

sich Nitrosyl-schwefelsäure in beiden Flüssigkeiten aufzulösen vermag. In absolutem Alkohol sind beide Stoffe ebenfalls löslich, während Äther ohne Einwirkung ist. Bei 80° schmilzt die Nitrosyl-selensäure unter Zersetzung, also bei fast derselben Temperatur wie die Nitrosyl-schwefelsäure. Sie ist außerordentlich reaktionsfähig und tritt z. B. mit organischen Aminen sofort in Umsetzungen ein, die wir aber noch nicht vollständig aufgeklärt haben.

86. Wilhelm Prandtl: Dichte und Molekularvolumen des Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Samarium- und Europiumoxyds.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 1. Februar 1921.)

Die physikalisch-chemischen Konstanten auch der leichter zugänglichen seltenen Erden und ihrer Verbindungen sind noch recht mangelhaft bekannt. Man sucht in den Handbüchern z. B. vergeblich nach der Dichte der Praseodymoxyde, des Neodymoxyds oder des Europiumoxyds; der abnorme Wert für die Dichte des Samariumoxyds, den Abeggs Handbuch angibt, dürfte wohl durch einen Druckfehler verursacht sein. Nur für das Lanthanoxyd ist ein von Muthmann und Weiß¹⁾ bestimmter zuverlässiger Wert vorhanden. Und doch müßten die Dichten der Erdoxyde eigentlich den Forschern, welche die Atomgewichte der Erdmetalle aus dem Verhältnis $\text{Me}_2\text{O}_3 : \text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ bestimmt haben, zur Reduktion ihrer Wägungen auf den leeren Raum bekannt gewesen sein.

Ich habe im Laufe der letzten Jahre Lanthan-, Praseodym-, Neodym- und Samariumoxyd in ziemlich erheblichen Mengen und von sehr hohem Reinheitsgrade hergestellt; auch das von mir gewonnene Europiumoxyd ist, wenn es auch seiner kleinen Menge (13 g) wegen nicht so weitgehend gereinigt werden konnte wie die übrigen genannten Cererden, doch einerseits völlig frei von den benachbarten gefärbten Cererden (Samarium und Neodym), andererseits von Terbinerde, von der sich schon sehr kleine Mengen durch die Färbung des Oxyds bemerkbar machen. Als Verunreinigung meines Europiumoxyds kommen lediglich kleine Mengen von Gadoliniumoxyd in Betracht, die jedoch ohne Einfluß auf die Dichte des Europiumoxyds sind, da die Dichten beider Oxyde nahezu gleich groß sind. Der Wunsch mehrerer Fachgenossen, die Dichte der genannten Erdoxyde kennen zu lernen, konnte deshalb von mir leicht erfüllt werden, und

¹⁾ A. 331, 28 [1904].

da meine Messungen vielleicht für weitere Kreise von Interesse sind, gebe ich sie hiermit bekannt.

Die Dichte der Erdoxyde ist stark abhängig von der Art ihrer Darstellung und von der Temperatur, auf die sie erhitzt wurden. Die Nitrate der Erden liefern beim Glühen sehr lockere poröse Oxyde, die nicht frei von adsorbierten Gasen zu erhalten sind und infolgedessen nur geringe Dichte zeigen. Das Gewicht einer gewogenen Menge dichten Erdoxyds (aus dem Oxalat) nimmt zu, wenn man es über das Nitrat in lockeres Oxyd umwandelt. Die Erdsulfate gehen beim Glühen nur sehr schwer in SO_2 -freie Oxyde über. Am leichtesten erhält man dichte Oxyde aus den Oxalaten; ich habe deshalb die Oxyde La_2O_3 , Pr_4O_7 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 und Eu_2O_3 durch Veraschen der Oxalate in Platintiegeln im elektrisch geheizten Tiegelofen und Glühen der Oxyde auf Gewichtskonstanz bei etwa 900° dargestellt. Das Praseodymoxyd Pr_2O_3 wurde durch Reduktion des schwarzen Oxydes Pr_4O_7 im Wasserstoffstrom im elektrisch geheizten Quarzglasrohr bei etwa 900° hergestellt. Die frisch dargestellten, sorgfältig vor Feuchtigkeit und Kohlensäure geschützten Oxyde wurden in das mit reinem Toluol gefüllte Pycnometer eingetragen und durch Auskochen im Vakuum von Luft befreit. Das Pycnometer wurde schließlich stets bei der im Thermostaten auf $\frac{1}{10}^\circ$ genau eingestellten Temperatur von 15° bis zur Marke gefüllt.

Die für die Dichten der Oxyde vom Typus Me_2O_3 gefundenen, auf den luftleeren Raum und auf Wasser von 4° bezogenen Werte, sowie die daraus berechneten Molekularvolumina zeigt folgende Tabelle, in die auch noch der von R. J. Meyer in Abeggs Handbuch für die Dichte des Gadoliniumoxyds angegebene Wert aufgenommen wurde.

Ordnungszahl und Atomgewicht	Oxyd	Farbe	d_{40}^{15}	Molekular- Volumen
57. La 139.0	$\text{La}_2\text{O}_3 = 326.0$	reinweiß	6.51	50.08
59. Pr 140.9	$\text{Pr}_2\text{O}_3 = 329.8$	grüngelb	6.87	48.01
60. Nd 144.3	$\text{Nd}_2\text{O}_3 = 336.6$	rötlich blaugrau	7.24	46.49
62. Sm 150.4	$\text{Sm}_2\text{O}_3 = 348.8$	{ weiß mit gelb- lichem Ton }	7.43	46.95
63. Eu 152.0	$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 352.0$	{ fast weiß mit röt- lichem gelbem Ton }	7.42	47.44
64. Gd 157.3	$\text{Gd}_2\text{O}_3 = 362.6$	farblos	7.407	48.95

Die Dichte des schwarzen Praseodymoxyds Pr_4O_7 bei 15° wurde zu 6.71 (bezogen auf Wasser von 4° und den leeren Raum), die Dichte des durch Verglühen des Nitrats erhaltenen lockeren Europiumoxyds unter den gleichen Bedingungen zu 6.55 gefunden.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß unter vergleichbaren Bedingungen die Dichte der genannten Oxyde mit steigendem Atomgewicht des Erdmetalles bis zum Samariumoxyd zu- und dann langsam wieder abnimmt; dementsprechend zeigt das Molekularvolumen ein Minimum beim Neodymoxyd.

Das Oxyd des dreiwertigen Cers ($Ce = 140.25$, Ordnungszahl 58) Ce_2O_3 ist nicht bekannt; das Erdmetall mit der Ordnungszahl 61 harrt noch der Entdeckung.

Versuche.

Die angegebenen Werte für die Dichten sind aus folgenden Beobachtungen abgeleitet:

Gewicht des leeren Pyknometers	26.8830	} Mittel aus 6 Versuchen
» » Pyknometers mit Wasser von 15° . . .	59.8190	
» » » » Toluol » 15°	55.5550	

Dichte des Toluols bez. auf Wasser von 4° und den leeren Raum: 0.8699.

	Angewandte Menge Erdoxyd	Gewicht des Pykno- meters mit Toluol und Erdoxyd
	g	g
La_2O_3	6.3295	61.0400
Pr_2O_3	{ 3.7918 5.9865 ¹⁾	{ 58.8675 60.7832
Nd_2O_3	10.0694	64.4160
Sm_2O_3	7.2054	61.9180
Eu_2O_3 aus Oxalat	{ 6.4256 4.9565 ¹⁾	{ 61.2300 59.9305
Eu_2O_3 aus dem Nitrat	4.0275	59.0485
Pr_4O_7	9.3151	63.6640

¹⁾ Andere Probe.