

340. Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby: Ueber die Doppelnitrate des vierwerthigen Cers und des Thoriums.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die Fähigkeit der Metallnitrate, Doppelsalze mit anderen Nitraten zu bilden, scheint nach den bisherigen Erfahrungen auf einige wenige Elemente oder Elementgruppen beschränkt zu sein. Schottländer¹⁾ hat zuerst in einer interessanten Arbeit die Golddoppelnitrate vom Typus $R^1 Au(NO_3)_4$ kennen gelehrt. Dieselben verdanken ihre Existenz offenbar der ausgeprägten Neigung des dreiwertigen Goldes, in Complexe vom Typus AuX_4 überzugehen. In diesem Sinne sind sie als Salze eines sauren Goldnitrats — einer »Goldnitratsalpetersäure« $HAu(NO_3)_4$ — zu betrachten, die sich nach Schottländer's Angaben leicht darstellen lässt. Das dem dreiwertigen Golde in vielen Beziehungen nahe verwandte dreiwertige Thallium bildet, wie R. J. Meyer gefunden hat, ebenfalls solche Nitratdoppelsalze. Dieselben leiten sich aber zum Unterschied von den Goldnitraten von der allgemeinen Form $R^1_2 Tl(NO_3)_3 = Tl(NO_3)_3 \cdot 2RNO_3$ ab; auch ist ein ihnen zu Grunde liegendes saures Nitrat nicht bekannt. Dieser Unterschied dürfte mit der im Vergleich zum Goldoxyd weit stärker basischen Natur des Thalliumoxyds zusammenhängen, welche die Bildung complexer Ionen weniger begünstigt. — Am auffallendsten ausgeprägt ist die Tendenz zur Bildung von Doppelnitraten bei den sogenannten seltenen Erden. Cer, Lanthan und die Didymcomponenten, ebenso wie die Glieder der Yttriumgruppe, bilden übereinstimmend wohlcharakterisirte, meist schön krystallisirende Doppelnitrate, welche zum grössten Theil gut untersucht sind. Dies gilt jedoch nicht von den Nitraten des vierwerthigen Cers, über deren Eigenschaften und Zusammensetzung sich in der Literatur mannigfache Widersprüche finden, obwohl das Ceriammoniumnitrat in der Geschichte der Trennung des Cers von seinen Begleitern eine hervorragende Rolle gespielt hat.

Im Folgenden soll vorläufig ganz kurz unter Hervorhebung der wichtigsten Ergebnisse über eine Untersuchung berichtet werden, die die genauere Kenntniss der Cerinitrate zum Ziel hat und sich ausserdem auch auf die Doppelsalze des Thoriumnitrats erstreckt, welche bisher noch unbekannt waren. Eine detaillirte Darstellung der Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, soll später an anderem Orte veröffentlicht werden. Die analytischen Zahlen werden hier nur bei einigen Salzen mitgetheilt.

¹⁾ Schottländer, »Ueber das Salpetersäure-Goldnitrat etc.«, Inaug.-Diss., Würzburg 1884.

Cerinitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH}$. Beim Eindampfen der rothen Lösung von Cerdioxyhydrat in concentrirter Salpetersäure erhielt Berzelius eine gelbe, syrupöse, honigartige Masse. Wir fanden, dass dieselbe deutlich krystallinisch wird, wenn man sie auf Thon streicht und dann an der Luft Feuchtigkeit anziehen lässt. Eine zufällige Beobachtung zeigte ferner, dass man das Nitrat in schön ausgebildeten orangerothen Krystallen erhält, wenn man die salpetersaure Lösung mit Calciumnitrat versetzt und sie dann über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkali stehen lässt. Offenbar wird die Krystallisation in diesem Falle dadurch befördert, dass das zugesetzte Calciumnitrat die Löslichkeit des Cerinitrats in der Salpetersäure herabdrückt. Die Analyse zeigt, dass man es mit einem basischen Salze zu thun hat.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}^1$. Ber. Ce 35.26, NO_3 46.85, H_2O 15.87, activer O 2.01.
Gef. » 34.51, 34.37, » 47.2, » 16.06. » » 1.88.

Cer ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Dieses schön krystallisirende dunkelrothe Salz ist zuerst von Holzmann (Journ. für prakt. Chem. 84, 79) dargestellt worden; nach den Angaben dieses Autors krystallisirt es mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Auer v. Welsbach (Monatsb. für Chem. 5, 508) und Schottländer (diese Berichte 25, 381), die das Salz zur Abscheidung des Cers aus Gemischen der seltenen Erden zuerst anwandten, sprachen sich über den Wassergehalt nicht aus, während Muthmann (Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 457) auf Grund einer jodometrischen Bestimmung des Gehaltes an vierwerthigem Cer ein Molekül Krystallwasser annehmen zu müssen glaubt. Thatsächlich erscheint die Analyse von Muthmann im Hinblick auf das hohe Molekulargewicht des Salzes und mit Rücksicht darauf, dass dasselbe bei der Darstellung leicht in etwas reducirtem Zustande erhalten wird, nicht als ausschlaggebend. Unsere Analysen haben uns niemals einen Wassergehalt der Verbindung ergeben, und zwar überzeugten wir uns von der Abwesenheit des Wassers direct in der Weise, dass wir die Verbindung mit Kupferoxyd im Rohr unter Vorlegung einer langen Kupferspirale verbrannten und das ge-

¹⁾ Die Cerbestimmung wurde in diesem und in den analogen Fällen durch Glühen der Substanz und Wägung als CeO_2 ausgeführt; wo dies nicht angängig war, wurde das Cer aus ganz schwach saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Die Salpetersäure wurde theilweise durch Ueberführung in NO mittels Eisenchlorür nach der Methode von Kubel-Tiemann in der von L. Spiegel angegebenen Modification, theilweise auch im Nitrometer von Lunge bestimmt; der Wassergehalt wurde in allen Fällen direct durch Erhitzen im Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegten, möglichst langen Spiralen von blankem Kupfer ermittelt; der Oxydationsgrad der Verbindungen schliesslich wurde nach v. Knorre (Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 687) durch Titration mit Wasserstoffsperoxyd und Permanganat festgestellt.

bildete Wasser im Chlorcalciumrohr auffingen. Es trat dabei niemals wesentlich mehr Wasser auf, als dem Ammoniumwasserstoff entsprach.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ber. H_2O 13.14, Ce 25.55, NO_3 67.88.
Gef. » 13.71, » 25.50, 25.58, » 67.6, 67.05.
 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 16.00.

Die Bestimmung des Oxydationsgrades nach v. Knorre¹⁾ ergab:
Ber. disponibler O 1.46. Gef. disponibler O 1.42.

Das Ceriammoniumnitrat löst sich in Wasser leicht auf, ohne dabei Reduction zu erfahren; die Lösung ist weitgehend hydrolysiert, wie uns eine Reihe von Leitfähigkeitsbestimmungen gezeigt haben; trotzdem lässt sich das Salz unzersetzt aus Wasser umkrystallisiren. Die so erhaltenen Krystalle enthalten aber ebensowenig Krystallwasser, wie die aus Salpetersäure gewonnenen, ein Umstand, der wohl am deutlichsten dafür spricht, dass das Salz überhaupt nicht mit Wasser zu krystallisiren vermag. Auch mit organischen Lösungsmitteln giebt es tief roth gefärbte Lösungen, in denen man ein komplexes Ion, $\text{Ce}(\overline{\text{NO}_3})_6$ anzunehmen berechtigt ist; wenigstens haben uns qualitative Ueberführungsversuche gelehrt, dass in alkoholischer Lösung eine Wanderung des gefärbten Ions von der Kathode zur Anode stattfindet.

Ganz ähnlich wie das Ammoniumsalz verhalten sich das Rubidium- und das Cäsium-Salz, die zum ersten Mal dargestellt wurden; nur sind diese Salze schwerer löslich in Salpetersäure, als jenes. Die Zusammensetzung entspricht ebenfalls dem Typus $\text{R}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. — Schwieriger im reinen Zustande darzustellen ist das Kaliumsalz, weil es sich mit grosser Leichtigkeit reducirt. Holzmann giebt ihm die Formel $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; es scheint aber nach unseren Bestimmungen zu urtheilen, dass auch dieses Salz, wie das Ammoniumsalz, wasserfrei krystallisirt; die Untersuchung über diesen Punkt ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

Holzmann hat dann ferner ein Magnesiumsalz $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ und ein Zinksalz $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ darstellt; diese Salze wurden von Zschiesche²⁾ von neuem untersucht und für Verbindungen von Ceri- mit Cero-Verbindungen erklärt im Sinne der Formel



Noch weiter ging Rammelsberg⁴⁾, welcher den beiden erwähnten Salzen überhaupt den Charakter von Cero-Verbindungen ab-

¹⁾ l. c.

²⁾ Die Formeln von Holzmann und Zschiesche basiren noch auf der veralteten Annahme der beiden Ceroxyde CeO und Ce_2O_4 ; sie sind hier in moderner Fassung wiedergegeben.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 107, 65.

⁴⁾ Diese Berichte 6, 86.

sprach, da sie nach seinen Beobachtungen nach mehrfachem Umkrystallisiren rein weiss erhalten würden, mithin Cero-Verbindungen seien.

Um diese Verhältnisse kennen zu lernen, stellten wir das Magnesium- und das Zink-Salz von Neuem dar und fanden, dass aus einer mit Magnesiumnitrat oder Zinknitrat versetzten, concentrirt salpetersauren Cerinitratlösung — falls man jede Reduction durch Staub oder Salzsäuredämpfe vermeidet — sich bei spontanem Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum schön krystallisirende rothe Doppelsalze ausscheiden, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren ihre Farbe nicht ändern und der Analyse nach nur vierwerthiges Cer enthalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Form $R^{II}Ce(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Die Misserfolge von Zschiesche und Rammelsberg mögen darauf zurückzuführen sein, dass sie mit zu verdünnter Salpetersäure arbeiteten. In wie hohem Grade die Lösungen dieser Salze zur Reduction neigen, geht daraus hervor, dass sie beim Verdunsten über Chlorcalcium oder Aetzkalk regelmässig unter Abschwächung ihrer Farbe theilweise Reduction erleiden, während dies beim Verdunsten über Schwefelsäure niemals der Fall ist, offenbar, weil aus jenen Trockenmitteln durch die Salpetersäuredämpfe Salzsäure frei gemacht wird, gegen die diese Lösungen äusserst empfindlich sind.

Doppelsalze des Cerinitrats mit anderen Nitraten zweiwerthiger Metalle als den erwähnten, haben früher weder Holzmann noch Zschiesche darstellen können; wir fanden jedoch, dass die Nitrate von Nickel, Kobalt und Mangan mit dem Cerinitrat wohlcharakterisirte Doppelsalze bilden, wenn man nur bei ihrer Darstellung bestimmte Bedingungen bezüglich der Concentration der Salpetersäure einhält. Diese Salze werden allerdings schon in Lösung unter der Einwirkung der Wärme und des Wassers sehr leicht zersetzt und sind daher schwer ganz rein zu erhalten. Ihre Zusammensetzung ist völlig analog der des Magnesium- und des Zink-Salzes, entspricht also der Formel $R^{II}Ce(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. — Als Beispiel sei die Analyse des Nickelsalzes angeführt, welches in gut ausgebildeten braungelben Krystallen erhalten wurde.

$NiCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Ber. Ce 19.58, Ni 8.25, NO_3 52.06, dispon. O 1.12.

Gef. » 19.16, » 9.19, » 51.81, » » 1.09.

Am leichtesten zersetzlich ist das Mangansalz, welches durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit unter Abscheidung von höheren Manganoxiden zerfällt. Die Versuche mit anderen Metallnitraten haben noch keine sicheren Ergebnisse geliefert.

Thoriumdoppelnitrate. Wie oben erwähnt, sind Doppelsalze des Thoriumnitrats mit anderen Nitraten bisher unbekannt. Wir

fanden, dass aus salpetersauren Lösungen der gemischten Salze, je nach dem Verhältniss der angewendeten Nitrate und der Concentration der Säure, verschiedene Reihen meist prächtig krystallisirender Doppelsalze entstehen, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden, und zwar lassen sich ihrer Zusammensetzung nach drei verschiedene Typen unterscheiden:

I. $\text{ThR}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Diesem Typus gehört das eine der beiden erhaltenen Ammoniumsalze, $\text{Th}(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, an.

$\text{Th}(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 35.69, NH_4 2.77, NO_3 47.7.
Gef. » 35.76, » 2.83, » 47.8, 47.0.

Ändert man die Concentrationsbedingungen bei der Darstellung in bestimmter Weise, so bildet sich ein anderes Ammoniumsalz, welches der allgemeinen Form

II. $\text{ThR}_1^{\text{I}}(\text{NO}_3)_6$ entspricht also dem Ceriammoniumnitrat analog zusammengesetzt ist. Denselben Typus repräsentiren — wie auch in der Cer-Reihe — das Rubidium- und das Caesium-Salz.

Die Analyse des Rubidiumsalzes ergab:

$\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ber. Th 29.94, Rb 22.06, NO_3 48.00.
Gef. » 30.03, 30.04, » 21.97, 21.92, » 47.95, 47.62.

Einen dritten Typus repräsentiren die sehr schön krystallisirenden Zink-, Magnesium-, Strontium-, Mangan-, Kobalt- und Nickel-Doppelsalze, welche der allgemeinen Zusammensetzung

III. $\text{ThR}_{\text{II}}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ folgen. Als Beispiel aus dieser Gruppe sei die Analyse des Zinksalzes angeführt.

$\text{ThZn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 28.52, Zn 8.04, NO_3 45.7.
Gef. » 28.22, 28.17, » 7.79, » 44.4.

Die Glieder der beiden Typen II und III sind völlig analog zusammengesetzt den entsprechenden Ceri-Doppelsalzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$
$\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	$\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$
$\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	$\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$
$\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
$\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
$\text{MnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
	$\text{SrTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Bei dieser absoluten Analogie in der Zusammensetzung der beiden Reihen liegt der Gedanke nahe, dass auch die krystallographischen Verhältnisse analoge sind. Die Untersuchung nach dieser Richtung hat Hr. Dr. Arthur Sachs, Assistent am Mineralogischen Institut der

Universität Breslau, gütigst übernommen, doch ist dieselbe noch nicht weit genug gediehen, um darüber berichten zu können. —

Eine besondere Stellung unter den Doppelnitraten des Thoriums nimmt das Kaliumsalz ein. Dasselbe hat bisher nur in der Form eines sauren Salzes erhalten werden können, wie man auch die Concentrationsverhältnisse bei der Darstellung modificirte. Die Zusammensetzung ist auffallend, sie entspricht der Formel $\text{ThK}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder aufgelöst $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3 \text{KNO}_3 \cdot 3 \text{HNO}_3$.

$\text{ThK}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 21.85, K 11.02, NO_3 58.40.

Gef. » 22.61, » 11.34, » 58.12, 58.98.

Diese Verbindung zeichnet sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Die grossen Krystalle zeigen ideal ausgebildete, glänzende Flächen, die aber an der Luft sehr bald trübe werden. Die Substanz giebt dabei Wasser und Salpetersäure ab. Bei gelindem Erwärmen oder im Exsiccator verlor sie 3 Mol. Wasser und die freie Salpetersäure.

Berechneter Verlust für $3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{HNO}_3$ 22.88. Gef. 23.47.

Wissenschaftl.-Chem. Laborat. Berlin N.

341. O. Doebner: Synthese der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Der Saft der unreifen wie der reifen Vogelbeeren — der Früchte von *Sorbus aucuparia* — enthält bekanntlich ein stechend riechendes und betäubend wirkendes Oel, das Vogelbeeröl oder Sorbinöl, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften zuerst von A. W. Hofmann¹⁾ 1859 untersucht wurden. Hofmann fand, dass es entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ zusammengesetzt ist und dass es durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder durch Schmelzen mit Alkalien in die isomere, schön krystallisierende Sorbinsäure übergeht, welche später auch Gegenstand der Untersuchung von Fittig und Barringer²⁾, sowie Fittig und Kachel³⁾ gewesen ist.

Vor einigen Jahren⁴⁾ ist es mir gelungen, die Structur sowohl der krystallinischen Sorbinsäure wie auch des flüssigen Sorbinöls (»Parasorbinsäure« nach Hofmann) aufzuklären. Die Erstere besitzt

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 129.

²⁾ Fittig und Barringer, Ann. d. Chem. 161, 307.

³⁾ Fittig und Kachel, Ann. d. Chem. 108, 276; 200, 44.

⁴⁾ Doebner, diese Berichte 23, 2376; 27, 344.