

309. W. Muthmann:
Ueber die Werthigkeit der Ceritmetalle.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

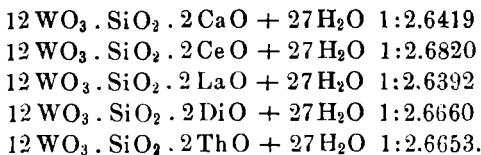
Bis jetzt liegen nur wenig experimentelle Beweise für die Dreiwerthigkeit der sogenannten seltenen Erdmetalle vor. Es ist noch nicht gelungen, die Dampfdichte irgend einer ihrer Verbindungen zu messen; die Chloride, welche sich meist zu diesem Zwecke eignen, sind so schwer verdampfbar, dass mit den bis jetzt erfundenen Apparaten sich eine genügend schnelle Verflüchtigung nicht wird erreichen lassen; überhaupt sind von den Metallen der Cerit- und Gadolinit-Gruppe flüchtige Verbindungen nicht bekannt. Als einziger Beweis für die Formeln Ce_2O_3 , La_2O_3 u. s. w. sind anzusehen die Bestimmungen der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, welche bekanntlich von Hillebrand in Bunsen's Laboratorium ausgeführt wurden¹⁾; diese Bestimmungen führten für alle drei Metalle auf ein Atomgewicht von etwa 140.

Für die meisten Chemiker dürften diese Thatsachen vollkommen genügen, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der jetzt fast allgemein angenommenen Atomgewichte auszuschliessen. Nur von französischer Seite werden von Zeit zu Zeit Bedenken gegen die Dreiwerthigkeit der in Rede stehenden Metalle geäussert, und zwar meist auf Grund krystallographischer Untersuchungen.

Derartige Argumente sind in letzter Zeit besonders von Wyrouboff²⁾ in's Feld geführt worden. In einer mühsamen und dankenswerthen Arbeit hat dieser Forscher die Silicowolframate einer Reihe von Metallen dargestellt und goniometrisch sowie optisch genau untersucht. Unter Anderem fand er ein Calciumsalz von der Formel $12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2CaO + 27H_2O$, das rhomboëdrisch krystallisiert. Löst man die Oxyde oder Carbonate von Cer, Lanthan und Didym in Kieselwolframsäure auf und lässt bei Temperaturen über 30^0 verdampfen, so entstehen ebenfalls rhomboëdrische Krystalle, deren Analyse eine dem Calciumsalze analoge Formel ergab, unter der Voraussetzung, dass für das Atomgewicht der Metalle die Zahl 93 in Anrechnung gebracht, dieselben also als zweiwerthig betrachtet wurden. Auch das Thorium lieferte ein analoges Salz, und Wyrouboff theilt die Resultate seiner Messungen mit:

¹⁾ Pogg. Ann. 158, 171; Vilson, diese Berichte 8, 655; 9, 1046; Rammelsberg, ebenda 9, 1580.

²⁾ Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie 19, No. 7, 67.



Da diese Salze auch in ihrem Habitus schöne Uebereinstimmung zeigen, nämlich überall nur die Basis $\{0001\}$ und das Rhomboëder $\{10\bar{1}1\}$ beobachtet wird, so hält sie Wyrouboff für isomorph und zieht daraus den Schluss, dass die Cer-Metalle und das Thorium zweiwerthig sind.

Bezüglich der Cer-Metalle hätte Wyrouboff nicht die so überaus complicirten Silicowolframate zu vergleichen brauchen; schon früher haben Cossa und Sella darauf hingewiesen, dass die normalen Molybdate und Wolframate der Cer-Metalle isomorph sind mit den entsprechenden Calcium-, Strontium-, Baryum- und Blei-Verbindungen, ja, Cossa hat sogar Mischkrystalle von Didymmolybdat und Calcium- bzw. Blei-Molybdat hergestellt¹⁾. Cossa schreibt deshalb auch CeMoO_4 und nicht $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Es kann nicht auffallen, dass ein Krystallograph solche Vermuthungen aufstellt, denn er hat naturgemäss das Bestreben, die Resultate seiner Untersuchungen auch theoretisch zu verwerthen. Die Hypothese, isomorphe Verbindungen müssten analoge Zusammensetzung haben, wird von manchen Mineralogen als so sicher angesehen, dass Retgers sogar so weit geht, aus der Nichtisomorphie von Telluraten mit Sulfaten zu schliessen, das Tellur gehöre garnicht in die Schwefelgruppe. Dieser Schluss ist natürlich gänzlich hinfällig; denn es liegen genug Beispiele vor für die Nichtisomorphie von Verbindungen, die ganz analog zusammengesetzt sind. Ich glaube, dass auch die Folgerungen von Cossa und Wyrouboff geradezu als falsch bezeichnet werden müssen, denn wir haben hier sehr complicirte Säuren oder Metallsäuren, und in diesen Fällen kann man aus Isomorphieverhältnissen überhaupt keine Schlüsse auf die Werthigkeit ziehen, weil gerade da eine isomorphe Vertretung von zwei dreiwerthigen durch drei zweiwerthige Atome sehr leicht möglich ist.

Vor 6 Jahren publicirte Wyrouboff²⁾ eine Untersuchung über metawolframsaure Salze, die ergab, dass das Natriumsalz $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{15} + 10\text{H}_2\text{O}$ isomorph ist mit der entsprechenden Mangan- und Cadmium-Verbindung; die Thatsache ist sicher, denn es wurden Mischkrystalle vom Mangan- und Natrium-Salz in allen Verhältnissen dargestellt.

¹⁾ Vergl. darüber die Ausführungen von Arzruni in Graham-Otto's Lehrb. d. Chemie I, 3, S. 96 u. 103.

²⁾ Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie 15, 63.

Damals zog Wyrouboff einen ganz andern Schluss aus seinen Messungen: »l'isomorphisme est un phénomène d'ordre purement physique et peut se rencontrer dans des corps, dont la composition est absolument différente«; es ging doch nicht gut an, Natrium für zwei- oder Mangan für einwerthig zu erklären. Bei den complicirten Silicowolframaten, bei welchen das grosse Säuremolekül naturgemäss die Krystallform viel mehr beeinflusst als das Metallatom, wird nun das Atomgewicht mit Hülfe der Isomorphie bestimmt. Darin liegt sicherlich ein Widerspruch. Bei den normalen Molybdaten und Wolframaten kann man sehr wohl das Vorhandensein grösserer Moleküle annehmen, in denen eine isomorphe Ersetzung von 3 Ca durch 2 Ce möglich ist; zeigen ja Molybdänsäure und Wolframsäure ohnehin grosse Neigung zur Bildung complicirter Säuren. Uebrigens erklärt Wyrouboff in der Abhandlung über Silicowolframate auch das Lithium für zweiwerthig, weil ein mit 24 Mol. Wasser krystallisirendes Lithiumsalz mit einem Calciumsalze analoger Zusammensetzung isomorph ist. Das ist doch entschieden zu weit gegangen! Ich wäre nur neugierig, welche Deutung Wyrouboff nun der Isomorphie von Lithium-, Natrium- und Silber-Dithionat geben würde. Wir hätten schliesslich nur noch zweiwerthige Metalle.

Der Schluss, den man aus jenen Untersuchungen ziehen muss, ist ein ganz anderer: Ist das Säuremolekül ein sehr grosses, so bestimmt dieses allein die Krystallform des Salzes, und man kann auf die Werthigkeit des Metalles in letzterem aus Isomorphieverhältnissen nicht schliessen.

Die übrigen Argumente, welche Wyrouboff für seine Ansicht anführt, sind ebenfalls leicht zu widerlegen. Das Gesetz von Dulong und Petit soll »keinerlei theoretische Bedeutung« haben. An die schönen Arbeiten von H. F. Weber hat er sicher nicht gedacht, als er diese Behauptung aufstellte.

»Sehr sonderbare Sesquioxyde in der That« — schreibt Wyrouboff dann weiter — »sind diese Körper, die sich nach heftigem Glühen in den schwächsten Säuren unter enormer Wärmeentwickelung lösen, sich in Berührung mit Wasser hydratisiren und das Ammoniak aus seinen Verbindungen austreiben, welche, selbst geglüht, begierig Kohlensäure anziehen unter Bildung von gesättigten unlöslichen Carbonaten, die mit Oxalsäure und Weinsäure unlösliche Salze und mit Schiwefelsäure schwer lösliche neutrale Salze und gut krystallisirbare Bisulfate, mit Salz- und Fluss-Säure nicht flüchtige Verbindungen geben.«

Da solche Angaben leicht in die Literatur übergehen, so möchten wir dieselben hier ganz kurz besprechen. Beim Cer kann zunächst einmal vom Sesquioxyd überhaupt nicht die Rede sein, denn dasselbe ist sicher noch von Niemand erhalten worden. Aus dem Hydroxyd

wird man es kaum darstellen können, denn dasselbe zieht so begierig Sauerstoff aus der Luft an, dass es sich schwer filtriren lässt, ohne völlig oxydirt zu werden. Eine Cerochloridlösung wirkt nicht auf Jodwasserstoff ein; fällt man eine solche aber mit Ammoniak, und löst den Niederschlag in Salzsäure auf, so scheidet die Lösung viel Jod aus Jodkalium ab, wenn nur einen Moment die Luft hinzukommt. Wir haben wiederholt versucht, durch Glühen von Cerocarbonat oder Oxalat im Wasserstoffstrome das Sesquioxyd zu erhalten — immer vergebens; regelmässig resultirte Cerdioxyd, das durch Wasserstoff nicht reducirt wird. Offenbar wirkt in diesen Fällen das Kohlen-dioxyd oxydirend.

Auf das Lanthanoxyd passen die Angaben Wyrouboff's am besten. Man erhält La_2O_3 leicht durch starkes Glühen von Carbonat als schneeweisses (nicht lachsfarbenes, wie man noch in einzelnen Büchern liest) Pulver. Dasselbe hydratisirt sich mit siedendem — nicht mit kaltem — Wasser; das Hydroxyd ist etwas löslich, die Reaction sehr stark alkalisch. Ammoniak wird schon in der Kälte aus seinen Salzen ausgetrieben; die Lösung zieht Kohlensäure an. Dass aber das geglühte Lanthanoxyd Kohlensäure anziehen soll, ist wieder unrichtig; auch Kalk thut das bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wir haben stundenlang Kohlendioxyd über geglühtes Lanthanoxyd geleitet, ohne dass eine Spur aufgenommen worden wäre.

Praseodymsesquioxyd hydratisirt sich nur langsam bei fortgesetztem Kochen mit Wasser; die schwach alkalische Reaction der Lösung zeigte, dass das Hydroxyd nur wenig löslich ist. Auf Neodynsesquioxyd endlich wirkt Wasser nach unseren Versuchen kaum merklich ein.

Richtig ist ja, dass das Lanthanoxyd sich dem Kalk in mancher Hinsicht ähnlich verhält. Aber muss deshalb das Lanthan zweierthig sein? Es ist nicht einzusehen, warum ein dreierthiges Metall nicht auch ein sehr stark basisches Oxyd soll bilden können.

Was die Löslichkeit der Sulfate anbetrifft, so haben wir in einer ausführlichen Arbeit vor Kurzem darüber berichtet. Cerosulfatanhydrid löst sich in kaltem Wasser viel reichlicher, als selbst Magnesiumsulfat, ein von den Sulfaten der Metalle der Calciumgruppe sehr abweichendes Verhalten.

Die ganzen Argumentationen Wyrouboff's werden übrigens hinfällig durch eine Beobachtung von G. Bodmann¹⁾, dass Neodyniumnitrat und Wismuthnitrat Mischkristalle liefern. Da hätten wir dann eine Isomorphie, welche für die Trivalenz der Cer-Metalle sprechen würde, also das Gegentheil von dem beweist, was Wyrouboff auf ähnliche Weise fand. So wichtig und interessant des letzteren Ar-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1237.

beiten auch sind — seine Untersuchungen über Polymorphismus und Pseudosymmetrie gehören ja zum Besten, was in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Krystallographie publicirt worden ist —, so sind doch seine Schlüsse in Bezug auf die Atomgewichte sicher nicht haltbar.

Wir haben nun versucht, die Frage auf anderem Wege zu entscheiden, und zwar mit Hülfe der physikalisch-chemischen Methoden, welche von Ostwald und seinen Schülern ausgearbeitet worden sind.

Bekanntlich hat dieser Forscher in Gemeinschaft mit Walden und Bredig gefunden, dass Neutralsalze ein um so grösseres Gefälle der äquivalenten Leitfähigkeit bei steigender Concentration zeigen, je höher die Basicität der Säure und die Werthigkeit des Kations ist, und zwar gilt, wenigstens angenähert, die folgende Formel:

$$C \cdot n_1 \cdot n_2 = \mu_{32} - \mu_{1024},$$

wo C eine Constante ist, die zwischen 9 und 11 schwankt. Mein Assistent, Hr. Dr. Baur, hat nun für einige reine Lanthansalze die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt; es wurde zu den Versuchen gerade das Lanthan gewählt, weil es das am stärksten elektropositive der vier Metalle ist, und daher eine Hydrolyse seiner Salze nicht zu befürchten war. Dieselben reagirten auch völlig neutral.

Es ergab sich dabei Folgendes:

Lanthannitrat, $\frac{1}{3}\text{La}(\text{NO}_3)_3$ t = 25°.

v	μ_1	μ_2	Mittel
32	98.68	98.43	98.56
64	105.1	105.7	105.4
128	112.8	112.8	112.8
256	118.3	117.9	118.1
512	123.9	124.2	124.1
1024	126.5	—	126.5

Es ist also hier $\mu_{32} - \mu_{1024} = 28$.

Lanthanchlorid, $\frac{1}{3}\text{LaCl}_3$ t = 25°.

v	μ_1	μ_2	Mittel
32	98.77	99.33	99.05
64	105.6	104.9	105.3
128	112.0	111.8	111.9
256	117.7	117.0	117.4
512	122.2	122.0	122.1
1024	125.1	124.4	124.8

$$\mu_{32} - \mu_{1024} = 26.$$

Es wurden zur Herstellung der Lösungen ganz rein-weisse Salze verwendet. Die Versuchsreihen I und II beziehen sich auf Beobachtungen, die in verschiedenen Widerstandsgefässen gemacht wurden, um den durch Bestimmung von K etwa entstehenden Fehler möglichst

zu eliminiren. Natürlich sind die angeführten Zahlen die äquivalenten, nicht die molekularen Leitfähigkeiten.

Die obigen, mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuche beweisen nun mit grosser Sicherheit die Dreiwerthigkeit des Lanthans. Es ergiebt sich dies am besten aus einer Zusammenstellung derselben mit den entsprechenden Werthen für ein zweiwerthiges Metall; ich wähle dazu die Messungen von Walden an Magnesiumsalzen:

	μ_{32}	μ_{1024}	J
$\frac{1}{2} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	97.8	117.5	19.7
$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$	101.2	119.2	18.0
$\frac{1}{3} \text{La}(\text{NO}_3)_2$	98.6	126.5	27.9
$\frac{1}{3} \text{LaCl}_3$	99.0	124.8	25.8

Beim Baryum und Zink sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Magnesium, und zwar scheint das Gefälle etwas mit der Basicität des Metalloxydes zurückzugehen, sodass sich für Chlorzink ein J von etwa 17 ergiebt.

Um die Untersuchung zu vervollständigen, wurde auch noch das Sulfat untersucht; es wurden allerdings für die Leitfähigkeit selbst sowohl als auch für das Gefälle merkwürdig kleine Werthe gefunden, allein auch hier kann man dieselben als einen Beweis für die Dreiwerthigkeit betrachten.

$\frac{1}{6} \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \quad t = 25^\circ$			
v	μ_1	μ_2	Mittel
32	40.72	40.99	40.86
64	47.91	48.57	48.74
128	54.83	55.06	54.95
256	63.23	63.57	63.40
512	73.04	73.12	73.08
1024	87.67	88.01	87.84

$$\mu_{32} - \mu_{1024} = 47.$$

Der Werth für das Gefälle sollte bei dreiwerthigen Metallen etwa 60, bei zweiwerthigen etwa 40 betragen. Nun wird aber bei Salzen, wo $\mu_1 \cdot \mu_2 = 6$, der Werth 60 in Wirklichkeit niemals erreicht, und die Differenz scheint im Allgemeinen um so kleiner auszufallen, je kleiner die Leitfähigkeit für die in Betracht kommenden Concentrationen überhaupt ist. Die folgende Zusammenstellung wird dies bestätigen:

	μ_{32}	μ_{1024}	J
$\frac{1}{6} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	63.0	119.8	58.6 (Walden)
$\frac{1}{6} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	47.8	100.3	52.5 (Walden)
$\frac{1}{6} \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	40.9	87.8	46.9

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass hier unmöglich zweiwerthige Kationen vorliegen können. Ein Grund für die auffallend kleine Leitfähigkeit beim Lanthansalz ist leicht gefunden: wahrscheinlich

liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Chlor- und Jod-Cadmium, wo, wie Hittorf durch Ueberführung bewiesen hat, in concentrirten Lösungen nicht nur Cadmium- und Halogen-Ionen, sondern Cadmium und CdJ₄ Ionen die Elektricität transportiren. So werden in unserem Falle wohl auch Anionen von der Zusammensetzung La(SO₄)₃ existiren, eine Annahme, die nichts Befremdendes oder Unwahrscheinliches an sich hat.

Wasserfreies Cerochlorid ist in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und haben wir diese Eigenschaft des Salzes benutzt, um nach der Methode der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht dieses Körpers zu bestimmen, aus dem sich dann direct das Atomgewicht des Cers berechnen lässt. Bekanntlich erhält man das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = 100 \cdot c \cdot \frac{g}{G \cdot J},$$

wo c die molekulare Siedepunktserhöhung bedeutet, welche bei indifferenten Körpern in Alkohol 11.5 ist. In unserem Falle, wo ein Salz von grosser Dissociationsfähigkeit vorliegt, hat man einen etwas grösseren Werth für c zu verwenden; ich habe die Zahl 13 in Anrechnung gebracht, welche sich aus Beckmann's Versuchen mit Jodcadmium, Chlorlithium und Kaliumacetat ableitet¹⁾.

Dass Cerochlorid in alkoholischer Lösung in der That dissociirt ist, zeigte ein elektrolytischer Versuch: die Flüssigkeit leitete ziemlich gut und die Kathode überzog sich schon nach wenigen Minuten mit einem amorphen, durchscheinenden Körper, der nach qualitativen Versuchen ein Ceroalkoholat ist.

Das Chlorid stellten wir auf folgende Weise dar: Reines Cero-carbonat wurde in Salzsäure gelöst, Chlorammonium zugesetzt, eingedampft und das Wasser durch Erhitzen entfernt. Dann füllten wir etwas von der Mischung von Cerochlorid und Chlorammonium in ein an beiden Enden offenes Wägegläschen und brachten dieses in ein Verbrennungsrohr, in welchem in einem luftfreien Chlorwasserstoffstrom das Chlorammonium bei Rothglut wegsublimirt wurde. Nach völligem Erkalten wurde die Salzsäure durch trockne Luft verdrängt, das Röhrchen schnell gewogen und mit der Substanz in den Siedeapparat hineingeworfen; letzterer war nach Beckmann's Angabe mit Dampfmantel construirt; der Alkohol war zwei Mal über wasserfreiem Baryt, das letzte Mal direct in den Apparat hinein destillirt worden, um Wasser nach Möglichkeit zu vermeiden. Es ergab sich Folgendes:

g Cerochlorid	g Alkohol	J	M
I. 1.0775	22.7	0.2650	233
II. 0.2625	24.3	0.0610	230

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 6, 453.

Die Formel CeCl_3 verlangt ein Molekulargewicht 246.5, CeCl_2 dagegen 164; unsere Zahlen kommen also dem theoretischen Werthe so nahe, dass jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte.

Dass auch Neodym und Praseodym, sowie die Yttermetalle dieselbe Werthigkeit besitzen, daran dürfte wohl Niemand zweifeln, und hoffe ich durch die mitgetheilten Versuche die Frage endgültig zu Gunsten der Trivalenz der sogenannten seltenen Erdmetalle entschieden zu haben.

Zum Schluss sage ich den HHrn. Dr. E. Baur und H. Rölig, welche mich bei diesen Versuchen auf das Eifrigste unterstützten, meinen besten Dank.

**310. W. Muthmann und W. Nagel: Ueber Ozomolybdate.
(Permolybdate.)**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Vor Kurzem veröffentlichten wir eine Mittheilung über Permolybdate¹⁾, in welcher nachgewiesen wurde, dass eine Uebermolybdänsäure im Sinne von Péchard nicht existirt; vielmehr sind die rothen und gelben Körper, welche durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdate erhalten werden, Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxydes; sie entstehen in der Weise, dass Austausch stattfindet zwischen den zweiwertigen Sauerstoffatomen der Molybdänsäure gegen zweiwertige Sauerstoffdoppelatome des Wasserstoffsuperoxydes. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde am Ammoniumsalz erbracht; es existirt keine Verbindung von der Formel NH_4MoO_4 (Péchard) oder $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ (Möller); wir erhielten statt dessen zwei Körper, die vom beständigsten Salze, dem Heptamolybdat, sich ableiten, und von denen das eine zwei, das andere sieben Sauerstoffatome gegen $=\text{O}_2$ ausgetauscht hat.

Dass diese Substanzen in der That dem Wasserstoffsuperoxydtypus angehören, beweist ihre leichte Reducirbarkeit durch Permanaganat, und speciell durch Silberoxyd; sie reagiren damit fast so energisch wie Wasserstoffsuperoxyd selbst. Besonders wichtig ist der Umstand, dass die Sauerstoffatome der Molybdänsäure gewissermaassen successive ersetzt werden können durch Doppelatome. Ein und dasselbe Salz giebt Körper von verschiedenem Sauerstoffgehalt bei sonst

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 73.