

209. Göste Bodman: Ueber die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuths und der seltenen Erden.

[Vorläufige Mittheilung.]

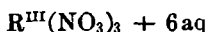
(Eingegangen am 9. Mai.)

Bekanntlich existirt echte Isomorphie zwischen den Salzen einerseits des einwerthigen Thalliums, andererseits der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium, wie auch zwischen den Salzen einerseits des zweiwerthigen Bleies, andererseits der alkalischen Erdmetalle Calcium, Strontium und Baryum.

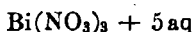
Betrachtet man nun die Stellungen dieser Elemente im Schema Mendelejeff's, so stellt sich die Forderung vor die Augen, dass auch zwischen den Salzen einerseits des dreiatomigen Wismuths, andererseits der dreiatomigen seltenen Erden, Scandium, Yttrium und Lanthan Isomorphie existiren sollte.

Auf Aufforderung von Professor Cleve zu Upsala habe ich eine Untersuchung darüber vorgenommen, ob die Salze dieser Elemente — wie man *per analogiam* erwarten kann — wirklich eine isomorphe Reihe bilden.

Verbindungen, die sich einer solchen Untersuchung am besten anpassen, sind die Nitrate, weil diese als grosse, wohl ausgebildete Krystalle auftreten. Zwar sind die Nitrate der seltenen Erden unter der allgemeinen Formel



zu schreiben, während Wismuth ein Nitrat von der Zusammensetzung



giebt; aber dies Verhältniss schliesst nicht die Möglichkeit aus, dass Isomorphie zwischen ihnen besteht. Als Beispiel isomorpher Salze, die jedoch einen abweichenden Wassergehalt zeigen, brauche ich nur die Sulfate vom Cadmium, zweiwerthigem Kupfer, zweiwerthigem Eisen und Magnesium zu citiren, welche bei gewöhnlicher Temperatur die folgende abweichende Zusammensetzung:

$\text{Cd}(\text{SO}_4) + 3\text{aq}^1$, $\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$, $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ und $\text{MgSO}_4 + 7\text{aq}$ zeigen.

Den Beweis einer möglichen Isomorphie zwischen den oben genannten Nitraten wollte ich in einer eventuellen Fähigkeit suchen, mit einander Mischkrystalle zu geben, Krystalle von wechselnder chemischer Zusammensetzung und von solcher Constitution, dass die Aenderung der physikalischen Constanten continuirlich stattfindet.

Das Material der seltenen Erden wurde mir von Prof. Cleve freundlichst zur Disposition gestellt. Das Yttriummaterial war von

¹⁾ Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 16, 577.

verwandten seltenen Erden beinahe völlig befreit. Das Lanthanmaterial war ganz rein.

Ebenso wurden einige Versuche über das Nitrat des Neodyms angestellt, obwohl die Stellung des Neodyms im Mendelejeff'schen System Isomorphie mit Wismuth nicht fordert. Das Neodymmaterial war beinahe, aber doch nicht ganz, vom Praseodym und Samarium befreit. Die Oxydfarbe war nämlich hellbraun in Folge einer geringen Beimengung von PrO_2 .

Das Ziel der Arbeit war nun, einige Mischkrystalle zwischen Wismuthnitrat einerseits und den Nitraten vom Yttrium, Lanthan und Neodym andererseits zu erhalten. Deswegen wurden mehrere Lösungen bereitet, in denen die Proportion zwischen Wismuthnitrat und dem zweiten, in die Lösungen eingehenden Nitrat wechselte. Aus den Lösungen wurden danach die Krystalle, je nachdem sie erschienen, aufgenommen. Nach Bestimmung des spec. Gewichtes wurde die Analyse derjenigen Krystalle gemacht, deren spec. Gewicht vorher bestimmt war.

Es zeigte sich, dass das Neodym die besten Resultate lieferte.

Das spec. Gewicht wurde vermittels Wägung erhalten, zuerst in Luft, dann in Benzol, dessen spec. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen vorher bestimmt war. Nach dieser Methode aber wurden allzu grosse Variationen erhalten; bei den folgenden Fractionen wandte ich daher das von Retgers angegebene Verfahren an. Da nämlich dem $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq}$ ein spec. Gewicht von 2.83, dem $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ aber das spec. Gewicht 2.24 zukommt, so konnte ich durch Mischung von Bromoform (spec. Gewicht = 2.877) mit Benzol (spec. Gewicht = 0.884) jedenfalls leicht eine Flüssigkeit bekommen von demselben spec. Gewicht als dem der Krystalle, d. h. eine solche Flüssigkeit, dass die Krystalle darin schwebten. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmte ich nun durch Wägung eines Senkkörpers in derselben, dessen spec. Gewicht und Gewicht in Luft vorher bestimmt waren.

Nach vollendeter Bestimmung des spec. Gewichtes wurden die Krystalle sorgfältig abgetrocknet, sogleich in einen Platintiegel eingewogen, geglüht und nach dem Glühen wieder gewogen, wodurch man die Summe der beiden Oxyde erhielt. Die Oxydmischung wurde, immer im Tiegel liegend, in Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure befreit. Die Nitrate wurden dann in ein Becherglas mit Wasser übergeführt, wobei natürlicherweise ein wenig basisches Wismuthnitrat ungelöst blieb. Nun wurde Schwefelwasserstoff bis zu völliger Sättigung eingeleitet. Nach dem Abfiltriren des gefällten Schwefelwismuths wurden sodann die Filtrate mit Oxalsäure oder besser mit Ammoniumoxalat gefällt. Der Niederschlag

endlich wurde getrocknet, geglüht und gewogen, woraus der Gehalt an Neodymoxyd sich ergab.

Da ich nun die Oxydsumme und den Neodymoxydgehalt kannte, konnte ich davon leicht den Gehalt an $\text{Di}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und H_2O berechnen.

Im Folgenden sind einige Beispiele aus meinen Resultaten aufgeführt. Die ersten Krystalle aus den neodymarmen Lösungen waren schwach, aber doch ganz entschieden blässerrosa gefärbt und zeigten im Spectrum deutlich die bekannten Absorptionsbänder des Neodyms.

Neodymarme Krystalle.

Spec. Gew.	Gefunden		Daraus berechnet		
	Oxydsumme	Neodymoxyd	$\text{Di}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_2O
1) 2.775	47.44 pCt.	4.71 pCt.	9.30 pCt.	72.08 pCt.	18.62 pCt.
2) 2.735	46.63 »	6.53 »	12.89 »	68.12 »	19.09 •
3) 2.700	46.16 »	7.03 »	13.88 »	66.49 »	19.63 »

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende molekulare Zusammensetzungen:

	$\text{Di}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_2O
1)	1	6.5	36.5
2)	1	4.4	26.9
3)	1	4.0	25.8

Wie aus den Tabellen ersichtlich, überwiegt das Wismuth in diesen Metallen gegenüber dem Neodym. Daher konnte man erwarten, dass der Wassergehalt der Mischkrystalle dem Wassergehalt des Wismuthnitrates sich anpassen würde, d. h. dass die Mischkrystalle »5aq« enthalten sollten. Die Analysen zeigen nun auch dieses Verhältniss; man kann daher diese Mischkrystalle unter folgender genereller Formel schreiben:



Aus solchen Lösungen, in denen Neodym vorherrschend war, bekam ich Krystalle von einem ganz anderen Aussehen, sowohl krystallographisch wie auch in Bezug auf die Farbe, die bei diesen Krystallen viel stärker war, als bei den oben erwähnten neodymarmen Mischkrystallen.

Beispiele von einigen Analysen und spec. Gewichten solcher wismutharmer Krystalle sind in den folgenden Tabellen beigefügt.

Wismutharme Krystalle.

Spec. Gew.	Gefunden		Daraus berechnet		
	Oxydsumme	Neodymoxyd	$\text{Di}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_2O
4) 2.348	39.95 pCt.	29.48 pCt.	58.20 pCt.	17.78 pCt.	24.02 pCt.
5) 2.403	40.94 »	25.34 •	50.03 »	26.49 »	23.48 »
6) 2.474	42.41 »	23.89 »	36.57 »	40.57 »	22.96 »

Die Molekularstructure dieser Mischkrystalle wird also:

	Di(NO ₃) ₃	Bi(N ₃ O) ₃	H ₂ O
4)	3.92	1	29.6
5)	2.26	1	19.4
6)	1.08	1	12.4

In diesen Krystallen ist also das Neodym vorherrschend, wenigstens in Bezug auf das molekulare Verhältniss; in diesem Falle richtet sich der Wassergehalt daher nach dem des Neodymnitrates, er beträgt »6aq«. Diese Mischkrystalle sind also unter folgender Formel zu schreiben:



Zwischen den Nitraten des Wismuths und des Neodyms ist also Isodimorphie zu constatiren, indem das stabile Bi(NO₃)₃ + 5aq Mischkrystalle mit dem labilen Di(NO₃)₃ + 5aq giebt und ebenso das stabile Di(NO₃)₃ + 6aq mit dem labilen Bi(NO₃)₃ + 6aq.

Aus den Lösungen von Wismuthnitrat, welche mit Lanthan- resp. Yttrium-Nitrat versetzt wurden, sind Krystalle erhalten worden, deren spec. Gew. und chemische Zusammensetzung dahin deuten, dass auch hier Mischkrystalle von variirender Zusammensetzung entstehen. Auch in diesem Falle ist also Isodimorphie zwischen Wismuthnitrat einerseits und den Nitraten des Lanthans und Yttriums andererseits vorhanden.

Was die krystallographischen Verhältnisse anbelangt, so sind sie noch nicht völlig eingehend untersucht; ich hoffe aber die Resultate dieser Untersuchungen weiterhin mittheilen zu können.

Uebrigens will ich die Isomorphie, resp. Isodimorphie zwischen den Salzen des Wismuths einerseits und der seltenen Erden andererseits einer eingehenden Untersuchung unterziehen.

Würden auch dabei isodimorphe Mischkrystalle erhalten werden, so würde dies dafür sprechen, dass die seltenen Erden im Schema Mendelejeff's als eine grosse Gruppe nächst Baryum stehen müssen, wie es ja auch Retgers in Zeitschr. f. phys. Chemie 16 schon vorgeschlagen hat. Doch findet vielleicht das Wismuth seinen Platz eher in der mit Bor beginnenden Verticalreihe, als an der ihm von Retgers angewiesenen Stelle. Durch diese veränderte Stellung des Wismuths würde ja auch der von Retgers hervorgehobene, scharfe Unterschied zwischen dem Schema Mendelejeff's und dem Aenderungsvorschlage Retgers' wegfallen.

Upsala, Mai 1898.