

## 219. Bohuslav Brauner: Ueber das Atomgewicht des Lanthans.

(Eingegangen am 25. April.)

In der vierten Abhandlung, betreffend die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium berührt H. Cl. Winkler<sup>1)</sup> die Frage nach dem Atomgewicht des Lanthans. Aus der Fähigkeit des Lanthans in statu nascendi mit dem Wasserstoff zu einem Lanthanwasserstoff sich zu verbinden, schliesst der Verfasser, dass »dieses Verhalten der vorherrschenden Ansicht entgegen seine (des La) Vierwerthigkeit fast ausser Zweifel stellt«. Danach wäre das Atomgewicht des La = 180, das Hydrid LaH<sub>2</sub> und das Oxyd LaO<sub>2</sub>.

Da ich mehrere Jahre mit Untersuchungen der seltenen Erdmetalle, darunter auch mit dem Lanthan beschäftigt war, so möchte ich, meine älteren Arbeiten<sup>2)</sup> ergänzend, Einiges zur Aufklärung der erwähnten theoretischen Frage hinzufügen.

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes durch Ueberführen des Lanthanoxyds in das Sulfat, erhielt ich folgendes Resultat:

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	La(O = 16)
9.5836 g	16.6789 g	138.21

Diese Zahl ist identisch mit den von Cleve<sup>3)</sup> und von Bettendorf<sup>4)</sup> erhaltenen.

Das von mir benutzte Material war aus dem unreinen Lanthanoxyd durch fractionirtes Erschöpfen mit Ammoniumnitrat dargestellt und enthielt deshalb die positivste Erde des Cerits. Es war völlig frei von »Didym«<sup>5)</sup> und zeigte auch im Funkenspectrum des Chlorids keine anderen Erden angehörige Linien.

Nach H. Winkler stehen aber der Zahl La = 138 die Resultate von Rammelsberg, Zschiesche und Erk gegenüber, welche das Aequivalent rund = 45 und La<sup>III</sup> = 45 × 3 = 135 ergaben, das aber mit 4 multiplicirt zu dem von Hrn. Winkler bevorzugten Atomgewicht La<sup>IV</sup> = 180 führt — eine von Mendelejeff herrührende, von demselben aber längst aufgegebene Hypothese.

Auch ich habe, in der Absicht eine solche Erde RO<sub>2</sub> (R = 180) im Lanthan- und Didymoxydgemenge des Cerit aufzufinden, eine lange

<sup>1)</sup> Winkler, diese Berichte XXIV, 889.

<sup>2)</sup> Brauner, Monatshefte für Chemie III, 27 und 28; VI, 785.

<sup>3)</sup> Cleve, Bull. Soc. Chim. 39, 151.

<sup>4)</sup> Bettendorf, Ann. Chem. Pharm. 256, 159.

<sup>5)</sup> Als »Didym« bezeichne ich das neben Praseodym und Neodym gewiss noch andere Erden enthaltende Gemisch.

Reihe von Versuchen ausgeführt, doch führten wiederholte Fractionirungen mit Ammoniak oder Ammoniumnitrat auf dem positivsten Lanthanende nicht unter  $\text{La} = 138$ . Als ich dagegen das unreine Didym dem fractionirten Erschöpfen der Oxalate mit verdünnter Säure und der weiteren Reinigung mit Ammoniumnitrat unterwarf, erhielt ich in den verschiedenen Stadien des Processes folgende Zahlen:

Traction	Erde	Sulfat	$R^{\text{III}} =$
(a)	1.0570 g	1.8416 g	137.8
(b)	1.0988 »	1.9155 »	137.6
(c)	0.9154 »	1.5959 »	137.5
(d)	1.1147 »	1.9459 »	137.1
(e)	1.4174 »	2.4872 »	135.0
(f)	0.7417 »	1.3120 »	132.2

Die letzteren Zahlen sind identisch mit den von Rammelsberg, Zschiesche und Erk für das Atomgewicht des Lanthans erhaltenen.

Bei der Untersuchung der aus diesen Fractionen dargestellten Chloride zeigten sich in dem Funkenspectrum stets starke Linien des Yttriums, so dass das niedrige Atomgewicht des aus diesen Fractionen erhaltenen »Lanthans« der Gegenwart des Yttriums zugeschrieben werden muss. Da aber die Lanthanpräparate von Rammelsberg, Zschiesche und von Erk auf ihr Funkenspectrum nicht untersucht werden konnten (die Arbeiten von Thalén und von Bunsen über das Funkenspectrum des Yttriums fallen erst in den Anfang der siebenziger Jahre), da ferner durch die von den genannten Forschern benutzten Methoden in den Lanthanpräparaten das Yttrium anreichert werden konnte, so ist wohl die Annahme zulässig, dass auch das von jenen Forschern verwendete Lanthanoxyd in Folge eines Gehaltes an Yttrium ein kleineres Atomgewicht ergab<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es ist zu bemerken, dass bis zum Jahre 1882 die Erden des Cerits als Oxyde der drei Elemente La, Ce, Di angesehen wurden und die Gegenwart von Yttererden im Cerit von den ersten Autoritäten auf diesem Gebiete gelegnet wurde. In dem genannten Jahre ist es dem Verfasser gelungen in verschiedenen Fractionen des Ceritmaterials die Gegenwart des Samariums, Yttriums, und der Bestandtheile des alten »Erbiums« zu constatiren und es wurde aus der Fähigkeit verschiedener Fractionen des »Didyms«, verschiedene Quantitäten von Superoxyd zu bilden, der von Cleve (vergl. diese Berichte XV, 2231 und 2357) gelegnete, von Anderen aber später als richtig bestätigte Schluss gezogen, dass das »Didym« aus einem Gemisch mehrerer Erdmetalle bestehe (l. c. 502). Auch der von Krüss und Nilson als neu angesehene Absorptionstreifen findet sich in dem vom Verfasser gezeichneten Absorptionsspectrum (vgl. l. c. Tafel Fig. VIII).

Andererseits bleibt aber für das von Marignac, Verfasser u. A. zu 140 gefundene »Atomgewicht« einiger Fractionen des Lanthans noch eine Erklärung aus.

Gegen das Atomgewicht des Lanthans  $\text{La}^{\text{IV}} = 180$  sprechen weiter noch folgende Umstände.

Da an der Richtigkeit der von Hillebrand (bei Bunsen) zu 0.04475 gefundenen specifischen Wärme zu zweifeln kein Grund vorliegt, so würde sich unter Annahme des Atomgewichts  $\text{La}^{\text{IV}} = 180$  die Atomwärme des Lanthans zu 8.07 ergeben, eine auch mit den Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetze unvereinbare, hohe Zahl.

Aus dem specifischen Gewichte des Lanthanoxyds  $d = 6.48$  und dem Moleculargewicht  $\text{LaO}_2 = 212$  würde das Molecularvolum  $= 33$  folgen. Nun sind aber die Molecularvolumina (specifischen Vol.) der den einzelnen Gruppen des periodischen Systems entsprechenden höheren Oxyde periodische Functionen der Atomgewichte<sup>1)</sup> und für ein Element mit dem Atomgewicht  $= 180$  ist der Werth 33 entschieden zu hoch, da dem Oxyde eines zwischen Cerium und Thorium, sowie zwischen Ytterbium und Tantal stehenden Elementes ein Molecularvolum von höchstens 26 entsprechen würde ( $\text{CeO}_2 = 25.5$ ,  $\text{ThO}_2 = 25.8$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3 = 21.5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 28-30$ ), oder, was dasselbe ist, die Dichte des Lanthanoxyds als Bioxyds  $\text{RO}_2$  müsste circa 8.2 statt 6.48 betragen. Auch die von mir ausgeführte Dichtebestimmung des Lanthanoxyds aus der Fraction (d) ergab die Zahl  $d = 6.41$  bei 15°. Das für das Atomgewicht  $\text{La} = 138.2$  berechnete Volum  $= 25.0$  entspricht genau dem Oxyde  $\text{R}_2\text{O}_3$  eines in der III. Gruppe, 8. Reihe stehenden Elementes.

Schliesslich ist das Lanthanoxyd die positivste aller bisher bekannten seltenen Erden (es löscht sich mit Wasser und bläut rothes Lackmuspapier), während bei dem einerseits zwischen Ytterbium und Tantal, andererseits zwischen Cerium und Thorium stehenden noch unbekanntem Element ein Oxyd  $\text{RO}_2$  mit viel weniger basischen Eigenschaften zu erwarten ist. (Die Bioxyde von Cerium und Thorium sind in Säuren nur sehr schwer löslich, während das Lanthan in den schwächsten Säuren löslich ist und sich selbst mit den Säuren der Ammonsalze verbindet).

Der Umstand, dass das Lanthan gleich dem Cerium eine Wasserstoffverbindung bildet, findet auch unter der Annahme von  $\text{La}^{\text{III}} = 138.2$  seine Erklärung darin, dass nach Mendelejeff die benachbarten, besonders in der Mitte des Systems stehenden Glieder einer horizontalen Reihe »als die nächsten Atomanaloga« in der Natur zusammen

<sup>1)</sup> Vgl. Brauner und Watts, diese Berichte XIV, 48.

vorzukommen pflegen und oft in ihrem chemischen Verhalten eine Analogie zeigen. Dies trifft bei der mit La beginnenden Reihe der seltenen Erdmetalle noch mehr als anderswo im System zu.

Für die Erklärung der Zusammensetzung des Lanthanwasserstoffs, dessen Reindarstellung H. Winkler selbst für »nicht möglich« hält, wird, unter Beibehalten des Atomgewichtes  $\text{La}^{\text{III}} = 138.2$  eine Erklärung erst zu suchen sein. Es würde sich, unter letzterer Annahme, die Formel  $\text{La}\frac{4}{3}\text{H}_2$  ergeben, was einem Gemisch aus 3 Mol.  $\text{LaH}_2$  mit 1 Atom freiem Lanthan entsprechen würde.

Einen analogen Fall beobachtete der Verfasser dieser Zeilen. Bei dem Versuche ein Lanthansuperoxyd darzustellen, nahmen 100 Theile Lanthanoxyd nur 2.79 Theile Sauerstoff auf, und dies entspricht einem Plus von nur  $\frac{9}{16}$  eines Sauerstoffatoms für das Moleculargewicht  $\text{La}_2\text{O}_3$ , oder annähernd der Formel  $\text{La}_4\text{O}_7$ . Vielleicht ist dieses Resultat der Heterogenität des ursprünglichen Lanthanoxyds zuzuschreiben.

Aber auch ohne in dem Winkler'schen Präparat die Gegenwart von unverbundenem Lanthan anzunehmen, lässt sich die Zusammensetzung unter der Annahme  $\text{La}^{\text{III}} = 138.2$  erklären. Aus Winkler's Analyse ergibt sich die Formel  $\text{La}_2\text{H}_3$  und das Resultat der Analyse stimmt dann noch besser mit dieser Formel als mit der Winkler'schen überein:

	Berechnet		Gefunden von Winkler
$\text{La}_2$	276.4	98.93	98.94 pCt.
$\text{H}_3$	3.0	1.07	1.06 »
	<u>279.4</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Dieses Resultat ist auch vom Standpunkte des periodischen Gesetzes zu begrüßen, denn es werden dann die Verbindungsformen der Wasserstoffverbindungen des Lanthans und Cers periodische Functionen der Atomgewichte, ganz analog den höheren Sauerstoffverbindungen:

	$\text{La}^{\text{III}}$	$\text{Ce}^{\text{IV}}$
Atom . . . . .	138.2	140.2
Hydrid . . . . .	$\text{La}_2\text{H}_3$	$\text{Ce}_2\text{H}_4$
Oxyd . . . . .	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_4$ .

Prag am 23. April 1891.