

## Beiträge zur Kenntniss der seltenen Erden;

von *Wilhelm Biltz*.

(Eingelaufen am 19. Januar 1904.)

**I. Ueber die Acetylacetonate und die Werthigkeit des Thoriums und der Ceriterden.**

Ausser den Metallalkylen kennen wir eine Anzahl salzartiger, metallhaltiger organischer Verbindungen anderer Art, die sich, wie jene in ihrer ausserordentlich geringen Fähigkeit zu elektrolytischer Dissociation, ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem Verhalten beim Schmelzen und Verdampfen den rein organischen Verbindungen anschliessen. Man kann diese Verbindungen hinsichtlich des in ihnen enthaltenen Metalles wohl den zahlreichen, metallhaltigen complexen Ionen der anorganischen und organischen Chemie an die Seite stellen; wie sie denn in der mangelnden oder beschränkten Reactionsfähigkeit des Metalles lebhaft an jene erinnern. Als Mittel zum Aufsuchen geeigneter organischer Verbindungen dient die bekannte Eisenchloridreaction, welche jüngst von Hantzsch und Desch<sup>1)</sup> eingehend studirt worden ist. Indessen zeigen sich bei näherer Betrachtung Unterschiede. Um auf dem Gebiete der seltenen Erden typische Verbindungen dieser Art in Substanz darzustellen bedient man sich mit Vortheil des Acetylacetons. Bemerkenswerther Weise ist es mir nicht gelungen, mit anderen zur „Eisenchloridreaction“ befähigten Körpern, wie z. B. Oxy-methylenkampher und Acetonoxalester, krystallisirte Verbindungen mit den Metallen der seltenen Erden zu erhalten.

Die erste Reindarstellung des Thoriumacetylacetons verdanken wir Urbain<sup>2)</sup>. Seine Bemühungen, mit Hülfe des

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **323**, 1 (1902).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. [3] **15**, 347 (1896).

Acetylacetons als Reagens Trennungen der Erden zu erzielen, waren nicht von wesentlichem Erfolge begleitet<sup>3)</sup>. Indessen war zu prüfen, ob man durch Untersuchung der isolirten Acetylacetonate der seltenen Erden charakteristische Unterscheidungsmerkmale für diese Elemente finden könnte; zweitens waren bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln Zahlen zu erwarten, welche zur Bestätigung der Werthigkeit der seltenen Erdmetalle dienen können und schliesslich war zu entscheiden, mit welchem Erfolge gewisse Acetylacetonate bei ihrer ausserordentlich grossen Beständigkeit als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden können.

Noch in neuerer Zeit erheben Wyruboff und Verneuil<sup>4)</sup> hinsichtlich der Vierwerthigkeit des Thoriums und der Dreierwerthigkeit der seltenen Erden Bedenken und halten an der Zweierwerthigkeit dieser Elemente fest. Da in der That die Bestimmungen der Dampfdichte des Thoriumchlorids von Krüss und Nilson<sup>5)</sup> für Temperaturen zwischen 1057° und 1400° die Zahlen 12,424 bis 9,835 ergeben hatten, so könnte man, wenn auch nicht die Zweierwerthigkeit, so doch die Dreierwerthigkeit dieses Elementes hieraus ableiten. Für  $\text{ThCl}_4$  berechnet sich die Dampfdichte 12,928. Krüss und Nilson erklären die bei höheren Temperaturen gefundenen niedrigeren Werthe durch Dissociation. Mit demselben Rechte könnte man den bei 1400° gefundenen Werth 9,835 für die Formel  $\text{ThCl}_3$  geltend machen, für die sich die Dichte 9,6 berechnet, und die bei niedrigeren Temperaturen gefundenen höheren Werthe durch Association ( $2 \text{ThCl}_3 = \text{Th}_2\text{Cl}_6$ ) erklären.

Wyruboff und Verneuil heben hervor, dass ferner die Muthmann'schen<sup>6)</sup> Molekulargewichtsbestimmungen von Cerchlorid in Alkohol nicht einwandfrei seien; um aus den ge-

---

<sup>3)</sup> Urbain und Budichowsky, Compt. rend. **124**, 618 (1897).

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. [3] **21**, 118 (1899).

<sup>5)</sup> Krüss und Nilson, Zeitschr. f. physikal. Chem. **1**, 301 (1887).

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1829 (1896).

fundenen Siedepunktserhöhungen Werthe berechnen zu können, welche mit dem verlangten Molekulargewicht 246,5 übereinstimmen, war es nämlich nothwendig, statt der üblichen Constante für Alkohol 11,7 die Constante 13 einzuführen. Als werthvoller Beitrag zu der vorliegenden Frage sind indessen die von Muthmann und Baur<sup>7)</sup> ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen von Lanthansalzen zu bezeichnen; das Gefälle der Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung lässt auf die Dreiwerthigkeit dieses Metalles schliessen. Als einwandsfreie zahlenmässige Belege für die Werthigkeit der Erdmetalle bleiben ausserdem nur die Hillebrand'schen und Nilson'schen Bestimmungen der Atomwärmen übrig<sup>8)</sup>. Es erschien mir aus diesen Gründen erwünscht, die sich bietende Möglichkeit einer Controlle jener fundamentalen Werthe auszunutzen.

Die bisherige Darstellungsmethode für Acetylacetonate, wie sie Urbain für die seltenen Erden vorgeschlagen und beim Thorium mit Erfolg benutzt hat, war die, dass man die Hydroxyde unmittelbar mit Acetylaceton digerirte. Es ist indessen wesentlich einfacher und sichert nahezu quantitative Ausbeute, eine wässrige Lösung der Salze der Erden mit einer schwach ammoniakalischen Lösung von Acetylaceton in Wasser zu mischen und das Acetylacetonat durch Ammoniakzusatz auszufällen.

#### 1. *Thoriumacetylaceton.*

Thoriumacetylaceton wird nach der Methode von Urbain in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 171° erhalten; indessen ist die Ausbeute schlecht. Am besten verfährt man folgendermassen: Man löst 20 g Thoriumnitrat in 150 g Wasser und fügt 20 g frisch destillirtes, in möglichst wenig Ammoniak und Wasser gelöstes Acetylaceton hinzu. Das Gemisch wird mit

---

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1833 (1898).

<sup>8)</sup> Die mir erst nachträglich bekannt gewordenen osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen an Neodymchlorid von Matignon, Compt. rend. **133**, 289 (1901), sind ebenfalls hierzu zu rechnen.

ebenfalls möglichst wenig Ammoniak gefällt; das ausgefallte Salz löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Es krystallisirt aus Alkohol in schiefen Prismen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $171^{\circ}$ ; indessen kommt es hierbei, da die Zersetzung der Verbindung schon unterhalb der Schmelztemperatur beginnt, sehr wesentlich auf die Geschwindigkeit des Erhitzens an.

Von Interesse ist die Fähigkeit des Thoriumacetylaceton und anderer Acetylacetonate, Ammoniak oder substituirtes Ammoniak anzulagern<sup>9)</sup>. Da das *Thoriumacetylacetonammoniak* eine geringere Löslichkeit in Alkohol als der Ausgangskörper besitzt, kann man sich, wie in dem zweiten Theile dieser Abhandlung eingehender gezeigt wird, dieses Verhaltens zur Reinigung des Thoriumacetylacetons bedienen.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Thoriumacetylaceton trocknes Ammoniak, so fällt die Additionsverbindung in Gestalt feiner weisser Prismen aus, die zum deutlichen Unterschied gegen das Ausgangsmaterial eine rechtwinklige Begrenzung zeigen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ; 1,27 g Thoriumacetylaceton lieferten 1,2 g Ammoniakproduct. Zur Analyse wurde das Ammoniak in  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure übergetrieben.

0,2499 g verbrauchten 2,24 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure.  
0,9037 g „ 8,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure.

Daraus ergibt sich die Formel  $[\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]_2\text{NH}_3$ .

	Berechnet	Gefunden
NH <sub>3</sub>	1,34	1,52 1,60

Man könnte erwarten, dass bei der Bereitung des Thoriumacetylacetons durch Fällen mit Ammoniak ebenfalls ein Additionsproduct resultirt. Indessen habe ich aus wässrigen Lösungen hier, wie später, stets die reinen Salze erhalten. Im Anschlusse

<sup>9)</sup> Ueber ähnliche Ammoniakadditionsproducte von Metallverbindungen der  $\beta$ -Ketonsäureester vergl. Hantzsch und Dollfus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 247 (1902).

an Arbeiten mit anderen Acetylacetonaten stellte Herr Clinch ein entsprechendes *Anilinadditionsproduct* dar, indem er Thoriumacetylaceton aus möglichst wenig Anilin auskrystallisiren liess. Die erhaltenen Krystalle können unzersetzt aus Aether umkrystallisirt werden und schmelzen bei 115°. Die Analyse ergab die entsprechende Formel  $[\text{ThR}_4]_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

0,2938 g gaben 2,5 ccm Stickgas bei 17° und 744,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	1,04	0,97

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Thoriumacetylaceton bestätigen die Formel  $\text{ThR}_4$  und somit die Vierwerthigkeit des Thoriums.

Zu diesen und den folgenden Siedeversuchen diente der Beckmann'sche Apparat mit der von mir früher angegebenen Modification des Siedegefässes<sup>10)</sup>. Zur Vermeidung des todten Ganges des Thermometers wurde es durch ein elektrisches Klopferwerk in beständiger Erschütterung gehalten. Die Heizvorrichtung war die übliche. Selbstverständlich wurden die benutzten Lösungsmittel einer besonders sorgfältigen Reinigung<sup>11)</sup> unterworfen. Die Substanz wurde entweder in Pastillen oder in grösseren Krystallen eingeführt. Wie üblich, wurden von der eingewogenen Menge Lösungsmittel 0,2—0,3 g zur Berechnung abgezogen.

#### *Thoriumacetylaceton in Schwefelkohlenstoff.*

Siedemethode.

Lösungsmittel: 33,03 g Schwefelkohlenstoff. Constante 23,5.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,372 g	0,040	66(2)
1,233 g	0,142	618
2,369 g	0,255	661
3,267 g	0,349	666

Berechnet für  $\text{Th}_{\text{IV}}$  628, für  $\text{Th}_{\text{III}}$  471.

<sup>10)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. **40**, 207 (1902).

<sup>11)</sup> Heinrich Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898.

Die Bestimmungen in anderen Lösungsmitteln hatten zum Theil überraschende Ergebnisse.

Urbain hatte eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aethylenbromid ausgeführt; indessen ist dieses Lösungsmittel wegen seiner geringen Aufnahmefähigkeit für den zu untersuchenden Körper wenig geeignet. Die kryoskopisch ermittelte Löslichkeit des Thoriumacetylaceton in Aethylenbromid beträgt beim Gefrierpunkte des Aethylenbromids 1,34 g auf 94 g Lösungsmittel. Urbain hatte 1,3 g Substanz angewendet. Meine Bestimmung in einer etwa einprocentigen Lösung hatte folgendes Resultat:

Lösungsmittel	46,12 g.	Constante	117,9.
Substanz		Depression	Molgew.
0,539 g		0,181	761

Thoriumacetylaceton ist somit in Aethylenbromid theilweise polymerisirt.

In Bromoform ergaben sich nach der Gefrierpunktmethode sinkende, zwischen 760 und 560 liegende Werthe, eine Beobachtung, die auf eine Reaction zwischen Lösungsmittel und Gelöstem deutet. Dieselbe Erscheinung wurde bei den Bestimmungen in Chloroform beobachtet.

#### *Thoriumacetylaceton in Chloroform.*

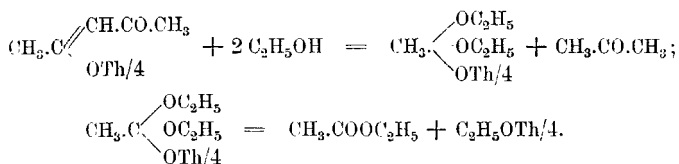
Lösungsmittel: 27,89 g Chloroform. Constante 35,9.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,640 g	0,146	564
1,282 g	0,307	538
1,868 g	0,466	516
2,448 g	0,636	495
3,108 g	0,875	457

Andere Bestimmungen ergaben die Molgew. 556, 495, 460.

Auch die *Bestimmung des Molekulargewichts in Alkohol* bot zunächst auffällige Erscheinungen. Unmittelbar nach dem Eintragen der Substanz in das siedende Lösungsmittel stieg das Thermometer um einige Hundertstel Grad; nach wenigen Minuten folgte ein langsames aber stetiges Fallen der Queck-

silbersäule. Bei einem vier Stunden dauernden Versuche, bei welchem einige 50 Ablesungen gemacht wurden, näherte sich die Temperatur einem Grenzwerthe. Die Erklärung jenes Verhaltens gab die Untersuchung der Lösung nach Beendigung des Versuches; es fanden sich darin beträchtliche Mengen Essigester, welche im Verein mit gleichzeitig gebildetem Aceton den Abfall der Siedetemperatur bewirkt hatten. Für den Mechanismus der Reaction gilt die Umkehr der Claisen'schen Bildungs-  
gleichung:



Es resultiert ein Alkoholat des Thoriums oder vielmehr, wie sich herausstellte, ein Halbalkoholat; die durch Alkohololyse gewonnenen amorphen Massen waren niemals frei von Acetylaceton und entsprechen also den bereits von Wilhelm Wislicenus<sup>12)</sup> beobachteten Halbalkoholaten des Kupferacetessigesters und Kupferbenzoylessigesters.

In kaltem Benzol associirt sich der Körper, wie zu erwarten, mit steigender Concentration.

### *Thoriumacetylaceton in Benzol.*

Gefrierpunktsbestimmung.

Lösungsmittel: 14,81 g Benzol. Constante 50.

Substanz	Depression	Molgew.
0,727 g	0,355	691
1,309 g	0,616	717
2,218 g	1,036	721

### *2. Didymacetylaceton.*

Zu orientirenden Versuchen über diesen Körper wurde Didymhydroxyd benutzt, welches mir die Firma Drossbach & Co. in Freiberg i. S. freundlichst zur Verfügung gestellt hatte.

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3157 (1898).

1) Darstellung in alkoholischer Lösung. Schüttelt man 3 g frisch gefälltes Didymhydroxyd mit Alkohol und 6 g Acetylaceton, so entsteht eine fast völlig klare Lösung, aus welcher sich nach dem Einengen schwach röthliche, höchst feinfasrige Krystalle ausscheiden, die aus Alkohol umkrystallisirt bei  $151^{\circ}$  bis  $152^{\circ}$  schmelzen. Bei nochmaligem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt; auch macht es bisweilen Schwierigkeiten die Substanz zum Zwecke der Reinigung völlig in Alkohol zu lösen; ein Verhalten, welches auf fortschreitende Alkoholyse deutet.

2) Aus wässriger Lösung — benutzt wurde eine Lösung von Didymchlorid — wurde Didymacetylaceton in derselben Weise wie dies beim Thorium beschrieben ist, gewonnen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wechselt aus den oben angegebenen Gründen auch bei noch so vorsichtigem Umkrystallisiren; auch die Art des Erhitzens ist von Einfluss. Frisch ausgefällt schmilzt der Körper bei  $146\text{--}147^{\circ}$ ; aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt bei  $142\text{--}144^{\circ}$ . Er löst sich langsam, aber nicht unbedeutend, in Schwefelkohlenstoff. Zur Analyse wurde die Substanz im Platintiegel mit Schwefelsäure abgeraucht und verglüht.

0,3605 g gaben 0,1387 g.

	Berechnet	Gefunden
Di	32,42	32,93

Mit Ammoniak entsteht ein feinkrystallinisches Additionsproduct. Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als hexagonale Prismen. Eine Ammoniakbestimmung der frisch gefällten Substanz ergab 2,8 pC.  $\text{NH}_3$ , eine zweite 2,7 pC.  $\text{NH}_3$ . Die Formel  $(\text{DiR}_3)_2\text{NH}_3$  verlangt 1,9 pC., die Formel  $(\text{DiR}_3)_3,2\text{NH}_3$  2,6 pC.  $\text{NH}_3$ .

Mit Pyridin wurde ein ähnliches Additionsproduct erhalten.

Das Molekulargewicht des Didymacetylacetons wurde nach der Siedemethode in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt.



Lösungsmittel: 38,38 g. Constante 48.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,340	0,062	69(0)
0,870	0,141	771
1,439	0,211	853
1,866	0,270	864

Es berechnet sich für die Formel  $\text{DiR}_3$  439, für die Formel  $(\text{DiR}_3)_2$  878. Didymacetylaceton ist also in verdünnter Lösung monomolekular, in concentrirter Lösung bimolekular. Dieser Schluss ist so lange nicht bündig, als nicht auf andere Weise die Dreierwerthigkeit des Didyms nach osmotischen Methoden gezeigt ist, denn man könnte auch annehmen, dass die gefundenen Zahlen durch weitergehendere Polymerisirung des Körpers  $\text{DiR}_3$  bedingt sind. Ich habe, um dies zu entscheiden, das mit Krystallalkohol krystallisirende *Didymchlorid*, welches neuerdings Meyer und Koss<sup>13)</sup> dargestellt haben, *in alkoholischer Lösung nach der Siedemethode* untersucht. Es ist hierbei, da Alkohol in grossem Ueberschusse zugegen ist, eine Abspaltung des an das Didymchlorid gebundenen Alkohols entweder nicht zu befürchten oder falls eine solche eintritt, so ist sie physikalisch belanglos, da die abgespaltenen Moleküle derselben Art, wie die des Lösungsmittels sind. 5 g Didymhydrat wurden stark geglüht und mit 20—30 ccm alkoholischer Salzsäure erwärmt. Die entstandene, durch Asbest gesaugte, gelbe, syrupartige Lösung schied beim Abkühlen die gewünschten Krystalle aus. Das abgesaugte und mit Aether gewaschene und getrocknete Präparat wurde unmittelbar verwendet.

Lösungsmittel: 15,56 g. Constante 11,7.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,486 g	0,092	40(0)
0,899 g	0,176	384
1,327 g	0,249	401

Für die Formel  $\text{DiCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  berechnet sich 386,5.

---

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2622 (1902).

Die Versuche mit Neodym und mit Praseodymacetylaceton lieferten Ergebnisse, die den geschilderten durchaus entsprechen.

### 3. *Praseodymacetylaceton.*

3,5 g Praseodymammoniumnitrat<sup>14)</sup> in 20 ccm Wasser wurden mit 3 g ammoniakalischem Acetylaceton gefällt. Der frisch gefällte, trockne, krystallinische Niederschlag schmilzt bei 146°. Die Hoffnung, in dieser Beziehung zwischen Praseodym und Neodym einen Unterschied zu finden, bestätigte sich also nicht. Der Körper ist in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol löslich. Zum Umkrystallisiren kann man recht gut Tetrachlorkohlenstoff benutzen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen. Es macht sich hierbei ein Verhalten geltend, welches für diesen und die weiter zu beschreibenden Körper sehr charakteristisch ist. Obwohl die Aufnahmefähigkeit des Lösungsmittels für den gelösten Stoff recht beträchtlich ist, so geht doch der Lösungsprocess selbst mit ungewöhnlicher Langsamkeit vor sich. Dieser Umstand dürfte mit der polymeren Molekularbeschaffenheit dieser Körper zusammenhängen; er fällt besonders bei den Molekulargewichtsbestimmungen lästig und erfordert ein sehr sorgfältiges Arbeiten unter häufiger Controllirung des Barometerstandes, da sonst während der langen Versuchsdauer eine Veränderung der Siedetemperatur aus äusseren Gründen zu befürchten ist. Die Farbe der Praseodymlösung ist gelb bis gelblichgrün, die Farbe des Präparates selbst schwach grünlich. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab beim directen Versuchen im Platintiegel folgendes Resultat:

0,3938 g gaben 0,1475  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

	Berechnet	Gefunden
Pr	32,04	31,98

<sup>14)</sup> Dieses Präparat war ebenso, wie das Neodympräparat aus der Fabrik von Chenal, Douilhet & Cie. in Paris, Rue de la Sorbonne 22, bezogen.

*Praseodymacetylaceton in Schwefelkohlenstoff.*

Siedemethode.

Lösungsmittel: 26,5 g. Constante 23,5.		
Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,461 g	0,050	82(0)

Es berechnet sich für  $(\text{PrR}_3)_2$  874; trotz der geringen Substanzmenge, welche angewandt werden konnte, zeigt sich eine mit den Resultaten beim Didym befriedigende Uebereinstimmung.

4. *Neodymacetylaceton.*

Dieses Präparat bildet, in genau derselben Weise wie das Praseodymsalz bereitet, eine violette, feinkrystallinische Masse vom Schmelzp. 144—146°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen ebenfalls dem vorherbeschriebenen Körper.

0,3360 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1245  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

	Berechnet	Gefunden
Nd	32,6	31,8

Die *Molekulargewichtsbestimmung* wurde in *Aethylsulfid* als Lösungsmittel vorgenommen, das wegen seines Lösungsvermögens empfohlen worden ist<sup>15)</sup>. Bei der Bestimmung machte sich die soeben erwähnte Schwierigkeit des langsamen AuflöSENS besonders unangenehm bemerkbar.

Lösungsmittel: 16,63 g. Constante 32,6.		
Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,5064 g	0,172	868

Für  $\text{NdR}_3$  erfordert die Theorie 441, für  $(\text{NdR}_3)_2$  882.

5. *Samariumacetylaceton.*

3,5 g Samariumnitrat<sup>16)</sup> wurden in 20 g Wasser gelöst und mit 4,5 g Acetylaceton und Ammoniak gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat scheint zum Unterschiede von den Acetylacetonaten der übrigen Erden etwas mehr in Wasser löslich zu sein, als

<sup>15)</sup> Stephani, Dissertation Zürich 1896, Seite 29.

<sup>16)</sup> Präparat von Chenal, Douillet & Cie., Paris.

diese. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Substanz liegt bei 146—147°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, langsam, aber reichlich löslich in Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol krystallisirt er in büschelförmigen Nadelchen. Das Ammoniakadditionsproduct unterscheidet sich in keiner Weise von den übrigen. Die *Molekulargewichtsbestimmung* konnte in *Schwefelkohlenstoff* nach der Siedemethode ausgeführt werden, obwohl sich der Körper nur enorm langsam löst.

Lösungsmittel: 25,6 g. Constante 23,5.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,516 g	0,057	83(1)

Für das einfache Molekül berechnet sich das Molekulargewicht 447, für das Doppelmolekül 894. Das Samariumacetylaceton associirt sich also ebenso, wie die Didymverbindungen.

#### 6. Ceroacetylaceton.

Bereits Urbain<sup>17)</sup> hat versucht nach seiner Methode durch Digeriren von Cerhydroxyd mit Acetylaceton ein solches Salz darzustellen, ohne zu einem gut charakterisirten Producte zu kommen. In der That zeigt das Ceroacetylaceton ausserordentlich grosse Neigung, einerseits basisch zu werden, andererseits Wasser zu addiren. Durch Fällen von Ceroammoniumnitrat mit Acetylaceton und Ammoniak in wässriger Lösung erhält man einen hellgelben, schön krystallisirten Niederschlag. Beim Auswaschen reagirt das Waschwasser auch nach völliger Entfernung des Ammoniaks stets alkalisch. Dies Verhalten lässt darauf schliessen, dass durch Hydrolyse, zu welcher das Salz stark zu neigen scheint, Cerhydroxyd gebildet wird, welches im Waschwasser pseudogelöst vorliegt und sich aus diesem nach einigem Stehen flockig abscheidet. Dass Pseudolösungen auf Lackmuspapier reagiren, hat nichts auffällig Neues; Graham hat das Gleiche bereits an Pseudolösungen von Aluminiumhydroxyd beobachtet.

<sup>17)</sup> Bull. Soc. chim. [3] **15**, 347 (1896).

Das Salz verliert schon beim Liegen an der Luft Krystallwasser und lässt sich daher nur schwierig analysenrein gewinnen. Die Analysen deuten darauf, dass ein Körper von der Formel  $\text{CeR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Ein Präparat, welches zwischen Filtrirpapier getrocknet war, ergab folgende Zahlen:

- I. 0,4422 g gaben 0,1584  $\text{CeO}_2$ .  
 II. 0,4490 g „ 0,1613  $\text{CeO}_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
Ce	28,51	29,16	29,24

Der Schmelzpunkt des Präparates liegt bei  $145^\circ$ . Bewahrt man den Körper im Exsiccator auf, so geht die gelbe Farbe langsam in eine rehbraune über; der Schmelzpunkt sinkt dabei bis  $131\text{—}132^\circ$ . Dieser rehbraune Körper ist wasserfreies Ceroacetylaceton.

- I. 0,3227 g gaben 0,1261  $\text{CeO}_2$ .  
 II. 0,4504 g „ 0,1759  $\text{CeO}_2$ .  
 III. 0,1834 g „ 0,0714  $\text{CeO}_2$ .

	Berechnet	Gefunden		
Ce	32,04	31,81	31,79	31,70

Das Präparat löst sich leicht in Alkohol mit braunrother Farbe, schwieriger in Aether; es lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Befeuchtet man das braune Ceroacetylaceton mit Wasser, so wird die helle Gelbfärbung des ursprünglichen Präparates wieder hergestellt, doch nicht, ohne dass gleichzeitig Hydrolyse eintritt. Ein hexagonal krystallisirendes Ammoniakadditionsproduct von der Formel  $(\text{CeR}_3)_2\text{NH}_3$  wird erhalten, wenn man das bei  $131\text{—}132^\circ$  schmelzende Präparat mit alkoholischem Ammoniak schüttelt. Es tritt hierbei sofort Gelbfärbung ein.

- I. 0,6526 g verbrauchten 7,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure.  
 II. 0,2251 g „ 2,30 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$\text{NH}_3$	1,91	1,95	1,73

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt das Ceroacetylaceton in alkoholischer Lösung gegen Goldchlorid. Fügt

man zu einer derartigen Lösung einen Tropfen Goldchlorid und erwärmt schwach, so tritt sofort eine prachtvolle Dunkelrothfärbung ein. Am besten gelingt die Reaction, wenn das Ceroacetylaceton durch längeres Liegen an der Luft theilweise zersetzt ist. Es liegt ein vollständiges Analogon zu der Bildung des Cassius'schen Purpurs vor. Wie bei jener das Goldchlorid durch Zinnchlorür reducirt wird und das in colloïdaler Form ausgeschiedene Gold durch die Anwesenheit des Stannihydroxyds eine stabile Form gewinnt, so wird bei dieser Reaction das Gleiche durch die entsprechenden organischen Cerverbindungen bewirkt. Man kann nach dieser Methode bequem colloïdales Gold in alkoholischer Lösung gewinnen<sup>18)</sup>.

Die Ausführung der *Molekulargewichtsbestimmungen* war wegen der Zersetzlichkeit der Substanz schwierig. Eine solche in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel lieferte Werthe, die zwischen dem einfachen und dem doppelten Molekulargewichte liegen.

Ceriacetylaceton konnte nicht dargestellt werden; bei Versuchen, diesen Körper zu gewinnen, trat stets Reduction ein.

#### 7. Lanthanacetylaceton.

Lanthanacetylaceton ist bereits von Hantzsch und Desch<sup>19)</sup> nach der Methode von Urbain dargestellt worden. Aus wässriger Lösung kann man dasselbe ebenfalls leicht erhalten. Zur Darstellung wurde von einem Lanthanammoniumnitrat von Chenal und Douilhet ausgegangen. Das frisch gefällte Präparat ist ebenso, wie das Cersalz, zunächst wasserhaltig. Es entspricht der Formel  $\text{LaR}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

0,2680 g gaben 0,0920  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

	Berechnet	Gefunden
La	29,3	29,2

<sup>18)</sup> Ueber die analoge Bildung colloidalen Goldes und colloïdaler Cerverbindungen in *wässriger* Lösung vergl. Schottlaender, Verh. deutscher Naturf. u. Aerzte, Nürnberg 1893. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 499 (1894).

<sup>19)</sup> Diese Annalen **323**, 26 (1902).

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Lanthanacetylacetons liegt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 185°. Da im Uebrigen auch in der Fähigkeit Ammoniak zu addiren das Lanthansalz seinen Verwandten vollkommen gleicht, wurde von einer Molekulargewichtsbestimmung Abstand genommen. Um für die Bestätigung der Dreierwerthigkeit des Lanthans Zahlen zu gewinnen, wurde vielmehr das nach Meyer und Koss dargestellte *Lanthanchlorid*,  $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , nach der Siedemethode in Alkohol untersucht. Zur Darstellung des Präparates löst man geglühtes Lanthanoxyd in heisser alkoholischer Salzsäure, kühlt die filtrirte Lösung in einer Eismischung ab und verdünnt, sobald sich eine Krystallausscheidung bemerkbar macht, mit alkoholischer Salzsäure, damit nicht die ganze Masse zu einem schwer zu hantirenden Brei erstarrt. Von vornherein in verdünnter Lösung zu arbeiten empfiehlt sich nicht, da in diesem Falle eine Krystallausscheidung bisweilen ganz ausbleibt. Die abgesaugte Substanz muss bis zur Molekulargewichtsbestimmung sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt bleiben.

$\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in Alkohol.

Siedemethode.

15,4 g Lösungsmittel; Constante 11,7.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
0,708 g	0,149	360
1,429 g	0,275	394

Aus der Formel berechnet sich das Molgew. 336,5.

Zum Vergleich der Acetylacetone der seltenen Erden wurde eine Untersuchung des bereits lange bekannten *Aluminiumacetylacetons*<sup>20)</sup> vorgenommen. Die Bereitung aus wässriger Lösung ist so ausserordentlich leicht, dass man diesen Körper wohl zum qualitativen Nachweise des Aluminiums in der mikrochemischen Analyse an Stelle des von Haushofer vorgeschlagenen Cäsiumaluminiumalauns verwenden kann.

---

<sup>20)</sup> Bull. Soc. chim. [3] **1**, 345 (1889).

Zur Darstellung werden 7 g Aluminiumchlorid in Wasser gelöst und mit 11 g Acetylaceton und Ammoniak gefällt. Der abgesaugte Niederschlag krystallisirt in ausgezeichnet schönen hexagonalen Säulen. Aluminiumacetylaceton ist nicht fähig, Ammoniak zu addiren. Aus einer heiss gesättigten Lösung scheiden sich während des Einleitens Krystalle ab, die sich in nichts von dem Ausgangsmaterial unterscheiden. Aluminiumacetylaceton ist monomolekular.

*Aluminiumacetylaceton in Schwefelkohlenstoff.*

Siedemethode.

Lösungsmittel 26,8 g; Constante 23,5.

Substanz	Erhöhung	Molgew.
1. 0,563 g	0,164	301
2. 0,782 g	0,209	328
3. 1,204 g	0,363	291

Es berechnet sich für  $\text{AlR}_3$  324.

In der Additionsfähigkeit und der polymeren Beschaffenheit sind demnach die Acetylacetonate der seltenen Erden von dem der Thonerde scharf unterschieden.

Als Resultate dieses Abschnittes können die folgenden hervorgehoben werden: Es wurden die Acetylacetonate des Thoriums, Didyms, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Cers und Lanthans dargestellt. Die Hoffnung, im Verhalten dieser Körper charakteristische Unterschiede zur Identificirung der Erden unter sich aufzufinden, bestätigte sich nicht; sie neigen vielmehr sämmtlich zur Bildung von Ammoniakverbindungen, zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und besitzen zum Theil zwar ziemlich weit auseinander liegende Schmelzpunkte, die aber nicht von wünschenswerther Genauigkeit und Constanz zu erhalten sind.

Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass diese Körper in organischen Lösungsmitteln doppelte, selten einfache Molekulargrösse besitzen.



Im Verein mit Molekulargewichtsbestimmungen von Chloriden können diese Werthe als Bestätigung der Valenz der seltenen Erdmetalle angesehen werden.

Alkoholyse wurde bei den Acetylacetonaten der schwächer basischen Erden beobachtet, beim Thoriumacetylaceton messend verfolgt.

Aluminiumacetylaceton ist weder polymer noch additionsfähig.

## II. Thoriumacetylaceton als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen von Thorium.

Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit des Thoriumacetylacetons legte den Gedanken nahe, dieses Salz als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen zu benutzen.

Brauner<sup>21)</sup> hat neuerdings eine Arbeit veröffentlicht, in der er die Einheitlichkeit des Thoriums bezweifelt; er spaltete Thoriumammoniumoxalat hydrolytisch und bestimmte das Atomgewicht der einzelnen Fractionen durch Verglühen des Oxalats. Es stellte sich heraus, dass die am schwersten ausfallenden, also am stärksten basischen Antheile des Thoriums ein höheres Atomgewicht zeigten, als die leichter ausfallenden, schwächer basischen Fractionen. Brauner nannte das stärker basische Thorium Thorium  $\alpha$  (Atomgewicht 232,5) und das schwächer basische Thorium  $\beta$ ; er beschreibt ein Präparat von Thorium  $\beta$  mit dem Atomgewicht 220.

Ferner war noch ein anderer Umstand in Erwägung zu ziehen. Ebenfalls Brauner<sup>22)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass die für gewöhnlich seit den Arbeiten von Bahr und Bunsen zu Atomgewichtsbestimmungen der seltenen Erden verwendete Sulfatmethode mit einem Fehler behaftet ist, insofern, als bei höherer Temperatur entwässertes Sulfat in mehr oder

---

<sup>21)</sup> Proc. chem. Soc. **17**, 67 (1901).

<sup>22)</sup> Proc. chem. Soc. **17**, 63 (1901); Journ. chem. Soc. **81**, 1251 (1901).

minder grosser Menge saures Sulfat enthält. Aus diesen Gründen erschien es nützlich, das Atomgewicht des Thoriums durch Veraschen des Thoriumacetylacetons und Wägen des Thoriumoxyds aufs Neue zu bestimmen. Es erschien auch aussichtsvoll, die Brauner'schen Angaben über die Einheitlichkeit des Thoriums auf folgende Weise einer Prüfung zu unterziehen. Thoriumacetylaceton wird, wie dies bereits beschrieben ist, in der Hitze alkoholytisch gespalten. Der nicht veränderte Antheil kann durch Ammoniak fast quantitativ aus der alkoholischen Lösung abgeschieden werden, ohne dass bei mittleren Concentrationen Mitausfallen von Ammoniumacetylaceton zu befürchten ist. Sind also die Brauner'schen Beobachtungen richtig, so war zu erwarten, dass sich Thorium  $\beta$  als Alkoholat, das mit Ammoniak aus der alkoholischen Lösung nicht oder nur in viel geringerem Maasse gefällt wird, in der Lösung anreichert, während das Ammoniakacetylacetonat immer mehr Thorium  $\alpha$  enthält.

Vom theoretischen Gesichtspunkte aus betrachtet, ist die Acetylacetonatmethode der Sulfatmethode ebenbürtig. Es geht dies aus der folgenden nach den Ableitungen von Ostwald<sup>23)</sup> ausgeführten Rechnung hervor:

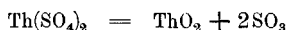
Bezeichnet man mit A und B die Verbindungsgewichte der mit dem zu messenden Elemente vom Atomgewichte x verbundenen Atomgruppen und mit p und a die gewogenen Mengen dieser Verbindungen, so berechnet sich x aus der Proportion:

$$\frac{x+B}{x+A} = \frac{p}{a}. \quad \text{Setzt man } \frac{p}{a} = v, \text{ differentiirt nach } v \text{ und divi-}$$

$$\text{dirt durch } x, \text{ so ergibt sich für den relativen Fehler } \frac{dx}{x} = F$$

$$\text{der Ausdruck: } F = \frac{A-B}{(1-v)(A_v-B)} \cdot dv.$$

Für die *Sulfatmethode*, welche nach der Gleichung:



verläuft, ist  $A = 192$ ,  $B = 32$ . Setzt man diese Werthe in den gegebenen Ausdruck ein, so folgt:  $F = 4,85 \cdot dv$ .

---

<sup>23)</sup> Allgem. Chem. 2. Aufl. I, 24.

Für die *Acetylacetonatmethode*:



ist  $A = 396$ ,  $B = 32$ . Der Fehler  $F$  wird demnach  $F = 4,67$ . dv.

Wie ersichtlich, ist theoretisch die Acetylacetonatmethode jener um einen geringen, unbedeutenden Betrag überlegen; es ergibt sich ferner, dass eine weitere Gewichtsvergrößerung des mit dem Thorium verbundenen Radicals keinen wesentlichen Vortheil mehr bieten würde, da schon die Verdoppelung (192 : 396) ohne besonders merklichen Einfluss auf die Güte des Resultats ist.

Bei der praktischen Ausarbeitung der Methode stellte sich leider heraus, dass es nicht möglich ist, grössere Mengen Thoriumoxyd vor dem Gasgebläse constant zu glühen. Aus diesem Grunde habe ich eine bereits begonnene Serie von Fractionirungen nicht weiter verfolgt. Es werden daher hier nur die auf die Atomgewichtsbestimmungsmethode selbst bezüglichen Erfahrungen mitgetheilt werden, welche für Fachgenossen, die auf diesem Gebiete arbeiten, nützlich sein können und für die Kritik von Atomgewichtsbestimmungen nicht ohne Bedeutung sind.

Als Material für meine Bestimmungen benutzte ich 100 g Thoriumnitrat, die von der Firma Drossbach & Co. aus 30 kg reinstem Thoriumnitrat des Handels herausfractionirt waren. Für die Ueberlassung dieses kostbaren Materials bin ich dem inzwischen verstorbenen, um die Wissenschaft vielfach verdienstlichen Leiter der genannten Fabrik Herrn Dr. G. P. Drossbach zu grossem Danke verpflichtet. Zur Darstellung des Acetylacetonats benutzte ich ein Acetylaceton von Kahlbaum, das nach der Methode von Claisen<sup>24)</sup> noch besonders gereinigt wurde; es wurde nur ein Material benutzt, welches innerhalb weniger Zehntel Grade überdestillirte. Die Darstellung des Präparates gestaltete sich folgendermassen: Eine Lösung von

---

<sup>24)</sup> Diese Annalen **277**, 170 (1894).

40 g Thoriumnitrat in 300 ccm Wasser wurde mit 40 g Acetylaceton gemischt, das in 120 ccm verdünntem Ammoniak und etwas Wasser gelöst war. Nach Ammoniakzusatz schied sich ein schneeweisser Niederschlag aus, der drei bis vier Mal mit kaltem Wasser gewaschen und scharf abgesaugt wurde. Das Präparat wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in absolutem Alkohol gelöst, wobei zur Vermeidung von Alkoholyse noch etwa 2 ccm Acetylaceton hinzugefügt wurden. Es sollte nun zunächst geprüft werden, ob das Atomgewicht bei mehrmaligem Ueberführen aus der Ammoniakverbindung in das reine Acetylacetonat bei Ausschluss von Alkoholyse constant blieb.

In die alkoholische Lösung wurden während  $1\frac{1}{2}$  Stunden ein mit Watte, Natronkalk und absolutem Alkohol getrockneter Ammoniakstrom eingeleitet. Die abgeschiedenen schneeweissen Krystalle der Ammoniakverbindung wogen 35 g. Diese wurden zunächst mit 600 ccm und sodann zweimal mit je 200 ccm wasserfreiem Aether unter Rückfluss gekocht, wobei unter Ammoniakabspaltung innerhalb von zwei Stunden alles in Lösung ging. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden 27 g reines, schön krystallisirtes, ammoniakfreies Acetylacetonat gewonnen. Die Krystalle blieben zunächst zur Entfernung des Aethers zwei Stunden zwischen Filtrirpapier liegen und wurden sodann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Zur Atomgewichtsbestimmung wurden die Krystalle in einer Achatreibschale fein zerrieben und in den zum Veraschen dienenden Platintiegel übergeführt. Die Wägung des Acetylacetonats macht keine Schwierigkeiten. Man lässt den mit Substanz beschickten Platintiegel in einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsiccator einige Zeit stehen und kann ihn dann ohne weitere Vorsichtsmassregeln zur Wägung bringen. Wünscht man die Wägung auf den luftleeren Raum zu beziehen, so kann man sich des von mir zu diesem Zwecke bestimmten specifischen Gewichts des Thoriumacetylacetonats bedienen, welches sich nach der Verdrängungsmethode in Wasser zu 1,72 bzw. 1,77, nach

der Schwebemethode in Chlorzinklösung bestimmt, zu 1,77 er giebt. Die innerhalb verschiedener Zeitintervalle ausgeführten Wägungen des Acetylacetonats ergaben Constanz innerhalb der Wägefehler. Es wog z. B. ein Platintiegel mit Substanz:

Zeit	Gewicht	Zimmertemperatur
0 Stunden	20,6219	6°
2 Stunden	20,6219	6°
14 Stunden	20,6218	5°

Thoriumacetylaceton ist etwas flüchtig; man kann es daher nicht durch directes Verglühen in das Oxyd überführen; dampft man mit Salpetersäure ab, so ist zum Schlusse eine fast explosionsartige Verbrennung der organischen Substanz unvermeidlich. Es blieb nichts übrig, als die Substanz mit 10 procentiger Schwefelsäure abzurauchen. Zu diesem Zwecke wurde die constant gewogene Substanz mit 10 ccm rückstandsfreier Schwefelsäure gemischt, der Platintiegel in einen zweiten grösseren Platintiegel gesetzt und die Flüssigkeit möglichst weitgehend auf dem Wasserbade eingedampft. Der letzte Rest von Wasser und Schwefelsäure, sowie das abgespaltene Acetylaceton wurde, sofern sich dieses nicht schon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatte, durch sehr vorsichtiges Erwärmen des Doppeltiegels mit freier Flamme entfernt. Damit hierbei nicht durch Ueberhitzung des Tiegelbodens ein Verspritzen eintritt, wurde der innere Tiegel mittelst eines Dreiecks aus Platin draht so in den äusseren eingesetzt, dass sich zwischen den Wandungen und den Tiegelböden überall eine Luftschicht befand.

Zum Schlusse wurde stark geglüht und sodann das Constantglühen vor dem Gebläse vorgenommen. Ein nochmaliges Abrauchen des gewonnenen Oxyds mit Salpetersäure erwies sich als überflüssig. Es ist bekanntlich nicht möglich, Platintiegel ohne Gewichtsverlust vor dem Gebläse zu glühen. Unter meinen Arbeitsbedingungen nahmen die Tiegel bei einem 20 Minuten langen Glühen um etwa 0,2 mg ab. Hieraus und aus der Gewichtsabnahme des Tiegels nach dem Reinigen kann man

den Verlust ungefähr schätzen. Eine weitgehende Garantie für die Richtigkeit wird indessen nicht geboten, da durch das Reinigen des Tiegels schwer controllirbare Verluste entstehen können. Von den erhaltenen Resultaten führe ich die folgenden an:

	Substanz	Thoriumoxyd	Atgew.
1.	3,2932 g	1,3859 g	232,65
2.	3,0614 g	1,2884 g	232,67
3.	3,3488 g	1,4094 g	232,68

C = 12,00; H = 1,0076; O = 16.

Wie man sieht ergeben sich recht gut übereinstimmende Zahlen und es scheint, als ob durch diese die Brauchbarkeit der Methode belegt wird, zumal wenn man bedenkt, dass das zu Bestimmung 3 verwandte Material durch viermaliges Ueberführen des in den Bestimmungen 1 und 2 benutzen Thorium-acetylacetons in das Ammoniakproduct und Regenerirung gewonnen war; auch stimmt der gefundene Werth mit dem von Brauner für das nicht gespaltene Thorium gefundenen leidlich überein. Brauner fand nach der Oxalatmethode 232,42<sup>25)</sup>, Krüss und Nilson<sup>26)</sup> fanden nach der Sulfatmethode 232,35. Die in der internationalen Atomgewichtstabelle von 1903 angegebene Zahl ist 232,5. Indessen scheinen mir meine Zahlen, ebensowenig wie die früheren, so vollkommen von Willkür frei, dass man sie zur Aufklärung eines experimentell so schwierigen Problems verwenden darf, wie es die von Brauner angeregte Frage nach der Einheitlichkeit des Thoriums ist. Es geht dies mit Sicherheit aus Versuchen hervor, welche ich zunächst nur zu dem Zwecke anstellte, den Fehler, welcher durch die Gewichtsabnahme der Tiegel beim Glühen bedingt wurde, zu eliminiren.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in einem Doppeltiegel geglüht, und zwar wurde, damit die Hitze gut ein-

<sup>25)</sup> Vergl. Proc. chem. Soc. **14**, 67 (1898); Journ. chem. Soc. **73**, 951 (1898).

<sup>26)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1665 (1887).

wirken konnte, der äussere Tiegel so gewählt, dass der innere nur ziemlich eng in ihn hereinpasste<sup>27)</sup>. Nach dem Glühen haftete der innere Tiegel meist sehr fest an dem äusseren. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, wurde auf den Boden des äusseren Tiegels eine Spirale von Platindraht gelegt, dessen in der Mitte befindliches Ende etwas nach oben gebogen und abgerundet wurde, so dass somit nur *ein* Berührungspunkt mit der Bodenfläche des inneren Tiegels vorhanden war. Diese Vorrichtung wirkt ausgezeichnet. Ein leerer Platintiegel zeigte nach dem in dieser Weise ausgeführten Glühen folgendes Gewicht:

Gewicht	Zeit des Glühens
18,3622 g	—
18,3623 g	10 Minuten
18,3623 g	30 Minuten
18,3624 g	40 Minuten
18,3623 g	50 Minuten.

Trotz dieser Vorsichtsmassregeln und trotzdem, dass die Zeit des Abkühlens in dem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator vor der Wägung stets die gleiche war, ist es mir nicht gelungen, so weitgehende Gewichtsconstanz zu erzielen, dass ich die Verantwortung für die Brauchbarkeit der Methode übernehmen kann, zumal durch die willkürlich gewählte Zeit des Abkühlens ein constanter Fehler in die Bestimmung hereingebracht wird. Von den zahlreichen auf diese Weise ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen soll hier nur ein Beispiel gegeben werden:

3,9283 g Thoriumacetylaceton lieferten nach je 20 Minuten langem Glühen folgende scheinbaren Gewichte von Thoriumoxyd: 1,6557, 1,6543, 1,6543, 1,6549, 1,6544, 1,6558, 1,6547, 1,6557.

Ausschlaggebend war schliesslich der folgende Versuch: Ein mit etwa 1,56 g Thoriumoxyd beschickter Platintiegel wurde

<sup>27)</sup> Vergl. dazu Brauner, Journ. chem. Soc. **81**, 1249 (1902); ferner Erdmann, Journ. f. pract. Chem. **79**, 117 (1860); Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl. **1**, 107 (1875).

von einem zweiten Platintiegel gegen die *directe* Einwirkung der Flammengase geschützt in einem Rössler'schen Gasofen geglüht und nach bestimmten Zeiten in einem verschlossenen Wägegläschen gewogen. Als Tara diente ein entsprechendes Wägegläschen, sodass bei diesem Versuche auch eventuelle Störungen während der Wägung absolut ausgeschlossen waren. Die Wägegläschen selbst wurden während der ganzen Dauer des Versuchs ebenfalls im Phosphorpentoxydexcicator aufbewahrt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Scheinbares Gewicht des Thoriumoxyds	Jeweilige Dauer des Glühens
1,5614 g	20 Minuten
1,5614 g	10 „
1,5607 g	20 „
1,5619 g	15 „
1,5613 g	60 „
1,5612 g	90 „
1,5616 g	30 „

Am folgenden Tage wurde der Versuch fortgesetzt:

1,5617 g	0 Minuten
1,5610 g	30 „
1,5615 g	15 „
1,5620 g	120 „
1,5603 g	30 „
1,5603 g	30 „
1,5610 g	30 „
1,5614 g	30 „

Schon frühere Autoren hatten mit ähnlichen, wenn auch nicht so auffälligen Schwierigkeiten zu kämpfen. Nilson<sup>28)</sup> führte bei seinen Bestimmungen des Atomgewichts von Beryllium und Thorium diese Erscheinungen auf die hygroskopischen Eigenschaften des Materials zurück. Brauner<sup>29)</sup> schloss diese Fehlerquelle durch einen besonders construirten Excicator aus. Von besonderem Interesse sind die letzten auf das Wägen von

<sup>28)</sup> Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2528 (1882).

<sup>29)</sup> Journ. chem. Soc. **81**, 1243 (1902).



Cer oxyd bezüglichen Mittheilungen Brauner's<sup>30)</sup>. Im Anschlusse an diese Mittheilung und besonders an die schönen Arbeiten von Richards<sup>31)</sup> über Occlusion von Gasen muss man den Fehler auf die mannigfach variirte Adsorption von Luft oder Gas zurückführen; denn man kann in der That Resultate, wie die in der soeben angeführten Tabelle vorliegenden nicht anders deuten. Die Adsorption von Feuchtigkeit war bei diesen Versuchen ausgeschlossen, es müssen sich also, wozu besonders bei den Dauerversuchen im Rössler-Ofen Gelegenheit war, Flammengase in variabler, uncontrolirbarer Menge auf der Substanz condensirt haben. Der Grund für dieses Condensationsvermögen ist in der ausserordentlich feinen Vertheilung des Materials zu suchen, dem eine enorm grosse Oberflächenentwicklung entspricht. Hiermit steht der interessante Umstand vollkommen in Uebereinstimmung, dass geglühtes Thoriumoxyd nach Anätzen mit Säuren leicht colloïdale Lösungen liefert<sup>32)</sup>. Zum Constantglühen derartiger Oxyde wird man sich also zweckmässig entweder elektrischer Heizvorrichtungen, bei welchen das Material Gasströmen wenig ausgesetzt ist, zu bedienen haben, oder man wird durch Vergrösserung der Genauigkeit der Gewichtsbestimmung von kleinen Quantitäten Materials und eventuelles Extrapoliren auf die Abkühlungszeit Null jene Fehlerquelle eliminiren, in welcher Richtung durch die in neuester Zeit von Nernst angegebene Construction einer besonders empfindlichen Wage der Weg geebnet ist.

<sup>30)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 218 (1903).

<sup>31)</sup> Amer. chem. Journ. **20**, 701 (1898).

<sup>32)</sup> Cleve, Bull. soc. chim. [2] **21**, 117 (1874).

---