

Die Reaktionen (II und III) gestatten, mit Hilfe dieser Zwischenkörper in einfacher Weise die verschiedensten, komplizierter substituierten, auch asymmetrischen aromatischen Thioharnstoffe darzustellen.

Der ganze Bereich dieser neuen Körperklasse erscheint der leichten Zugänglichkeit und Reaktionsfähigkeit wegen weiterer Durchforschung wert.

Berndorf, Nied.-Österr.

**351. R. J. Meyer und M. Weinheber: Das Atomgewicht des Yttriums. 2. Mitteilung über Yttrium.**

(Eingegangen am 30. Juli 1913.)

In einer Mitteilung über die Reindarstellung und das Atomgewicht des Yttriums haben R. J. Meyer und J. Wuorinen<sup>1)</sup> über neue zweckmäßige Wege zur Darstellung reiner Ytter-Erde berichtet. Die angewandte Methode bestand in der fraktionierten Hydrolyse der phthalsauren Salze, wodurch eine völlige Abtrennung der Erbin-Erden in verhältnismäßig kurzer Zeit erzielt wurde; weiterhin in der Anwendung von Natriumsulfat-Fällungen zur Beseitigung der Terbin-Erden, schließlich in einer Reihe von Fällungen mit Kaliumjodat, die zur endgültigen Reindarstellung führten.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Yttriums in den Endfraktionen wurde durch Ermittlung des Verhältnisses  $Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$  ausgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das auf 400—500° zur Gewichtskonstanz erhitzte Sulfat gegen Methylorange schwach sauer reagierte, so daß es erforderlich wurde, das Gewicht desselben noch durch Titration seiner Lösung mit Natronlauge zu korrigieren. Leider wurde damals bei der Berechnung der Atomgewichte versehentlich für Schwefel der abgerundete Wert 32.0 eingesetzt an Stelle des genauen Wertes 32.07. Hierdurch wurde die Zahl für das Atomgewicht um ungefähr 0.1 Einheiten zu niedrig berechnet. Die beiden definitiven Bestimmungen von R. J. Meyer und J. Wuorinen, die für S = 32.0 zu den Zahlen 88.60 und 88.64 führten, ergeben tatsächlich folgendes Resultat:

	Gewogen Oxyd	Gewogen Sulfat korr.	Atomgewicht
1.	0.5544	1.1452	<b>88.71</b>
2.	0.9003	1.8595	<b>88.73</b>

Es erschien nun aber wünschenswert, dieses Ergebnis noch durch eine Reihe von neuen Bestimmungen zu bestätigen. Wir haben des-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 80, 7 [1913].

halb die Jodatfraktionierung mit einem unreineren Ausgangsmaterial vom Atomgewicht 89—90 noch einmal in erschöpfender Weise wiederholt. Das aus den Endlaugen regenerierte Oxyd ergab für das nach der synthetischen Methode bestimmte Atomgewicht folgende Zahlen:

	Gewogen Oxyd	Gewogen Sulfat korr.	Atomgewicht
3.	0.4954	1.0231	<b>88.76</b>
4.	0.4972	1.0266	<b>88.80</b>
5.	0.4980	1.0286	<b>87.73</b>

Die Übereinstimmung dieser 3 Werte läßt, wie man sieht, noch zu wünschen übrig. Wenn man aber bedenkt, daß der Bestimmungsmethode infolge der notwendig werdenden Korrektur überhaupt eine gewisse Unsicherheit anhaftet, so wird man eine viel größere Genauigkeit kaum erwarten dürfen. Die Titration unter Anwendung von Methylorange als Indicator führt selbst bei Benutzung einer Vergleichslösung nur bei sehr großer Übung zu so scharfen und gleichmäßigen Resultaten, wie sie hier erforderlich sind, denn die Ablesung des Endpunktes wird bis zu einem gewissen Grade stets durch das subjektive Unterscheidungsvermögen des Auges für feine Färbungsnuancen beeinflußt werden<sup>1)</sup>). Der Umstand, daß die sogenannte »synthetische Sulfatmethode«, wie es scheint, bei den seltenen Erden fast niemals ein rein neutrales Sulfat liefert, macht es wünschenswert, wenn irgend angängig, den umgekehrten Weg  $R_2(SO_4)_3 \rightarrow R_2O_3$  einzuschlagen, wobei die Möglichkeit gegeben ist, von dem neutralen, wasserhaltigen Sulfat auszugehen und so einen Säureüberschuß und damit jede Korrektur von vornherein zu vermeiden. Wir haben deshalb eine neue Reihe von Atomgewichtsbestimmungen in der Weise ausgeführt, daß wir das Oxyd in einer Platinschale in wenig Salpetersäure lösten, der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure zusetzen und zur Krystallisation verdampften. Hierbei scheidet sich das Octohydrat  $Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$  in schönen, wasserklaren, monoklinen Krystallen fast vollständig ab. Nach dem Abgießen der Lauge wurden die Krystalle mit Eiswasser kurze Zeit gewaschen und dann durch Erhitzen auf etwa 300—400° entwässert. Das erhaltene Anhydrid wird wieder in Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Diese Operation wurde noch ein- bis zweimal wiederholt. Das so umkristallisierte Salz ist völlig neutral, wie die Prüfung seiner Lösung mit Methylorange ergibt. Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmung wird ein Teil davon in einen kleinen Platintiegel eingewogen und im elektrischen Ofen bei

<sup>1)</sup> Bei den obigen Bestimmungen würde ein Fehler von  $\pm 0.1 \text{ ccm } \frac{1}{10}$ -Natronlauge das Atomgewicht um 0.1 Einheiten verschieben.

ca. 400° bis zur Gewichtskonstanz entwässert. Da das wasserfreie Sulfat ziemlich stark hygrokopisch ist, muß der Tiegel in einem gut schließenden Wägelglas gewogen werden. Wir haben hierbei stets nach zwei auf einander folgenden Erhitzungen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde Dauer bei den Wägungen keine größeren Abweichungen als 0.1 mg beobachtet. Das Sulfat wurde dann durch Glühen auf dem Gebläse in Oxyd übergeführt, bis wieder Gewichtskonstanz erreicht war<sup>1)</sup>. Die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Bestimmungen wurden an Oxyden zweier verschiedener Darstellungen ausgeführt. Die 3 Bestimmungen Nr. 6, 7 und 8 beziehen sich auf das bereits in der Mitteilung von R. J. Meyer und J. Wuorinen erhaltene Endpräparat; die Bestimmungen 9, 10 und 11 sind an einem Produkte neuerer Darstellung ausgeführt, bei der die Fraktionierung in der Form des Jodats noch wesentlich weiter getrieben wurde als damals:

	Gewogen wasserfreies Sulfat	Gewogen Oxyd	Atomgewicht
6.	1.0248	0.4962	<b>88.74</b>
7.	0.8585	0.4157	<b>88.75</b>
8.	1.4060	0.6808	<b>88.75</b>
9.	0.8944	0.4330	<b>88.71</b>
10.	0.9795	0.4743	<b>88.76</b>
11.	0.5686	0.2753	<b>88.73</b>
Mittel:			<b>88.74</b>

Alle angeführten Bestimmungen beziehen sich auf O = 16 und S = 32.07. Die Zahlen der Versuche 6 bis 11 stimmen so gut mit einander überein, wie es wohl überhaupt mit den von uns angewandten Mitteln möglich ist. Die fünf ersten nach der synthetischen Methode erhaltenen Werte:

88.71; 88.73; 88.76; 88.80; 88.73 geben als Mittel: **88.75**,  
die sechs nach der analytischen Methode erhaltenen:

88.74; 88.75; 88.75; 88.71; 88.76; 88.73 geben als Mittel: **88.74**.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Wert 88.80, der nur einmal in der ersten Reihe vorkommt, herausfällt und wohl sicher zu hoch ist. Abgesehen hiervon schwanken die Zahlen zwischen den Grenzen 88.71 und 88.76.

<sup>1)</sup> Eine wägbare Gewichtsabnahme des Platintiegels selbst konnte hierbei nicht festgestellt werden, wovon man sich durch Wiederwägung des leeren Tiegels nach beendeter Bestimmung wiederholt überzeugte. In mehreren Fällen wurde das gewogene Oxyd noch im Ammoniakstrome geglüht; doch blieb das Gewicht hierbei konstant. Schließlich wurde das gewogene Oxyd in jedem Falle sorgfältig auf die Anwesenheit von Schwefelsäure geprüft, doch stets ohne Erfolg.

Als Endresultat würde sich aus diesen Bestimmungen für das Atomgewicht des Ytriums die Zahl 88.74 ergeben. Wir halten jedoch trotz der recht guten Übereinstimmung der Analysen die Hundertstel für unsicher. Die mitgeteilten Wägungen sind nicht auf das Vakuum reduziert. Legt man dieser Korrektion die von Nilson und Pettersson<sup>1)</sup> bestimmten spezifischen Gewichte:  $Y_2O_3 = 5.05$  und  $Y_2(SO_4)_3 = 2.6$  zugrunde, so werden die Oxydwägungen erst in der fünften Stelle geändert. Die Korrektion fällt also hier in die Fehlergrenzen der Wägungen; die Sulfatwägungen erfahren dabei eine Erhöhung von 0.2—0.4 mg. Will man die Vakuumkorrektion trotz ihrer Unsicherheit durchführen, so würde das gefundene Atomgewicht des Ytriums um 0.04 erniedrigt werden. Wir möchten deshalb als vorläufig wahrscheinlichsten Wert die Zahl 88.7 empfehlen und glauben, daß sie der Wahrheit sehr nahe kommt.

Die angewandte Methode ist bei sorgfältiger Ausführung außerordentlich exakt; sie enthält keine erkennbaren Fehlerquellen. Man könnte höchstens an die Möglichkeit denken, daß das Sulfat-Octohydrat bei 400° nicht absolut vollständig entwässert wird, wie es Brauner<sup>2)</sup> beim Cersulfat-Octohydrat fand. Die Bestimmungen würden in diesem Falle etwas zu niedrige Werte für das Atomgewicht ergeben. Da aber die nach der »analytischen« Methode erhaltenen Werte der Bestimmungen 6—11 mit den nach der »synthetischen« gewonnenen der Bestimmungen 1—5 gut übereinstimmen, so kann eine solche Fehlerquelle wohl als ausgeschlossen gelten.

Schließlich sei noch einer Vermutung gedacht, die R. J. Meyer und J. Wuorinen<sup>3)</sup> ausgesprochen haben, nämlich, daß die saure Reaktion, die das Sulfat bei der synthetischen Methode stets auch dann zeigt, wenn man es auf 450—500° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt hat, nicht durch festgehaltene überschüssige Schwefelsäure verursacht werde, sondern vielleicht eine Folge der Angreifbarkeit des Platins sei, sich nicht bestätigt hat. Führt man nämlich das Oxyd statt in Platin in Quarziegeln in das Sulfat über, so zeigt letzteres dieselbe schwache Acidität. Die Ursache hierfür kann also nicht in der Bildung von Platin sulfaten liegen, die beim Lösen in Wasser hydrolytisch gespalten werden, sondern es bleiben offenbar, wie man auch bisher annahm, kleine Reste von saurem Sulfat unzersetzt. Im übrigen lassen sich die Atomgewichtsbestimmungen in Quarziegeln nicht durchführen, weil sie beim Glühen mit dem Oxyd angegriffen werden und ihr Gewicht während der Versuchsdauer nicht konstant bleibt.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium. Berlin N., Juli 1913.

<sup>1)</sup> B. 13, 1459 [1880].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 34, 214 ff. [1903].

<sup>3)</sup> I. c. S. 26.