihre Atomvolumen zu bestehen.

Experimenteller Teil.

Die Doppelnitrate der Elemente der Gruppe der Ceriterden nämlich von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium mit den Elementen Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, die der allgemeinen Formel



entsprechen, können sowohl aus saurer, als auch aus neutraler Lösung dargestellt werden. Der gleichen Formel entsprechen auch die Gadoliniumdoppelnitrate mit den genannten zweiwertigen Elementen. Letztere lassen sich jedoch nur aus stark salpetersaurer Lösung in reiner Form erhalten, denn aus neutraler Lösung kristallisieren selbst beim Impfen mit dem entsprechenden Doppelsalze stets die einfachen Nitrate. Es zeigt sich somit auch hier, daß die Beständigkeit der Gadoliniumdoppelnitrate bedeutend geringer ist, als die der Doppelnitrate der Ceriterdenelemente.

Da für alle untersuchten Verbindungen die gleiche Darstellungsmethode angewandt wurde, so soll dieselbe zunächst kurz mitgeteilt werden, und dann sollen die Ergebnisse der Analysen für die in der Literatur noch nicht beschriebenen Doppelnitrate angeführt werden.

Bei der Darstellung aus saurer Lösung wird das mit wenig Wasser angeteigte Oxyd des betreffenden seltenen Erdelementes unter Erwärmen in überschüssiger, verdünnter Salpetersäure gelöst.

¹ A. WERNER, *Neue Anschauungen*, 2. Aufl., S. 4 (1909).

Zu der erhaltenen Lösung fügt man das Nitrat des zweiwertigen Elementes in der Menge hinzu, daß auf 2 Moleküle seltenes Erdnitrat 3 Moleküle Nitrat des zweiwertigen Elementes kommen: Die Lösung wird nachher zur richtigen Konzentration eingedampft und nach dem Erkalten mit einem winzigen Kristall des isomorphen, leicht darstellbaren Wismut-Magnesiumnitrats geimpft. Dieses Impfen ist darum notwendig, weil die Doppelnitrate im hohen Maße die Erscheinung von übersättigten Lösungen zeigen. Beim Umkristallisieren wird natürlich nicht mehr mit dem Wismut-Magnesiumnitrat, sondern mit dem betreffenden Salze geimpft.

Wegen der leichten Oxydationsfähigkeit des Mangans und besonders der Cerosalze in salpetersaurer Lösung ist es notwendig, beim Eindampfen der Lösungen dieser Doppelnitrate von Zeit zu Zeit etwas Wasserstoffsperoxyd zuzusetzen, um die gebildeten höheren Oxydationsstufen wieder zu den Oxydulformen zu reduzieren.

Die Darstellung aus neutraler Lösung ist derjenigen aus saurer Lösung ganz ähnlich. Statt der Oxyde werden hier natürlich die Nitrate der seltenen Erdelemente angewendet, die mit dem Nitrat des betreffenden zweiwertigen Elementes in den Mengenverhältnissen 2 Moleküle $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu 3 Molekülen $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst werden. Zur vollständigen Reinigung werden die erhaltenen Doppelnitrate aus Wasser umkristallisiert.

Die einzelnen Doppelnitrate kristallisieren in großen, gut ausgebildeten, tafelförmigen Kristallen, die der trigonal-skalenoedrischen Klasse angehören. Da dieselben, mit Ausnahme der Gadoliniumsalze sehr hygroskopisch sind, müssen sie in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt werden. Die Ausbeuten sind bei beiden Darstellungsmethoden ausgezeichnet.

Bezüglich der angewandten Analysemethoden sei folgendes erwähnt. Zur Bestimmung des seltenen Erdoxyds wird die Lösung des Doppelnitrats mit 2—3 g Ammonchlorid versetzt und nachher mit 10%igem Ammoniak in der Siedehitze gefällt. Infolge der großen Neigung der seltenen Erdhydroxyde zur Bildung von kolloidalen Lösungen ist es notwendig, heiß zu filtrieren. Die zweiwertigen Elemente befinden sich dann, mit Ausnahme eines Teiles vom Mangan im Filtrate und werden nach den üblichen Methoden bestimmt. Wegen des großen Adsorptionsvermögens der seltenen Erdhydroxyde ist es zweckmäßig, den Hydroxydniederschlag am Filter in verdünnter Salpetersäure wieder zu lösen und nachher die Fällung mit Ammoniak nochmals vorzunehmen. Die seltenen Erdhydroxyde

werden hierauf im Platintiegel stark geglüht und als R_2O_3 , Cer und Praseodym dagegen als CeO_2 bzw. Pr_4O_7 gewogen.

Bei den Mangandoppelnitrat^{en} wird am besten so verfahren, daß das seltene Erdelement und das Mangan zusammen mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd als Hydroxyde bzw. Superoxydhydrate gefällt und als $R_2O_3 + Mn_3O_4$ gewogen wird.

Es sollen nun die in der Literatur noch nicht erwähnten Doppelnitrate kurz beschrieben und ihre Analysen mitgeteilt werden.

A. Lanthandoppelnitrate.

Lanthan-Nickelnitrat $[La(NO_3)_6]_2Ni_3 \cdot 24H_2O$, kleine hellgrüne, hexagonale Kristalle.

0.5117 g Subst.: 0.1031 g La_2O_3 ; 0.5117 g Subst.: 0.0544 g Ni;
0.1672 g Subst.: 0.4618 g $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ (Nitronnitrat):

| | | | | | | |
|---|-----------|-------|----|-------|--------|-------|
| Für $[La(NO_3)_6]_2Ni_3 \cdot 24H_2O$ ber.: | La_2O_3 | 19.91 | Ni | 10.80 | NO_3 | 45.64 |
| gef.: | | 20.14 | | 10.63 | | 45.65 |

B. Praseodymdoppelnitrate.

Praseodym-Magnesiumnitrat $[Pr(NO_3)_6]_2Mg_3 \cdot 24H_2O$, große lauchgrüne, durchsichtige Kristalle.

0.3668 g Subst.: 0.0816 g Pr_4O_7 ; 0.0555 g Subst.: 10.8 ccm bei 725 mm 18° :

| | | | | |
|---|-----------|-------|----|-------|
| Für $[Pr(NO_3)_6]_2Mg_3 \cdot 24H_2O$ ber.: | Pr_4O_7 | 22.03 | NO | 23.52 |
| gef.: | | 22.24 | | 23.44 |

Praseodym-Mangannitrat $[Pr(NO_3)_6]_2Mn_3 \cdot 24H_2O$, große hellgelbgrüne, durchsichtige Kristalle.

0.4640 g Subst.: 0.1613 g $Pr_4O_7 + 2Mn_3O_4$:

| | | |
|---|----------------------|-------|
| Für $[Pr(NO_3)_6]_2Mn_3 \cdot 24H_2O$ ber.: | $Pr_4O_7 + 2Mn_3O_4$ | 34.88 |
| gef.: | | 34.76 |

Praseodym-Nickelnitrat $[Pr(NO_3)_6]_2Ni_3 \cdot 24H_2O$, tiefgrüne, durchsichtige Kristalle.

0.4196 g Subst.: 0.0876 g Pr_4O_7 ; 0.3073 g Subst.: 0.0331 g Ni;
0.2644 g Subst.: 0.7268 g $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$:

| | | | | | | |
|---|-----------|-------|----|-------|--------|-------|
| Für $[Pr(NO_3)_6]_2Ni_3 \cdot 24H_2O$ ber.: | Pr_4O_7 | 20.64 | Ni | 10.78 | NO_3 | 45.55 |
| gef.: | | 20.87 | | 10.77 | | 45.43 |

Praseodym-Kobaltnitrat $[Pr(NO_3)_6]_2Co_3 \cdot 24H_2O$, große bordeauxrote Kristalle.

0.3844 g Subst.: 0.0795 g Pr_4O_7 ; 0.3844 g Subst.: 0.0420 g Co:
 Für $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Pr_4O_7 20.63 Co 10.82
 gef.: 20.68 10.92

Praseodym-Zinknitrat $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_3 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, große tafelige, gelblichgrüne Kristalle.

0.2236 g Subst.: 0.0465 g Pr_4O_7 ; 0.0975 g Subst.: 17.5 ccm NO bei 745 mm 20°.

Für $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Pr_4O_7 20.39 NO 21.77
 gef.: 20.79 21.50

C. Neodymdoppelnitrate.

Neodym-Mangannitrat $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, hellviolettrot gefärbte, kleine Kristalle.

0.4950 g Subst.: 0.1710 g $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$.

Für $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ 34.69
 gef.: 34.54

Neodym-Nickelnitrat $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kleine durchsichtige, blaugüne Kristalle.

0.4625 g Subst.: 0.0952 g Nd_2O_3 ; 0.4625 g Subst.: 0.0640 g NiO:

Für $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Nd_2O_3 20.51 NiO 13.65
 gef.: 20.58 13.83

Neodym-Kobaltnitrat $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kleine bordeauxrote Kristalle.

0.5750 g Subst.: 0.1162 g Nd_2O_3 ; 0.5750 g Subst.: 0.0622 g Co:

Für $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Nd_2O_3 20.50 Co 10.77
 gef.: 20.20 10.81

Neodym-Zinknitrat $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kleine rotviolette Kristalle.

0.5650 g Subst.: 0.1150 g Nd_2O_3 ; 0.1005 g Subst.: 17.5 ccm NO bei 748 mm 16°:

Für $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Nd_2O_3 20.26 NO 21.68
 gef.: 20.35 21.73

D. Samariumdoppelnitrate.

Samarium-Mangannitrat $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kleine rötlichgelbe, opake Kristalle.

0.5500 g Subst.: 0.1940 g Sm_2O_3 + Mn_3O_4 :

Für $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Sm_2O_3 + Mn_3O_4 35.18
gef.: 35.27

Samarium-Nickelnitrat $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, große grüne, durchsichtige Kristalle.

0.2290 g Subst.: 0.0485 g Sm_2O_3 ; 0.2290 g Subst.: 0.0312 g NiO

Für $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Sm_2O_3 21.09 NiO 13.55
gef.: 21.18 13.62

Samarium-Kobaltnitrat $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, große durchsichtige, bräunlichrote Kristalle.

0.2970 g Subst.: 0.0625 g Sm_2O_3 ; 0.2970 g Subst.: 0.0306 g Co:

Für $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Sm_2O_3 21.08 Co 10.69
gef.: 21.04 10.30

Samarium-Zinknitrat $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, große, topasfarbene Kristalle.

0.5280 g Subst.: 0.1095 g Sm_2O_3 ; 0.0850 g Subst.: 14.8 ccm NO bei 750 mm und 17°:

Für $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Sm_2O_3 20.85 NO 21.52
gef.: 20.73 21.22

E. Gadoliniumdoppelnitrate.

Gadolinium-Kobaltnitrat $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kleine hellrote Kristalle, die beim Liegen an der Luft verwittern.

0.5100 g Subst.: 0.1105 g Gd_2O_3 ; 0.5100 g Subst.: 0.0548 g Co:

Für $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Gd_2O_3 21.74 Co 10.60
gef.: 21.66 10.74

Gadolinium-Zinknitrat $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, farblose, durchsichtige Kristalle, die beim Liegen an der Luft verwittern.

0.4520 g Subst.: 0.0972 g Gd_2O_3 ; 0.1010 g Subst.: 17.6 ccm NO bei 753 mm 17°:

Für $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ber.: Gd_2O_3 21.49 NO 21.34
gef.: 21.50 21.77

Die Bestimmung des Wassergehaltes bei den Doppelnitraten habe ich so durchzuführen versucht, daß ich das betreffende Salz zuerst bis 60° im Trockenschrank erhitze und dann allmählich die Temperatur auf 120° steigerte. Dabei zeigte sich aber, daß sich

die Salze, obgleich noch nicht alles Wasser entwichen war, unter Abgabe von Salpetersäure zersetzt hatten. Die erhitzten Verbindungen lösten sich nicht mehr klar in Wasser auf, und die Analyse ergab, daß nicht normale, sondern basische Salze vorlagen.

Wie durch Versuche festgestellt wurde, verlieren die einfachen Nitrate der Ceriterdenelemente beim Erhitzen auf 120° noch keine Salpetersäure. Andererseits aber ist bekannt, daß sich die Nitrate der verwendeten zweiwertigen Elemente schon unter 100° unter Abgabe von Salpetersäure in basische Nitrate zersetzen. Daraus kann wohl der Schluß gezogen werden, daß die Doppelnitrate der Ceriterdenelemente als solche bei 120° nicht mehr beständig sind. Auch bei der Trocknung mittels Phosphorpentoxyd gelang es nicht das Wasser in den Doppelnitraten zu bestimmen, denn es konnte damit nicht alles Wasser, sondern nur ungefähr die Hälfte der in den Salzen enthaltenen Wassermoleküle entfernt werden.

Die Schmelztemperaturen.

Die untersuchten Doppelnitrate besitzen die Eigenschaft, bei einer bestimmten, genau ermittelbaren Temperatur in ihrem Kristallwasser zu schmelzen. Um diese Temperatur zu bestimmen, wurde das betreffende Salz in ein sehr dünnwandiges, ungefähr 3 cm langes Glasröhrchen eingeschmolzen und in einem Glycerinbade erhitzt. Das Bad wurde durch ein Rührwerk in steter Bewegung erhalten. Die Doppelnitrate schmelzen ziemlich scharf und als Schmelztemperatur wurde diejenige angenommen, bei welcher das Salz eben vollständig geschmolzen war. Alle Bestimmungen wurden mit demselben geaichteten Thermometer ausgeführt; die Art der Erhitzung war stets die gleiche.

Folgende Schmelztemperaturen wurden für die einzelnen Doppelnitrate gefunden:

| | | | |
|---|---------|---|--------|
| $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 113.5 ° | $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 98.0 ° |
| $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 110.5 ° | $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 87.2 ° |
| $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 101.8 ° | | |
| $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 111.5 ° | $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 92.8 ° |
| $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 108.5 ° | $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 83.7 ° |
| $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 98.5 ° | | |
| $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 111.2 ° | $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Zn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 91.5 ° |
| $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 108.0 ° | $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mn}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 81.0 ° |
| $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 97.0 ° | | |

| | | | |
|--|--------|--|-------|
| $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 109.0° | $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \text{Zn}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 88.5° |
| $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 105.6° | $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \text{Mn}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 77.0° |
| $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 95.5° | | |
| $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 96.2° | $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \text{Zn}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 76.5° |
| $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 92.2° | $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \text{Mn}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 70.2° |
| $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 83.2° | | |
| $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Mg}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 77.5° | $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \text{Zn}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 56.5° |
| $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Ni}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 72.5° | | |
| $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot \text{Co}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 63.2° | | |

Löslichkeitsbestimmungen bei den Doppelnitraten.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in konzentrierter Salpetersäure von der Dichte $d_{40}^{160} = 1.325$ ausgeführt. 10 ccm dieser Säure enthielten 5.159 g HNO_3 . Als Lösungsmittel wurde deshalb die Salpetersäure gewählt, weil einerseits auch die Wismutdoppelnitrate zu diesen Bestimmungen mit herangezogen werden sollten, und weil andererseits wegen der großen Löslichkeit der Doppelnitrate in Wasser die Menge des vorhandenen Materials zu gering war, um auch die Löslichkeit in Wasser bestimmen zu können. Da bei der Trennung der einzelnen Elemente der Ceriterdengruppe durch fraktionierte Kristallisation der Doppelnitrate meist in stark salpetersaurer Lösung gearbeitet wird, so entsprechen diese Löslichkeitsbestimmungen auch mehr den praktischen Interessen.

Vor allem wurde das Hauptgewicht darauf gelegt, daß alle Bestimmungen unter den gleichen Verhältnissen ausgeführt wurden. Die Salpetersäure wurde darum vor jedem Versuch durch Titration genau analysiert. Die Versuchstemperatur war stets die gleiche und betrug 16°.

Die Versuchsanordnungen waren nun die folgenden. Es wurden röhrenförmige Glasgefäße von ungefähr 12 cm Länge und 15 ccm Inhalt verwendet, die mittels eingeschliffenen Glasstöpsels vollkommen verschließbar waren. Die feingepulverten Doppelnitrate wurden in die Glasgefäße eingefüllt und mit Salpetersäure von der oben genannten Konzentration übergossen. Dann wurden die Gefäße in einen größeren OSTWALDSchen Thermostaten, wie er zu Leitfähigkeitsbestimmungen verwendet wird, gestellt und von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Es wurde dafür Sorge getragen, daß stets ungefähr noch $\frac{1}{5}$ des Inhaltes der Glasgefäße an festem Doppelnitrat vorhanden war. Die erste Probeentnahme geschah stets

24 Stunden nach Beginn jedes Versuches und die Zeit zwischen jeder folgenden Probeentnahme betrug gleichfalls 24 Stunden. Bevor die Proben genommen wurden, ließ man die Gefäße 2 Stunden ruhen. Die Pipetten waren genau für die Temperatur von 16° ausgemessen worden.

Die Bestimmung der gelösten Mengen der Doppelnitrate geschah in der Weise, daß in den Proben die Mengen der seltenen Erdoxyde bestimmt wurden. Bei den Wismutdoppelnitrat wurde die Menge des Wismuts als Wismutsulfid ermittelt.

| Salz | Vol. d. entnommenen Proben in cem | g Oxyde | | g Salz gelöst in 1 l Lösungsmittel | g-Mol. gelöst in 1 l |
|--|-----------------------------------|---|---|------------------------------------|----------------------|
| | | I. Bestimmung | II. Bestimmung | | |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0168 g La ₂ O ₃ | 0.0168 g La ₂ O ₃ | 63.8 | 0.0418 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0197 g La ₂ O ₃ | 0.0199 g La ₂ O ₃ | 80.3 | 0.0492 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0266 g La ₂ O ₃ | 0.0272 g La ₂ O ₃ | 109.2 | 0.0669 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0357 g La ₂ O ₃ | 0.0360 g La ₂ O ₃ | 124.1 | 0.0751 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ .Mn ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0822 g La ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₄ | 0.0826 g La ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₄ | 193.1 | 0.1192 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0155 g Ce ₂ O ₃ | 0.0155 g Ce ₂ O ₃ | 58.5 | 0.0382 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0182 g Ce ₂ O ₃ | 0.0191 g Ce ₂ O ₃ | 75.3 | 0.0460 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0254 g Ce ₂ O ₃ | 0.0257 g Ce ₂ O ₃ | 103.3 | 0.0632 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0326 g Ce ₂ O ₃ | 0.0324 g Ce ₂ O ₃ | 111.7 | 0.0675 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ .Mn ₃ .24H ₂ O | 1.2324 | 0.0444 g Ce ₂ O ₃ | 0.0449 g Ce ₂ O ₃ | 178.8 | 0.1103 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0239 g Pr ₂ O ₃ | 0.0246 g Pr ₂ O ₃ | 77.0 | 0.0503 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0270 g Pr ₂ O ₃ | 0.0278 g Pr ₂ O ₃ | 92.8 | 0.0568 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0380 g Pr ₂ O ₃ | 0.0386 g Pr ₂ O ₃ | 129.9 | 0.0794 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0428 g Pr ₂ O ₃ | 0.0428 g Pr ₂ O ₃ | 146.9 | 0.0888 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ .Mn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0699 g Pr ₂ O ₃ | 0.0691 g Pr ₂ O ₃ | 234.0 | 0.1442 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0317 g Nd ₂ O ₃ | 0.0309 g Nd ₂ O ₃ | 97.7 | 0.0635 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0350 g Nd ₂ O ₃ | 0.0350 g Nd ₂ O ₃ | 116.6 | 0.0710 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0452 g Nd ₂ O ₃ | 0.0458 g Nd ₂ O ₃ | 151.6 | 0.0923 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0522 g Nd ₂ O ₃ | 0.0528 g Nd ₂ O ₃ | 177.0 | 0.1066 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ .Mn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0898 g Nd ₂ O ₃ | 0.0892 g Nd ₂ O ₃ | 296.0 | 0.1816 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0810 g Sm ₂ O ₃ | 0.0807 g Sm ₂ O ₃ | 245.5 | 0.1583 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.0901 g Sm ₂ O ₃ | 0.0897 g Sm ₂ O ₃ | 291.1 | 0.1760 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1058 g Sm ₂ O ₃ | 0.1058 g Sm ₂ O ₃ | 342.7 | 0.2072 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1110 g Sm ₂ O ₃ | 0.1116 g Sm ₂ O ₃ | 364.7 | 0.2179 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ .Mn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1553 g Sm ₂ O ₃ | 0.1559 g Sm ₂ O ₃ | 500.4 | 0.3047 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1187 g Gd ₂ O ₃ | 0.1200 g Gd ₂ O ₃ | 352.3 | 0.2252 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1274 g Gd ₂ O ₃ | 0.1280 g Gd ₂ O ₃ | 400.8 | 0.2405 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1435 g Gd ₂ O ₃ | 0.1438 g Gd ₂ O ₃ | 451.4 | 0.2706 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 1.4638 | 0.1484 g Gd ₂ O ₃ | 0.1490 g Gd ₂ O ₃ | 472.7 | 0.2801 |
| [Bi(NO ₃) ₅] ₂ .Mg ₃ .24H ₂ O | 0.9572 | 0.1225 g Bi ₂ S ₃ | 0.1230 g Bi ₂ S ₃ | 416.9 | 0.2503 |
| [Bi(NO ₃) ₅] ₂ .Ni ₃ .24H ₂ O | 0.9572 | 0.1279 g Bi ₂ S ₃ | 0.1283 g Bi ₂ S ₃ | 462.0 | 0.2612 |
| [Bi(NO ₃) ₅] ₂ .Co ₃ .24H ₂ O | 0.9572 | 0.1512 g Bi ₂ S ₃ | 0.1518 g Bi ₂ S ₃ | 546.7 | 0.3090 |
| [Bi(NO ₃) ₅] ₂ .Zn ₃ .24H ₂ O | 0.9572 | 0.1574 g Bi ₂ S ₃ | 0.1579 g Bi ₂ S ₃ | 575.1 | 0.3215 |
| [Bi(NO ₃) ₅] ₂ .Mn ₃ .24H ₂ O | 0.9572 | 0.1832 g Bi ₂ S ₃ | 0.1838 g Bi ₂ S ₃ | 657.7 | 0.3742 |

Die vorstehende Tabelle enthält die bei den Löslichkeitsbestimmungen gefundenen Werte. Die zweite Reihe gibt den Inhalt der Pipetten in Kubikzentimetern an. Die dritte und vierte Reihe enthalten die am besten übereinstimmenden Werte der gefundenen Mengen der seltenen Erdoxyde, bzw. des Wismutsulfids. Die fünfte Reihe gibt die Gramme Doppelnitrat an, die in 1 l Salpetersäure gelöst sind, und die sechste Reihe endlich enthält die Grammoleküle der Doppelnitrate gelöst in 1 l Salpetersäure der Dichte $d_{40}^{160} = 1.325$ bei 16° .

Die Dichtenbestimmungen.

Die Dichtenbestimmungen für die einzelnen Doppelnitrate wurden nach der Pyknometermethode in ortho-Chlortoluol ausgeführt. Da die aus den ermittelten Dichten berechneten Molekularvolumina untereinander verglichen werden sollten, so wurde als bequem einzuhaltende Versuchstemperatur für jede Bestimmung diejenige von 0° gewählt. Die Dichte von o.-Chlortoluol bei 0° war in der Literatur noch nicht angegeben. Sie mußte deshalb zuerst ermittelt werden und es wurde für sie der Wert $d_{40}^{00} = 1.0983$ gefunden.

| Verbindung | <i>g</i> | <i>p</i> | <i>q</i> | d_{40}^{00} | d_{40}^{00} Mittel | Moleknl.-Vol. bei 0° |
|---|----------|----------|----------|---------------|----------------------|----------------------------------|
| [La(NO ₃) ₆] ₂ · Mg ₃ · 24 H ₂ O | 2.2456 | 18.7622 | 19.7684 | 1.990 | | |
| | 0.6764 | 18.7401 | 19.0426 | 1.986 | 1.988 | 768.3 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ · Mn ₃ · 24 H ₂ O | 1.4876 | 18.7622 | 19.4666 | 2.086 | | |
| | 1.4691 | 18.7401 | 19.4386 | 2.094 | 2.080 | 778.6 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ · Ni ₃ · 24 H ₂ O | 1.4681 | 18.7401 | 19.4540 | 2.144 | | |
| | 0.9266 | 19.0988 | 19.5516 | 2.148 | 2.146 | 759.7 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ · Co ₃ · 24 H ₂ O | 1.6604 | 17.9086 | 18.7149 | 2.135 | | |
| | 1.0154 | 15.9988 | 16.4901 | 2.127 | 2.131 | 765.5 |
| [La(NO ₃) ₆] ₂ · Zn ₃ · 24 H ₂ O | 1.7922 | 18.7652 | 19.6425 | 2.158 | | |
| | 1.0473 | 14.0280 | 14.5438 | 2.164 | 2.161 | 763.8 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ · Mg ₃ · 24 H ₂ O | 2.1764 | 19.0988 | 20.0790 | 1.998 | | |
| | 2.0123 | 19.0988 | 20.0085 | 2.004 | 2.002 | 764.2 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ · Mn ₃ · 24 H ₂ O | 1.6224 | 18.7401 | 19.5152 | 2.103 | | |
| | 1.4913 | 18.7401 | 19.4516 | 2.101 | 2.102 | 771.6 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ · Ni ₃ · 24 H ₂ O | 1.5170 | 18.7622 | 19.5110 | 2.169 | | |
| | 1.5125 | 22.3069 | 23.0564 | 2.177 | 2.173 | 751.5 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ · Co ₃ · 24 H ₂ O | 1.6643 | 19.0988 | 19.9163 | 2.158 | | |
| | 1.4420 | 19.0988 | 19.8065 | 2.156 | 2.157 | 757.5 |
| [Ce(NO ₃) ₆] ₂ · Zn ₃ · 24 H ₂ O | 1.1951 | 15.9988 | 16.5936 | 2.186 | | |
| | 0.9335 | 22.3069 | 22.7724 | 2.190 | 2.188 | 755.5 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ · Mg ₃ · 24 H ₂ O | 2.0675 | 15.9988 | 16.9410 | 2.017 | | |
| | 1.6311 | 15.9988 | 16.7423 | 2.022 | 2.0195 | 758.0 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ · Mn ₃ · 24 H ₂ O | 1.5716 | 18.7622 | 19.5155 | 2.109 | | |
| | 1.5833 | 18.7401 | 19.4993 | 2.109 | 2.109 | 769.3 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ · Ni ₃ · 24 H ₂ O | 2.2199 | 22.3075 | 23.4150 | 2.192 | | |
| | 1.7548 | 22.3069 | 23.1850 | 2.198 | 2.195 | 744.3 |

| Verbindung | <i>g</i> | <i>p</i> | <i>q</i> | $d_{4^0}^{0^0}$ | $d_{4^0}^{0^0}$ Mittel | Molekul.-Vol. bei 0° |
|---|----------|----------|----------|-----------------|------------------------|-------------------------|
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ · Co ₃ · 24 H ₂ O | 1.9117 | 18.7401 | 19.6865 | 2.175 | | |
| | 1.5015 | 18.7401 | 19.4843 | 2.177 | 2.176 | 751.1 |
| [Pr(NO ₃) ₆] ₂ · Zn ₃ · 24 H ₂ O | 2.6395 | 17.9086 | 19.2328 | 2.204 | | |
| | 1.2665 | 22.3069 | 22.9414 | 2.201 | 2.2025 | 751.0 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ · Mg ₃ · 24 H ₂ O | 1.0510 | 18.7523 | 19.2325 | 2.018 | | |
| | 1.7827 | 19.0988 | 19.9136 | 2.023 | 2.0225 | 761.2 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ · Mn ₃ · 24 H ₂ O | 1.7853 | 18.7543 | 19.6118 | 2.113 | | |
| | 1.2935 | 16.0103 | 16.6320 | 2.115 | 2.114 | 771.0 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ · Ni ₃ · 24 H ₂ O | 1.9391 | 18.7401 | 19.7140 | 2.206 | | |
| | 1.9565 | 18.7401 | 19.7191 | 2.198 | 2.202 | 745.3 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ · Co ₃ · 24 H ₂ O | 1.9128 | 17.9086 | 18.8649 | 2.196 | | |
| | 1.9576 | 22.3060 | 23.2840 | 2.194 | 2.195 | 748.0 |
| [Nd(NO ₃) ₆] ₂ · Zn ₃ · 24 H ₂ O | 2.3619 | 19.0988 | 20.2875 | 2.211 | | |
| | 1.7269 | 15.9988 | 16.8690 | 2.214 | 2.215 | 750.0 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ · Mg ₃ · 24 H ₂ O | 1.0630 | 18.9490 | 19.4527 | 2.087 | | |
| | 1.6783 | 18.9485 | 19.7445 | 2.089 | 2.088 | 742.4 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ · Mn ₃ · 24 H ₂ O | 1.2596 | 18.7401 | 19.3675 | 2.188 | | |
| | 1.2927 | 19.1068 | 19.7508 | 2.188 | 2.188 | 750.3 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ · Ni ₃ · 24 H ₂ O | 1.3842 | 14.2837 | 14.9992 | 2.273 | | |
| | 1.2596 | 14.5199 | 15.1705 | 2.271 | 2.272 | 727.7 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ · Co ₃ · 24 H ₂ O | 1.4865 | 15.6076 | 16.3645 | 2.237 | | |
| | 1.3904 | 19.0922 | 19.8002 | 2.238 | 2.237 | 739.2 |
| [Sm(NO ₃) ₆] ₂ · Zn ₃ · 24 H ₂ O | 1.5728 | 16.9988 | 17.8150 | 2.283 | | |
| | 1.2680 | 19.0988 | 19.7570 | 2.284 | 2.283 | 732.8 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ · Mg ₃ · 24 H ₂ O | 0.5530 | 18.7080 | 18.9805 | 2.165 | | |
| | 1.0620 | 18.7000 | 19.2226 | 2.162 | 2.163 | 723.0 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ · Ni ₃ · 24 H ₂ O | 0.9848 | 18.7395 | 19.2654 | 2.357 | | |
| | 1.0062 | 18.9415 | 19.4788 | 2.356 | 2.356 | 707.0 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ · Co ₃ · 24 H ₂ O | 1.2463 | 17.7428 | 19.3968 | 2.311 | | |
| | 0.6740 | 19.0952 | 19.4500 | 2.319 | 2.315 | 720.5 |
| [Gd(NO ₃) ₆] ₂ · Zn ₃ · 24 H ₂ O | 1.2470 | 18.9355 | 19.6002 | 2.352 | | |
| | 1.3250 | 17.9015 | 18.6075 | 2.351 | 2.351 | 717.5 |

Die vorstehende Zusammenstellung enthält die bei den Dichtebestimmungen erhaltenen Werte. Ist *g* das Gewicht der Substanz, *p* das Gewicht des Pyknometers gefüllt mit *o*-Chlortoluol und *q* das Gewicht des Pyknometers + Substanz + *o*-Chlortoluol, so ergibt sich bekanntlich das spezifische Gewicht der Substanz bezogen auf *o*-Chlortoluol zu $\frac{g}{p + g - q}$ und daher ist die Dichte

$$d_{4^0}^{0^0} = \frac{g}{p + g - q} \cdot 1.0983.$$

Vorliegende Untersuchungen sind nur dadurch ermöglicht worden, daß mir Herr Prof. Dr. G. URBAIN in Paris einen Teil des benötigten Materials an reinen seltenen Erdoxyden zur Verfügung stellte. Ich möchte ihm dafür auch hier meinen wärmsten Dank aussprechen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1912.