

weise, für welche ich den Namen „Theorie der Konkurrenz der Moleküle“ vorgeschlagen habe.

Innsbruck, 30. April 1875.

183. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Ungleichheit, welche, die wahre Valenz der seltenen Erdmetalle betreffend, noch herrscht, scheint mir jeder Beitrag, welcher zur Aufklärung dieser Frage mitwirken kann, von besonderem Interesse zu sein. Deshalb will ich hier über die Selenite dieser Metalle kurz berichten, da man aus deren Bildung und Zusammensetzung, in Vergleich mit analogen Salzen anderer Metalle von genau gekannter Valenz, wichtige Schlüsse hinsichtlich der Atomigkeit der genannten Grundstoffe ziehen kann. (Ich verweise in Bezug auf Einzelheiten der Untersuchung auf meine ausführliche Abhandlung¹).

A. Beryllium.

Zahlreicher Untersuchungen ungeachtet, ist es noch ziemlich unentschieden, ob der Beryllerde die Formel BeO oder Be^2O^3 zukommt. Für die erstere Formel sprechen unter anderm ihre selenigsauren Salze, von denen hier folgende zu erwähnen sind:

- a) $\frac{2}{3}$ -Selenit: $\text{Be}^5 \cdot \text{O}^7 \cdot 2\text{SeO} + 10\text{H}^2\text{O}$
 b) neutral. Selenit: $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + 2\text{H}^2\text{O}$
 c) Diselenit: $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + \text{H}^2\text{O}^2 \cdot \text{SeO}$
 d) Triselenit: $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + 2\text{H}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO}$.

Es wurde erhalten a) durch Fällung einer verdünnten Lösung Berylliumsulfats mit neutralem Natriumselenit in grossem Ueberschuss, b) durch Digeriren des basischen Salzes bei ungefähr 60^0 bis fast zur Trockne mit einer zur Bildung neutralen und d) vierfach sauren Salzes genau ausreichende Quantität seleniger Säure, und c) mit einer zur Bildung von Diselenit nöthige Säuremenge bei gewöhnlicher Temperatur.

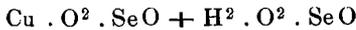
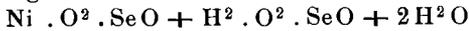
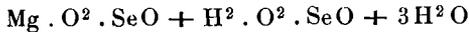
Was nun das basische Salz zuerst anbetrifft, so zeigt unter den divalenten Metallen nur Quecksilber als Hg^2 ein analoges Verhältniss, indem bei Mischung neutraler Salzlösungen basische Salze, z. B. $\frac{2}{3}$ -Selenit. $\text{Hg}^6 \cdot \text{O}^5 \cdot 2\text{SeO} + 5\text{H}^2\text{O}$ fällt; alle übrigen Metalle der Magnesiumgruppe liefern unter denselben Umständen neutrale Salze,

¹) Researches on the salts of selenious acid in Nova Acta reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. III (1875); im Auszug Bull. Soc. chim. T. XXIII, p. 260, 353 u. s. w.

welche meistens 2 Mol. Krystallwasser enthalten, ganz wie der es Fall ist mit dem erwähnten Berylliumselenit. Man hat also die Salzreihe :

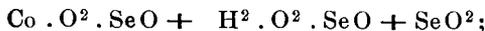
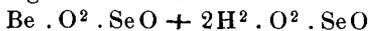
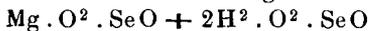


Unter den erhaltenen Diseleniten der zweierthigen Metalle



sind die zweiten ersten, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt sind, wasserhaltig, die drei letzten bei ungefähr 60° erhaltenen dagegen Anhydrosalze und stimmen also, ausser dem in gelinder Hitze gebildeten Kupfersalz, wenn man auf den Wasserhalt Rücksicht nimmt, mit dem oben angeführten Berylliumdiselenit nicht vollkommen überein.

Bei weitem grösseres Interesse bietet das Berylliumtriselenit dar, weil es seiner eigenthümlichen Bildungs- und Zusammensetzungsart nach mit den entsprechenden Salzen der divalenten Elemente Magnesium und Kobalt analog ist. Dampft man nämlich bei 60° Lösungen langsam ab, welche genau 1 Mol. des Metalloxyds und 4 Mol. seleniger Säure enthalten, so bekommt man nicht, wie zu erwarten wäre, Tetraselenite, sondern Triselenite in wohlausgebildeten, mikroskopischen Krystallen von der Zusammensetzung:



$\frac{1}{4}$ der Säure bleibt in der Lösung und kann, da die Krystalle sehr schwer löslich sind, mit Wasser extrahirt werden. Da diese Triselenite die einzigen dieses Sättigungsstadiums sind, so ist ein solches Ausnahmeverhalten der drei Metalle zur selenigen Säure nur um so mehr auffallend und bedeutungsvoll. Von den übrigen Metallen der fraglichen Gruppe gaben nämlich unter denselben Umständen Kupfer, Cadmium und Mangan nur Diselenite, Zink und Nickel dagegen vierfach saure Salze.

Das hier erörterte Verhalten der Beryllerde zur selenigen Säure und die nahe Uebereinstimmung ihrer Selenite mit Metallsalzen aus der Magnesiumgruppe kann — in Vergleich mit der unten gegebenen Uebersicht der Selenite solcher Metalle, die mit Sauerstoff Sesquioxide bilden und die keine saure Salze als Diselenite mit seleniger Säure

liefern — nur zur Bestätigung der jetzt herrschenden Ansicht über die Zusammen-
setzung der Beryllerde und die Valenz des Berylliums dienen.

B. Gadolinit- und Ceritmetalle.

Wie bekannt, hat man bisher allgemein angenommen, es seien die Gadolinit- und Ceriterden unter die Monoxyde zu rechnen. Auf Grund der von ihm nachgewiesenen periodischen Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente von der Grösse ihrer Atomgewichte schlug doch Mendelejeff¹⁾ vor kurzem vor, die Atomgewichte von Cer, Didym, Yttrium, Erbium mit $\frac{3}{2}$ zu multipliciren; dadurch bekommen die niedrigen Oxydationsstufen des Cers und Didyms und die einzigen Oxyde des Yttriums und Erbiums die Formel R^2O^3 , die höheren der beiden vorigen RO^2 . Zur Bestätigung dieser Annahme führte er eine Bestimmung der specifischen Wärme (0.05) des Cermetalls aus, welche mit dem neuen Atomgewicht (138) übereinstimmt. Da aber das Metall auf seine Reinheit nicht geprüft war, so ist die erhaltene Zahl rein illusorisch und er betrachtet sie selbst nur als eine vorläufig bestimmte. Was wieder Lanthan betrifft, so glaubt er annehmen zu dürfen, dass seine Erde nach der Formel LaO^2 zusammengesetzt ist.

Später haben Cleve²⁾ und Jolin³⁾ die Chemie der fraglichen Metalle einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Als Resultat derselben geht hervor, dass die Protoxyde sämmtlicher der genannten Elemente nach der Formel R^2O^3 zusammengesetzt sind, wodurch also die Ansicht Mendelejeff's, ausser was Lanthan betrifft, bestätigt wurde. Es scheint, als ob er es unentschieden gelassen, ob die Metalle als drei- oder sechswerthig — R^{III} oder R^{VI} — zu betrachten wären; Cleve aber hat sich auf Grund der Zusammensetzung mehrerer Verbindungen derselben für die Dreiwerthigkeit ausgesprochen und findet nur wenige auf Hexavalenz deutende Data⁴⁾, wie z. B. die Zusammensetzung des Didymchloraurats, Lanthan- und Ceracetats, Natriumdidymcarbonats und einzelner Kaliumsulfatdoppelsalze.

Um auf die Frage über die Valenz der fraglichen Grundstoffe auf Grund der Zusammensetzung verschiedener Selenite unten näher eingehen zu können, führe ich nun eine Uebersicht dieser Selenite an; sie sind darin mit den unter ganz ähnlichen Umständen gebildeten analogen Salzen von Aluminium, Eisen, Chrom und Indium zusammengestellt.

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. VIII, S. 184 — 196 (1871).

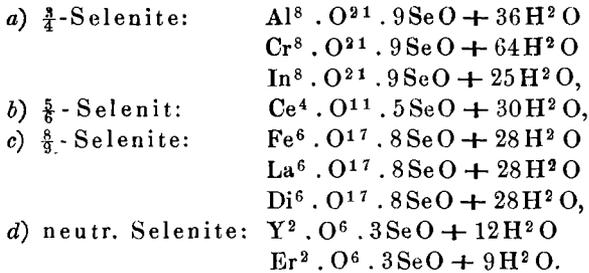
²⁾ Bidrag till jordartmetallernas Kemi in Bihang tiu Svenska Vetenskaps akademiens handl.

³⁾ Om Cerium och dess Foreningar, ebendasselbst Bd. 2 (1874) und im Auszug Bull. Soc. chim. T, XXI, p. 115, 196, 246, 344, 533.

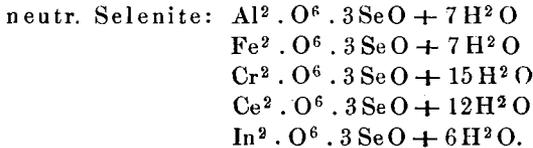
⁴⁾ Cleve, A. O. S. 92.

Es wurde erhalten:

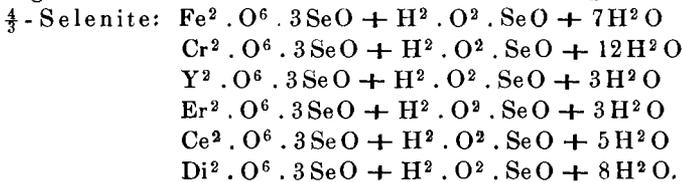
1. Aus verdünnter Lösung neutralen Salzes und neutralem Natriumselenit:



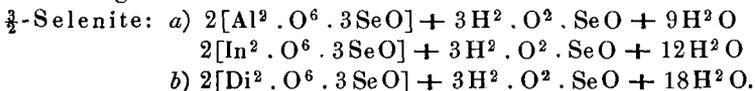
2. Aus basischem Salze mit einer zur Bildung neutralen Salzes genau ausreichenden Säuremenge:



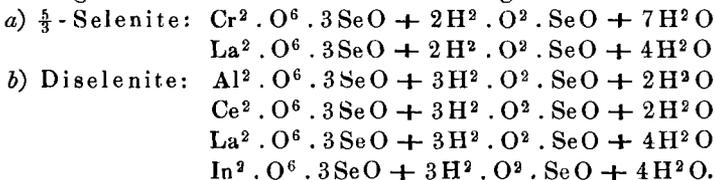
3. Aus basischem oder neutralem Salze mit einer zur Bildung von Diselenit ausreichenden Säuremenge:



4. Aus basischem Salze mit einer zur Bildung von a) Diselenit und b) Tetraselenit genau ausreichenden Säuremenge:



5. Aus basischem Salze mit der zur Bildung von Tetraselenit genau ausreichenden Säuremenge:



Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, ist die Uebereinstimmung in den verschiedenen Gruppen-sehr auffallend. Die Dar-

stellung der analogen Verbindungen fand auch unter vollkommen denselben Umständen statt.

Die Ytter- und Erbinerde sind augenscheinlich mit den stärksten basischen Eigenschaften begab; beim Vermischen neutraler Salzlösungen fallen sie nämlich als neutrale Verbindungen nieder 1. *d*), die übrigen dagegen basisch. Unter den basischen Salzen sind hauptsächlich 1. *c*) von Interesse, dadurch zeigen nämlich Lanthan und Didym eine auffallende Analogie mit dem sechswerthigen Eisen; die Analogie zwischen Indium, Aluminium und Chrom in 1. *a*) ist auch sehr bemerkenswerth und nur Cer steht in seinem basischen Selenit 1. *b*) einzeln da.

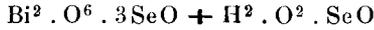
Die sauren Salze der fraglichen Elemente betreffend, ist es zuerst bemerkenswerth, das keines derselben ein saureres Salz als Diselenit bilden kann, was schon oben bei Beryllium erwähnt ist; einige sind nicht einmal im Stande, sich mit einem Ueberschusse der Säure zu zweifach saurem Salze zu verbinden. Dies ist der Fall mit Yttrium, Erbium und Didym; die beiden vorigen gaben nämlich höchstens $\frac{4}{3}$ -Selenite (3) und stimmen darin mit Eisen überein; Didym scheint kein saureres Salz als Sesquiselenit 4. *b*) bilden zu können, ein Sättigungsstadium, worin es sich an Aluminium und Indium anreicht. Ausser Yttrium und Erbium geben auch Cer und Didym die für die seltenen Erden besonders charakteristischen $\frac{4}{3}$ -Selenite und ausser Eisen befindet sich auch Chrom als ein Glied dieser bemerkenswerthen Salzreihe, worin von den selteneren Elementen nur Lanthan fehlt, welches dagegen in einem so ungewöhnlichen Salze wie 5. *a*) dem Chrom und in 5. *b*) dem Cer, Aluminium und Indium sich zur Seite stellt.

Zufolge einer Uebereinstimmung, welche die unter ganz denselben Umständen gebildeten Verbindungen untereinander zeigen und die man sich nicht grösser wünschen kann, glaube ich annehmen zu dürfen, dass die darin enthaltenen Grundstoffe dieselbe Quantivalenz haben. Sind also Aluminium, Eisen, Chrom, Indium unstreitig vierwerthig mit sechswerthigen Doppelatomen, so müssen auch Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym denselben Atomwerth besitzen.

Es bleibt mir noch übrig, zu erwähnen, dass Cadmium eine eigenthümliche Stellung als Mittelglied zwischen den zweiatomigen und den soeben angeführten Metallen einnimmt. Schon längst ist es bekannt, dass sein Sulfat mit den Sulfaten der seltenen Erden in Zusammensetzung und Krystallform correspondirt. Als zweiwerthiges Element zeigt es in seinen Seleniten eine bemerkenswerthe Anomalie; das neutrale Salz löst sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in seleniger Säure, aber in wenigen Augenblicken fällt aus dieser Lösung das $\frac{4}{3}$ -Selenit: $3\text{Cd} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + \text{H}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO}$ nieder und wird dies mit 2 Mol. Säure langsam abgedampft, erhält man das Sesquiselenit: $2\text{Cd} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SeO} + \text{H}^2 \text{O}^2 \text{SeO} + \text{H}^2 \text{O}$, zwei Verbindungen, welche

mit den oben 3) und 4) angeführten der Metalle R^{VI} analog sind und unter den übrigen zweiwerthigen Metallen ihr Gegenstück vermissen lassen. Dadurch bildet also Cadmium ein merkwürdiges Uebergangsglied zwischen den zwei- und sechsatomigen Metallen R und R^{VI} .

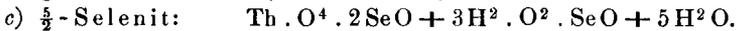
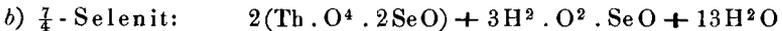
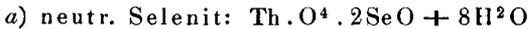
Ich habe auch zwei Selenite von Wismuth und Antimon erhalten, durch welche eine bestimmte Analogie dieser dreiwertigen Metalle mit den genannten sechswertigen hervorgehen. Diese Salze:



werden bei Ueberschuss der Säure stets gebildet und sind also die einzigen sauren Selenite dieser Säure.

C. Thorium.

Unter den seltenen Erdmetallen zeigt Thorium keine Uebereinstimmung mit den übrigen, nicht einmal mit Zinn oder Zirconium, sondern steht einzeln und allein da in seinen Seleniten, wie in mehreren anderen Fällen ¹⁾. Schreibt man die Formel der Erde ThO^2 , so sind die Selenite nämlich:



Das Salz a) fällt bei Vermischung neutraler Salzlösungen nieder und die Erde ist folglich eine sehr kräftige Base. Die Verbindungen c) und d) von ganz eigenthümlicher Zusammensetzungsart sind aus a) durch Digeriren in gelinder Hitze mit 2 und 6 Mol. seleniger Säure dargestellt. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass diese Thoriumsalze untereinander das Verhältniss zeigen, dass b) genau = a) + c).

Um die hier besprochene Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle zur endgültigen Entscheidung bringen zu können, ist es noch übrig, die specifische Wärme der Grundstoffe und wenn möglich auch die Molekulargewichte einiger flüchtiger Verbindungen derselben zu bestimmen. In Gemeinschaft mit Hrn. Otto Pettersson habe ich diese Arbeit mit der Darstellung chemisch reiner Erden in Quantitäten von 100—200 Gr. von jeder angefangen und da die Reindarstellung desselben binnen Kurzem vollendet ist, so hoffen wir im nächsten Semester die Reduction der Metalle und dann die fraglichen Bestimmungen ausführen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium 1. Mai 1875.

¹⁾ Cleve A. O. 26.