

Über Doppelnitrate und Doppelsulfate der seltenen Erden.

Von

A. KOLB.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit den Herren G. MELZER, A. MERCKLE und C. TEUFEL eine Untersuchung über die Doppelnitrate sowie Doppelsulfate der seltenen Erden und organischer Basen begonnen. Obwohl die Untersuchung noch nicht ihren Abschluß gefunden hat, mögen trotzdem die bisher dargestellten Verbindungen kurz erwähnt werden. Die Veranlassung zu dieser vorläufigen Mitteilung hat eine kürzlich erschienene Arbeit von G. WYROUBOW¹ über die Doppelnitrate der Cererden und Alkalimetalle gegeben. — Die Darstellung der Doppelnitrate erfolgte durch Eindampfen eines wässerigen Gemisches der beiden Komponenten. Der Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindungen sind durchweg sehr beständig und in Wasser sehr leicht löslich. Weit mehr Schwierigkeiten waren bei der Darstellung der Doppelsulfate zu überwinden, da dieselben durch geringfügige Veränderungen der Lösungsbedingungen in ihre Komponenten zerfielen. Eine Ausnahme scheint hier nur das Doppelsulfat mit Phenylhydrazin zu bilden, das leicht erhalten werden konnte und sich als recht beständig erwies.

Thoriumdiäthylaminnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, blieb zunächst als sirupartige Masse beim Eindampfen zurück, die keine Neigung zeigte aus den verschiedensten Lösungsmitteln zu krystallisieren oder nach mehrmonatlichem Aufbewahren über Schwefelsäure zu erstarren. Als aber die Masse mehrere Tage im Eisschrank gekühlt wurde, bildeten sich schöne, wasserhelle Krystalle, die mit einem eiskalten Gemisch von Äther und Alkohol gewaschen

¹ *Bull. Soc. franç. Minéral.* **30**, 299—323; *Chem. Centrbl.* 1908 I, 709.

wurden. Aus diesen Waschlaugen schieden sich nach einigen Monaten grofse, rhombische Krystalle aus. Die Verbindung ist sehr leicht schmelzbar, sehr hyproskopisch sowie leicht löslich in Wasser und Alkohol von gewöhnlicher Temperatur. Zur Analyse wurde Thorerde mit Ammoniak gefällt und Diäthylamin in ein gemessenes Volum $\frac{1}{10}$ -norm. Säure abdestilliert.

0.1270 g S. gaben 0.0412 ThO_2 .

0.1213 g S. „ 0.0085 H_2O .

0.1435 g S. verbrauchten 3.54 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Säure.

Gef.: 28.51 Th; 18.02 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$; 7.00 H_2O .

Ber.: 28.18 Th; 17.72 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$; 8.73 H_2O .

Wahrscheinlich hatte die Substanz beim Verweilen über Schwefelsäure etwas Wasser verloren.

Thoriumpyridinnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$. In die wässrige Lösung von 5 Mol. Pyridinnitrat wurde 1 Mol. Thornitrat eingetragen und das Gemisch eingedampft bis der Rückstand beim Erkalten erstarrte. Das Produkt ist zunächst mit wenig absolutem Alkohol verrieben und nach dem Absaugen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert worden. Meist bleiben beim Lösen in Alkohol mehr oder minder grofse Mengen von basischem Thornitrat zurück. Farblose, spiefsige Blätter, die in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich sind und beim Erhitzen erst schmelzen, dann leicht verpuffen. Smp. 135° .

I. 0.2947 g S. gaben 0.0748 $\text{ThO}_2 = 25.38\%$.

II. 0.2462 g S. „ 0.0619 $\text{ThO}_2 = 25.14\%$.

III. 0.2556 g S. „ 0.0640 $\text{ThO}_2 = 25.04\%$.

IV. 0.3266 g S. „ 0.0822 $\text{ThO}_2 = 25.16\%$.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die mit Alkali versetzte Lösung bis zur völligen Entfernung des Pyridins erhitzt und hierauf reduziert. 0.4995 g S. verbrauchten 38.15 $\frac{1}{10}$ -norm. Säure. Ferner betrug der Gewichtsverlust bei 100° nach 4 Stunden 2.3%, indessen verflüchtigte sich hierbei auch Pyridin.

Gef.: 25.18 ThO_2 ; 41.25 N_2O_5 .

Ber.: 25.21 ThO_2 ; 41.19 N_2O_5 .

Thoriumchinolinnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3$, dessen Darstellung analog dem Pyridinderivat erfolgte, ist in seinen Eigenschaften diesem Salz sehr ähnlich. Es krystallisiert aus Alkohol in

meist gelb gefärbten oder nach Behandlung mit Tierkohle in farblosen Spießen. Smp. 135°.

- I. 0.3086 g S. gaben 0.0648 ThO₂ = 20.97 % ThO₂.
- II. 0.3737 g S. „ 0.0775 ThO₂ = 20.73 % ThO₂.
- III. 0.2960 g S. „ 0.0600 ThO₂ = 20.27 % ThO₂.
- IV. 0.4926 g S. verbr. 31.52 $\frac{1}{10}$ -norm. H₂SO₄ = 34.56 % N₂O₅.
- V. 0.4369 g S. „ 28.51 $\frac{1}{10}$ -norm. H₂SO₄ = 35.24 % N₂O₅.
- VI. 0.4369 g S. gaben 0.0003 H₂O = 0.07 % H₂O.

Ber.: 21.18 % ThO₂; 34.6 N₂O₅.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigte das Antipyrin, da es sich selbst in salpetersaurer Lösung als freie Base mit Thornitrat vereinigte. Die Zusammensetzung der Verbindung ist je nach der Darstellung verschieden. Trägt man 5.0 Thornitrat in eine Lösung von 7.2 Antipyrin in 20 ccm $\frac{2}{1}$ -norm. Salpetersäure ein, was dem Verhältnis 1:4 Mol. entspricht, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Die Mutterlauge gibt auf Zusatz von Alkohol und Äther einen reichlichen, weißen, voluminösen Niederschlag, der nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure mit einem Gemisch von trockenem Alkohol und Äther verrieben wurde. Nach dem Absaugen und Trocknen stellt er ein weißes Pulver dar, das bei 115° weich wird, bei 140° sich bräunt und zwischen 145—150° sich zersetzt. Smp. des Antipyrins 113°. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle und das Fällungsprodukt hatten die gleiche Zusammensetzung. Das Thor wurde teils durch direktes Glühen, teils durch Fällung mit Ammoniak; die Salpetersäure in Form von Nitronnitrat¹ ermittelt.

Die KIPPENBERGERSche Antipyrinbestimmung² auf titrimetrischem Wege ergab keine übereinstimmende Werte. Die für NO₃ erhaltenen Zahlen waren nun weit geringer als erwartet werden konnte und ließen sich nur mit dem gefundenen Thoroxyd in Einklang bringen. Die Verbindung muß demnach als ein Additionsprodukt des Thornitrats und Antipyrins angesehen werden.

- 0.0917 g S. gaben 0.025 g ThO₂ = 23.95 % Th.
- 0.2196 g S. „ 0.3216 g Nitronnitrat = 24.58 % NO₃.
- 0.2206 g S. „ 0.3240 g „ = 24.67 % NO₃.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 861—866.

² Zeitschr. analyt. Chem. 35, 659.

Die Formel $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ verlangt: 27.13% Th und 28.95% NO_3 . die Formel $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ verlangt: 22.25% Th und 23.73 NO_3 . Da nun die gefundenen Werte zwischen den nach diesen Formeln berechneten liegen, so ergibt sich für die beschriebene Verbindung die Zusammensetzung: $2\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, welche 24.45% Th und 26.08% NO_3 verlangt. Diese Zahlen können zwar ebensogut einem Gemenge der beiden Verbindungen entsprechen, aber da der folgende Versuch ohne Salpetersäure zur gleichen Verbindung nur mit Krystallwasser führte, darf wohl angenommen werden, daß ein einheitliches Salz vorliegt. Löst man 4 g Thornitrat und 6 g Antipyrin in gerade der nötigen Menge Wasser auf und dampft ein, so tritt eine Trübung ein, die bei weiterer Konzentration wieder verschwindet. Der dickflüssige Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Alkohol und Äther versetzt und das abgeschiedene Salz wie vorher gereinigt und analysiert.

0.2310 g S. gaben 0.0592 g $\text{ThO}_2 = 22.51\%$ Th.

0.1700 g S. „ 0.0431 g $\text{ThO}_2 = 22.23\%$ Th.

0.2556 g S. „ 0.0092 g $\text{H}_2\text{O} = 3.60\%$ H_2O .

Ber.: für $2 \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 23.55\%$ Th und 3.65% H_2O .

Nun wurde die doppelte Menge Antipyrin mit Thornitrat zusammengebracht, d. h. 2 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und 6 g $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, was einem Verhältnis von 1:8 Mol. entspricht. Nachdem das feste Nitrat sich in der Antipyrinlösung aufgelöst hatte, schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der sich auch auf Zusatz von Wasser nicht mehr löste und erst bei stärkerer Konzentration verschwand, obwohl die Flüssigkeit sauer reagierte. Die weitere Behandlung erfolgte wie zuvor. Die Verbindung enthielt 19.66% Th, denn 0.1855 S. lieferten 0.0415 ThO_2 , was auf die Formel: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, hindeutet, die 18.85% Th verlangt. Schließlicb wurde auch noch in 6 g geschmolzenes Antipyrin 2 g festes Thornitrat eingetragen und die erkaltete Schmelze mit Alkohol und Äther gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt enthält 18.25% Th und entspricht demnach etwas besser der Zusammensetzung: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Herr MELZER hat noch ganz kürzlich aus Thornitrat und Hexamethylentetramin in salpetersaurer Lösung einen Körper erhalten, der entweder aus der stark salpetersauren Flüssigkeit direkt in kleinen, weißen Kryställchen oder durch Zusatz von Alkohol in dieser Form ausfiel. Aus Mangel einer vollständigen Analyse ist

noch kein Anhaltspunkt über dessen Zusammensetzung vorhanden doch scheint derselbe der Antipyrinverbindung sehr ähnlich zu sein. Der Körper verpufft ohne zu schmelzen

Mit Benzidin- und Phenylhydrazinnitrat konnten keine Verbindungen erhalten werden.

Ceropyridinnitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In die Lösung von 1 g Pyridin, 5 ccm konz. Salpetersäure und 1 ccm Wasser wurde 1 g Ceronitrat eingetragen. Nach dem Eindampfen auf das halbe Volum schied sich das Salz durch Zusatz von Alkohol und unter Kühlung mit Eiswasser ab. Farblose, grofse, zu Tafeln vereinigte, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Smp. 82.5° .

Ber.: 13.28% Ce; 47.04% NO_3 ; 1.7% H_2O .

Gef.: 13.33% Ce; 47.48% NO_3 ; 2.19% H_2O .

Das l. c. von WYROUBOW erwähnte Salz hat dagegen die Zusammensetzung $3\text{CeON}_2\text{O}_5 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{ON}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Cerochinolinnitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde auf analoge Weise in Form von prismatischen, meist zu blumenblattähnlichen Gebilden aneinandergelagerten oder in grofsen, dem Gips ähnlichen Krystallen erhalten. Smp. 165° .

Ber.: 15.23% Ce; 40.41% NO_3 ; 1.95% H_2O .

Gef.: 15.06% Ce; 40.70% NO_3 ; 2.22% H_2O .

Ceropiperidinnitrat krystallisierte aus der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit in glänzenden, rhombischen Krystallen aus.

Lanthanpyridinnitrat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wohl ausgebildete, monokline, farblose Krystalle, zuweilen zu Tafeln vereinigt. Smp. 91.5° .

Ber.: 13.18% La; 47.10% NO_3 ; 1.7% H_2O .

Gef.: 13.40% La; 47.27% NO_3 ; 2.53% H_2O .

Lanthanchinolinnitrat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gleicht dem Pyridinsalz völlig. Smp. 153° .

Ber.: 15.11% La; 40.47% NO_3 ; 1.94% H_2O .

Gef.: 15.20% La; 40.44% NO_3 ; 2.0% H_2O .

Thoriumpyridinsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das Gemisch der Lösungen von 1 Mol. Thorsulfat und 2 Mol. Pyridinsulfat gab selbst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure keine

Ausscheidungen, und als der beim Eindampfen verbleibende Rückstand mit einigen Tropfen Wasser angerührt wurde, bildeten sich weisse Kryställchen, die unter dem Mikroskop leicht als Thorsulfat erkannt werden konnten. Auch bei Wiederholung des Versuches mit 3 Mol. Pyridinsulfat ist kein besserer Erfolg erreicht worden.

Wenn festes, fein zerriebenes Thorsulfat in die warme, aus 2-norm. Schwefelsäure und Pyridin bereitete Lösung von Pyridinsulfat eingetragen und das Gemisch so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt wird, bis sämtliches Thorsulfat gelöst ist, so scheiden sich Krystallkrusten ab, in denen gröfsere Kryställchen eingebettet liegen. Die ausgesuchten Kryställchen erwiesen sich als Thorsulfat, während die Krystallkrusten aus dem gesuchten Doppelsalz bestanden. Auf diesem Wege ist indessen die reine Verbindung nicht zu gewinnen, aber nachdem überhaupt die Existenz derselben hierdurch festgestellt war, suchten wir sie durch Fällung mit Alkohol zu erhalten. Nach verschiedenen Versuchen von wechselndem Resultate hat sich das folgende Verfahren am besten bewährt: In eine Lösung von 3 Mol. Pyridinsulfat wurde 1 Mol. fein zerriebenes Thorsulfat eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade am Kühler einige Stunden erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten war. Das zuvor schwere, am Boden sitzende Thorsulfat wird flockig und voluminös, ehe es sich löst. Die filtrierte Flüssigkeit wurde dann so weit konzentriert, dafs sie beim Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte. Letzterer wurde behufs Entfernung des überschüssigen Pyridinsulfats wiederholt mit 96%igem Alkohol zerrieben. Das reine Salz bildet ein zartes, weisses, aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestehendes Pulver, das sich sehr rasch und leicht in Wasser löst. Die wässerige Lösung zeigt das typische Verhalten einer Thorsulfatlösung, denn die beim Erwärmen trüb werdende Lösung klärt sich beim Abkühlen wieder. Die leichte Spaltung dieses Salzes in seine Komponenten durch Wasser läfst sich auch an folgendem Versuch erkennen: Löst man es in einigen Tropfen Wasser, so läfst sich sofort durch Reiben mit einem Glasstabe die Ausscheidung von krystallinischem Thorsulfat erreichen. Pyridinsulfatlösung verhindert zwar diese Zersetzung, beeinträchtigt aber auch die Krystallisation des Salzes, weshalb ein Umkrystallisieren unmöglich war. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde die angewärmte Lösung mit wenig Ammoniak zunächst übersättigt und dann mit Bariumchlorid versetzt. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und das Bariumsulfat abfiltriert. Die Bestimmung des

Pyridins wurde sowohl durch Titration in Gegenwart von Ferri-chlorid, als auch in Form des Platinats versucht, aber die erzielten Resultate waren völlig unbrauchbar.

0.31068 g S. gaben 0.2875 g $\text{BaSO}_4 = 38.08\%$ SO_4 .

0.31068 g S. „ 0.2873 g $\text{BaSO}_4 = 38.05\%$ SO_4 .

Ber.: 38.27% SO_4 .

0.31068 g S. gaben 0.1084 g $\text{ThO}_2 = 30.66\%$ Th.

0.31068 g S. „ 0.1083 g $\text{ThO}_2 = 30.64\%$ Th.

Ber.: 30.89% Th.

0.5038 g S. gaben 0.0495 g $\text{H}_2\text{O} = 9.82\%$ H_2O .

0.5032 g S. „ 0.0511 g $\text{H}_2\text{O} = 10.15\%$ H_2O .

Ber.: 9.56% H_2O .

Das oben erwähnte, direkt aus wässeriger Lösung in Krusten krystallisierte Salz scheint nach seinem Th- und SO_4 -Gehalt 5 Mol. H_2O zu enthalten.

Thoriumchinolinsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung dieses Salzes verursachte noch mehr Schwierigkeiten als das Pyridinsalz. Es mögen die zahlreich unternommenen Versuche hier unerwähnt bleiben, da wir schliesslich auf das gleiche Verfahren, wie bei dem Pyridinsalz, zurückgreifen mußten. Die Verbindung gleicht in seinen Eigenschaften und seinem Aussehen völlig dem Pyridinsalz. Für die Wasserbestimmung mußte 20 bis 30 Stunden im Toluolbade zur Erreichung der Gewichtskonstanz erhitzt werden.

0.3356 g S. gaben 0.1037 g $\text{ThO}_2 = 27.16\%$ Th.

Ber.: 27.27% Th.

0.3033 g S. gaben 0.2476 g $\text{BaSO}_4 = 33.58\%$ SO_4 .

0.3100 g S. „ 0.2514 g $\text{BaSO}_4 = 33.43\%$ SO_4 .

Ber.: 33.781% SO_4 .

0.5108 g S. gaben 0.0405 g $\text{H}_2\text{O} = 7.93\%$ H_2O .

Ber.: 8.44% H_2O .

Thoriumdiäthylaminsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_{5/2}\text{NH}]_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Entsprechend dem Verhältnis von 1 Mol. Thorsulfat zu 2 Mol. Diäthylaminsulfat wurden 5 g käufliches, 2 Mol. H_2O enthaltendes Thorsulfat mit einem Gemenge von 10 g einer 33%igen

Diäthylaminlösung und 14 ccm 2-norm. Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Eindampfen erfolgte keine Krystallisation, auch nicht auf Zusatz von Alkohol. Es wurde nun wieder verdampft und der dickflüssige Rückstand mit ganz wenig Wasser aufgenommen. Im Exsiccator hatte sich jetzt nach einigen Tagen eine weißse Krystallmasse ausgeschieden, die mit Alkohol verrieben und auf dem Saugfilter gesammelt wurde. Das Salz löst sich leicht in Wasser.

0.1164 g S. gaben 0.0414 g $\text{ThO}_2 = 31.26\%$ Th.

0.12 g S. „ 0.0426 g $\text{ThO}_2 = 31.20\%$ Th.

Ber.: 31.37% Th.

0.1164 g S. gaben 0.1104 g $\text{BaSO}_4 = 39.02\%$ SO_4 .

0.12 g S. „ 0.1139 g $\text{BaSO}_4 = 39.05\%$ SO_4 .

Ber.: 38.89% SO_4 .

0.1424 g S. gaben 0.0143 $\text{H}_2\text{O} = 10.04\%$ H_2O .

Ber.: 9.72% H_2O .

0.2 g S. verbrauchen im Destillate 5.25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{HCl} = 19.2\%$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

0.2244 g S. verbrauchen im Destillate 6.149 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{HCl} = 20.03\%$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

Ber.: 19.73% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

Thoriumäthylaminsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5 g Thorsulfat wurden mit 4.2 g Äthylaminsulfat in Wasser gelöst. Aus der konzentrierten Lösung fiel nichts aus, als aber Alkohol bis zur Trübung zugesetzt worden war, krystallisierten innerhalb kurzer Zeit seideglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln aus, die wiederholt mit Alkohol gewaschen wurden.

0.1333 g S. gaben 0.0517 g $\text{ThO}_2 = 34.08\%$ Th.

0.1678 g S. „ 0.0650 g $\text{ThO}_2 = 34.05\%$ Th.

Ber.: 33.94% Th.

0.1333 g S. gaben 0.1376 g $\text{BaSO}_4 = 42.47\%$ SO_4 .

0.1678 g S. „ 0.1734 g $\text{BaSO}_4 = 42.51\%$ SO_4 .

Ber.: 42.07% SO_4 .

0.2397 g S. gaben 0.0244 g $\text{H}_2\text{O} = 10.2\%$ H_2O .

Ber.: 10.52% H_2O .

0.162 g S. verbrauchen im Destillate 4.72 $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 13.13% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

Ber.: 13.16% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

Thoriumphenylhydrazinsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Dieses Doppelsalz scheint von den bisher untersuchten das stabilste zu sein. Es entsteht beim Erwärmen von 5 g Thorsulfat mit einer Lösung von 5 g Phenylhydrazin in 25 ccm 2-norm. Schwefelsäure und etwas Wasser. Man kann nun durch Eindampfen der Lösung die krystallinische Abscheidung des Salzes bewirken, aber die meist zu Drusen vereinigten Krystalle sind anfangs rot, später dunkler; deshalb ist es empfehlenswerter, die etwas eingedampfte Lösung zunächst mit Tierkohle zu kochen, dann zu filtrieren und nach völligem Erkalten mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols zu versetzen. Unter diesen Bedingungen erhält man ein nur schwach gelbstichiges, klein krystallisiertes Salz, das sehr beständig und in Wasser leicht löslich ist. Es läßt sich unter Umständen zwei-, auch dreimal auf die geschilderte Art umkrystallisieren. Mit besonderer Vorsicht und unter Vermeidung allzu langen und hohen Erhitzens läßt es sich auch aus Wasser krystallisieren, wobei es in Krystallkrusten erhalten wird, die stets, wenn auch nur blafsrot, gefärbt sind. Aus der Mutterlauge schied sich beim Eindampfen Thorsulfat ab, das beim Erkalten und nach völligem Verjagen des Alkohols aber wieder in Lösung ging. Es scheint danach, als ob der Alkohol in der warmen Flüssigkeit eine Spaltung hervorruft. Die gleiche Erscheinung habe ich später auch an den anderen Phenylhydrazindoppelsulfaten beobachtet. Wenn nämlich die wässerigen Lösungen derselben noch etwas warm sind, dann fällt nach Zusatz des Alkohols meist nur das anorganische Sulfat allein aus. Auch die Gegenwart von viel freier Schwefelsäure wirkt sehr ungünstig.

0.0968 g S. gaben 0.0242 g ThO_2 und 0.0873 g BaSO_4 .

0.1320 g S. „ 0.0331 g ThO_2 „ 0.1192 g BaSO_4 .

Gef.: 21.98 und 22.04 % Th. Ber.: 22.08 % Th.

„ 37.10 „ 37.15 % SO_4 . „ 36.49 % SO_4 .

Das Phenylhydrazinsalz gleicht demnach in seiner Zusammensetzung dem von ROSENHEIM¹ und seinen Mitarbeitern beschriebenen Kaliumthorsulfat, während die vorausgehenden Doppelsulfate mit

¹ Z. anorg. Chem. 35, 424.

dem einen der von denselben Autoren erwähnten Natrium- und Ammoniumthorsulfate übereinstimmen.

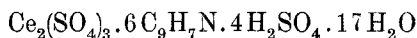
Mit Anilin-, Antipyrin- und α -Naphthylaminsulfat waren unter gleichen Bedingungen keine Doppelsalze erhältlich.

Ceropyridinsulfat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3(C_5H_5N)_2H_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Cerosulfat wurde mit einem reichlichen Überschufs von Pyridinsulfat versetzt und die Lösung mit Pyridin nahezu neutralisiert. Aus der konzentrierten Flüssigkeit krystallisierten nach Zusatz von Alkohol kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln aus.

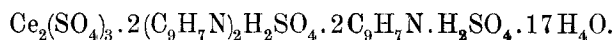
Gef.: 20.24 % Ce; 41.4 % SO_4 ; 3.24 % H_2O .

Ber.: 20.16 % Ce; 41.42 % SO_4 ; 3.88 % H_2O .

Cerochinolinsulfat wurde analog dem Pyridinsalz erhalten. Seine Zusammensetzung weicht indessen wesentlich von der des Pyridinsalzes ab, denn nach der Analyse ergibt sich die Formel:



oder:



Wegen dieses weitgehenden Unterschiedes soll die Zusammensetzung vorerst noch nicht als sicher angesehen werden.

Cerohydrazinsulfat. 2 g Hydrazinsulfat wurden in 60 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Cerosulfatlösung, die 1 g Cerosulfat enthielten, gemischt. Nach einiger Zeit hatten sich glänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle abgeschieden, die sowohl die Cerals auch die Hydrazinreaktion gaben.

Cerohydroxylaminsulfat wurde aus einer wässrigen Lösung von gleichen Mengen Cerosulfat und Hydroxylaminsulfat, die langsam eingengt war, mit Alkohol in Form von mikroskopisch kleinen, zu Warzen vereinigten Blättchen gefällt.

Lanthanpyridinsulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 3(C_5H_5N)_2H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, krystallisierte aus einer möglichst neutralen und konzentrierten Lösung von Lanthansulfat, die überschüssiges Pyridinsulfat enthielt, nach Zusatz von Alkohol in Form glasglänzender, dünner Säulen aus.

Gef.: 20.42 % La; 42.98 % SO_4 ; 3.8 % H_2O .

Ber.: 20.01 % La; 41.51 % SO_4 ; 3.89 % H_2O .

Lanthanchinolinsulfat wurde analog dem Pyridinsalz in Form von Säulchen erhalten.

Lanthanhydrazinsulfat krystallisierte aus der wässerigen Lösung in Form von zu Krusten vereinigten, in Wasser schwer löslichen Blättchen.

Zurzeit werden noch die Nitrates und Sulfate von Erbium, Yttrium und Samarium in gleicher Richtung untersucht. Die Nitrates der drei genannten Metalle gaben mit Antipyrin ebenfalls Additionsprodukte, die aus Alkohol hervorragend schön krystallisierten.

Darmstadt, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. September 1908.
