Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate.

Von
J. KOPPEL.

Mit 2 Figuren und 2 Tafeln im Text.

Im Jahre 1898 veröffentlichten W. MUTHMANN und H. RÖLIG¹ eine Untersuchung „Über die Löslichkeit des schwefelsauren Ceroyduls in Wasser“, durch welche sichere Grundlagen für die Trennung der Ceriterden durch fraktionierte Kristallisation der Sulfate geschaffen werden sollten.

Eine gelegentliche genauere Betrachtung des MUTHMANN-RÖLIGschen Löslichkeitsdiagrammes brachte mich nun zu der Überzeugung, daß die dargestellten Löslichkeitslinien nicht richtig sein könnten, weil ihr Verlauf nicht mit der Gleichgewichtslehre in Übereinstimmung ist.

MUTHMANN und RÖLIG haben die Löslichkeiten der Cerosulfathydrate mit zwölf, acht und fünf Molen Wasser bestimmt. Die gefundenen Werte sind in der nebenstehend reproduzierten Originalzeichnung zusammengestellt. Aus dieser Figur ergibt sich nach den Erläuterungen der Autoren, daß das 12-Hydrat von 0° — 27.5° stabil ist, während das stabile Gebiet des 8-Hydrats zwischen 27.5° und 72° , das des 5-Hydrats zwischen 72° und 100° liegt. Über die Umwandlungspunkte setzen sich aber nun die Löslichkeitslinien in die Gebiete des labilen Gleichgewichtes fort und zwar konnte die labile Löslichkeitslinie des 8-Hydrats bis 0° , die des 5-Hydrats bis 40° nach unten experimentell verfolgt werden.

Zwei Dinge sind nun an diesem Diagramm auffällig: 1. die Konkavität der Löslichkeitskurven des 8- und 12-Hydrats gegen

---

¹ Z. anorg. Chem. 16, 450—462.

die Temperaturaxe, 2. die Tatsache, daß in den labilen Gebieten des 8- und 5-Hydrats (von 0—27.5° und von 40—72°) den labilen Hydraten ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eine geringere Löslichkeit zukommt als den in den gleichen

Fig. 1.

Temperaturintervallen stabilen Hydraten ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Zur Temperaturaxe konkave Löslichkeitslinien sind bisher äußerst selten beobachtet worden; mit Sicherheit nur in einigen

Fällen, wo ein Maximum der Löslichkeit auftritt; von LUMSDEN¹ ist sogar ihre Möglichkeit bestritten worden, doch läßt sich theoretisch der Beweis für LUMSDENS Behauptung nicht erbringen. Dagegen ist die von MUTHMANN und RÖLIG gezeichnete Kurvenlage der labilen und stabilen Hydrate direkt mit der Theorie im Widerspruch; denn „Die Löslichkeit verschiedener fester Stoffe, die mit demselben Lösungsmittel übereinstimmende Lösungen ergeben können, folgt der umgekehrten Reihenfolge ihrer Beständigkeit; die beständigste Form gibt also die verdünnteste Lösung, die unbeständigste die konzentrierteste.“ (OSTWALD, Lehrbuch, II. 2. S. 781.) Der Beweis für die Richtigkeit des Satzes läßt sich im vorliegenden Falle leicht erbringen: Wenn nach MUTHMANN und RÖLIG z. B. bei 50° das stabile 8-Hydrat eine größere Löslichkeit besitzt, als das labile 5-Hydrat, so würde eine gesättigte Lösung des letzteren noch eine gewisse Quantität vom 8-Hydrat aufnehmen können; wird nun die in bezug auf 8-Hydrat gesättigte, in bezug auf 5-Hydrat übersättigte Lösung von ihrem Bodenkörper getrennt und mit 5-Hydrat geimpft, so kristallisiert 5-Hydrat aus und daneben verbleibt eine an 5-Hydrat gesättigte Lösung. Es würden sich also durch Wiederholung dieses Prozesses beliebige Mengen des Oktohydrats ohne Energieaufwand in 5-Hydrat verwandeln lassen; das aber steht in Widerspruch mit den angenommenen Stabilitätsverhältnissen, denn nach der bekannten Definition ist der Stoff *A* stets der labile gegenüber *B*, der sich in Berührung mit dem letzteren in *B* umwandelt. Entweder also ist hier bei 50° 5-Hydrat stabiler als 8-Hydrat, oder aber, wenn dies nicht der Fall ist, so muß das 8-Hydrat eine geringere Löslichkeit haben, als das 5-Hydrat.

Auch ganz allgemein läßt sich der oben ausgesprochene Satz über die Beziehungen zwischen Stabilität und Löslichkeit beweisen.²

Es sei die Umwandlungstemperatur eines Hydrats *A* in das Hydrat *B* T^0 . Von dem System 1 Mol *A* + *x* Mol H_2O , in dem *x* gerade die zur Herstellung einer bei T^0 gesättigten Lösung erforderliche Wassermenge ist, kann man nun bei T^0 auf zwei Wegen zur gesättigten Lösung kommen. 1. Man löst das Mol *A* direkt in den *x* Molen Wasser, wobei die Wärmetönung q_A betrage. 2. Man läßt zunächst bei T^0 die Umwandlung von *A* in *B* erfolgen, wobei

¹ Journ. Chem. Soc. London 81. (1902), 363.

² Durchgeführt konnte ich diesen Beweis, der prinzipiell nicht neu ist, nirgends finden; ich teile ihn deswegen mit.

die Wärmetönung q_U sei, und läßt dann das umgewandelte System mit dem Wasser zur gesättigten Lösung zusammentreten, wobei die Wärmetönung q_B auftritt. Da bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeiten von A und B identisch sind, muß man in beiden Fällen zu identischen Lösungen gelangen, und da man von den gleichen Systemen ausgegangen ist, so muß zwischen den entwickelten Wärmemengen die Beziehung bestehen:

$$q_A = q_B + q_U \text{ oder } q_A - q_U = q_B \quad (1)$$

Nun ist die Änderung der Löslichkeit eines Stoffes mit der Temperatur $\left(\frac{d \ln C}{dT}\right)^1$ mit der Lösungswärme (q) durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC}\right)_T} = - \frac{Q}{T \left(\frac{dP}{dC}\right)_T} \quad (2)$$

Hier bedeutet q die Wärme, die aufgenommen wird, wenn sich 1 Mol bis zur Sättigung in reinem Lösungsmittel löst, q_C die Wärmemenge, die beim Übergange des reinen Lösungsmittels in eine unendlich große Menge der gesättigten Lösung absorbiert wird; $Q = q - q_C$ ist die sogenannte „letzte“ oder „theoretische“ Lösungswärme, T ist die absolute Temperatur und $\left(\frac{dP}{dC}\right)_T$ die (unbekannte) Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration bei konstanter Temperatur. Die Bedeutung der Formel besteht darin, daß sie aus der Größe Q auf den Verlauf der Löslichkeitskurve zu schließen gestattet. Das Vorzeichen der Größe $\frac{d \ln C}{dT}$ wird nämlich entschieden durch das Vorzeichen von Q , wenn letztere im thermodynamischen Sinne (positiv bei Absorption von Wärme) gerechnet wird, da $\left(\frac{dP}{dC}\right)_T$ aller Erfahrung nach positiv ist. Demnach steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, wenn Q (thermodynamisch) positiv ist, im entgegengesetzten Falle nimmt die Löslichkeit ab.

Wendet man nun die Formel 2 auf die Hydrate A und B bei der Umwandlungstemperatur T an, so erhält man für A :

---

¹ $\ln C$ bezeichnet den natürlichen Logarithmus der Konzentration.

$$\frac{d \ln C_A}{dT} = \frac{q_A - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T} \quad (3)$$

und für B :

$$\frac{d \ln C_B}{dT} = \frac{q_B - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T}$$

Es ist nun aber nach (1) $q_B = q_A - q_U$, also ergibt sich

$$\frac{d \ln C_B}{dT} = \frac{(q_A - q_U) - q_C}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T} \quad (4)$$

Hieraus folgt zunächst, daß im Umwandlungspunkte eine sprungweise Änderung der Löslichkeit stattfindet, da der für die Größe $\frac{d \ln C}{dT}$ maßgebende Wert q_A eine plötzliche Änderung um q_U erfährt.

Durch Subtraktion der Gl. 4 von Gl. 3 erhält man dann

$$\frac{d \ln C_A}{dT} - \frac{d \ln C_B}{dT} = \frac{q_U}{T \left(\frac{dP}{dC} \right) T}.$$

Für positive Werte von $\frac{d \ln C}{dT}$ ist also $\frac{d \ln C_B}{dT} < \frac{d \ln C_A}{dT}$.

Für negative Werte dagegen ist $\frac{d \ln C_B}{dT}$ negativ größer als $\frac{d \ln C_A}{dT}$. Im ersteren Falle verläuft die Löslichkeitskurve von B

oberhalb des Umwandlungspunktes flacher, im letzteren steiler als die des hier labilen A wegen der bekannten Beziehungen zwischen Vorzeichen des Differentialquotienten und Zu- oder Abnahme der Funktion. In beiden Fällen also erscheint die Kurve von B der labilen von A gegenüber im Sinne des Uhrzeigers gedreht, d. h. die Löslichkeit des oberhalb T stabilen Hydrates B ist hier stets kleiner als die des labilen Hydrats A .

Nachdem theoretisch die Unmöglichkeit des von MUTHMANN und RÖLIG angegebenen Kurvenverlaufes erkannt war, mußte ich die Löslichkeitslinien der Cerosulfathydrate von neuem experimentell feststellen, weil schließlich immerhin die Möglichkeit zugegeben werden konnte, daß die Theorie nicht ausreichend sei, oder vielleicht

nicht ordnungsgemäß angewandt war. Die folgenden Ausführungen werden zeigen, daß beide Annahmen nicht erforderlich sind. Meine Versuche befinden sich — wie vorausgeschickt werden mag — in bestem Einklang mit der Theorie, und die Angaben von MUTHMANN und RÖLIG sind nur aus sehr erheblichen experimentellen Fehlern zu erklären.

Die Hydrate des Cerosulfats.

Um bei den folgenden Löslichkeitsbestimmungen die Übersicht zu erleichtern, sollen hier zunächst Darstellungsweisen und Eigenschaften der einzelnen Hydrate des Cerosulfats zusammengestellt werden. Ihre Stabilitätsverhältnisse werden erst später besprochen werden. Von den sehr zahlreichen älteren Angaben sind nur die wichtigsten herangezogen.

Cerosulfatanhydrid

erhält man durch Entwässern aller Hydrate bei etwa 450° oder aus Cerdioxyd, Cerooxalat und Ceronitrat durch Behandeln mit konzentriertem H_2SO_4 und Verdampfen der überschüssigen Säure bei 400 bis 500°. — Das wichtigste Charakteristikum für das Anhydrid ist seine sehr große Löslichkeit in Eiswasser, die es gestattet, in sehr kurzer Zeit fast beliebig konzentrierte Lösungen von Cerosulfat herzustellen, aus denen man dann je nach der Behandlung die verschiedenen Hydrate gewinnen kann.

Cerosulfatdodekahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Dies Hydrat wurde zuerst von JOLIN¹ in Form asbestartiger Nadeln beim freiwilligen Verdunsten einer konzentrierten neutralen Cerosulfatlösung beobachtet. MUTHMANN und RÖLIG² stellten es in der Weise dar, daß sie zunächst mehr als 20 g Anhydrid in Eiswasser lösten und mit dem Eintragen des Anhydrids fortfuhren, bis die Lösung zu opalisieren begann, worauf sie die Kristallisation in Eis sich vollenden ließen. — Nach meinen Erfahrungen erhält man das 12-Hydrat sicher, wenn man eine möglichst konzentrierte klare Lösung von Cerosulfat herstellt und diese im Eisschrank über Schwefelsäure verdunsten läßt. Die vollständige Kristallisation

¹ *Bull. soc. chim.* [2] 21, 533.

² *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 454.

ist erst nach mehreren Tagen vollendet. Bei mangelhafter Kühlung finden sich gelegentlich einzelne Kristalle von 8-Hydrat vor. — Man erhält das 12-Hydrat auch, wenn man 8- oder 9-Hydrat zirka drei Tage lang bei 0° mit wenig Wasser rührt.

Das 12-Hydrat bildet außerordentlich feine Nadeln, die zu einer watte- oder asbestähnlichen Masse verfilzt sind, seine Kristallform war nicht zu ermitteln. Einige Wasserbestimmungen ergaben folgende Werte:

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden ‰:		
$\text{H}_2\text{O} = 27.55 \%$	27.20	27.31	27.08.

Cerosulfatenneahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Ein Cerosulfat mit $9\text{H}_2\text{O}$ beschrieb MARIGNAC¹ doch zeigte sich bald, daß er nur das 8-Hydrat in Händen gehabt hatte. Als Entdecker des in hexagonalen Prismen kristallisierenden 9-Hydrats ist CZUDNOWITZ² zu bezeichnen, dessen Untersuchungen von HERMANN³ bald bestätigt wurden. Die Angaben dieser beiden Autoren veranlaßten MARIGNAC⁴ zu einer Revision seiner früheren Resultate, wobei er seinen Irrtum einsah, das 9-Hydrat nun wirklich darstellte und dessen Kristallform genau beschrieb. MUTHMANN und RÖLIG⁵ dagegen erhielten das 9-Hydrat niemals und nahmen an, daß es sich vielleicht nur in lanthanhaltiger oder in saurer Lösung bilde. MUTHMANN und RÖLIGs Ansicht blieb aber allein stehend, denn bald nach ihrer Untersuchung beschrieb auch WYROUBOFF⁶ das 9-Hydrat und sprach nun seinerseits die Vermutung aus, daß die Genannten es wegen unzureichender Reinheit ihres Materials nicht erhalten hätten. Auch KRAUS⁷ konnte das 9-Hydrat ohne Schwierigkeit nach MARIGNAC herstellen und ebenso erhielt ich es zuerst. Zur Darstellung des 9-Hydrats soll nach MARIGNAC eine Cerosulfatlösung bei 40—45° an der Luft verdampft werden. Hierbei entsteht jedoch, wie bereits WYROUBOFF bemerkte, und wie auch ich bestätigen konnte, vielfach neben 9-Hydrat das 8-Hydrat. Ich versuchte deswegen die Bildungs-

¹ *Mém. Soc. Phys. Genève* **14** (1855), 201—286. — *Oeuv. compl.* **1**, 380.

² *Journ. prakt. Chem.* **80**, 19.

³ *Journ. prakt. Chem.* **92**, 126.

⁴ *Bibl. Univers. Archives* **46** (1873), 205. — *Oeuv. compl.* **2**, 556.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **16** (1898), 453.

⁶ *Bull. soc. chim.* [3] **25** (1901), 121.

⁷ *Dissert.*, Leipzig 1901. — *Z. Kryst.* **34**, Heft 4.

bedingungen des 9-Hydrats etwas genauer festzulegen. Es wurde stets Anhydrid unter Rühren in Eiswasser gelöst, die filtrierte Lösung mit $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ geimpft und dann bei konstanter Temperatur eingedampft. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über alle Versuche.

Nummer	I		II	III	IV	V
	Es wurd. gelöst a g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in b g Eiswasser		Konzentr. In 100 H_2O sind g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Verdamp- fungs- temp. d. Lsg. ° C.	Verlauf und Produkte der Verdampfung	Analyse des entstehenden Hydrats: Gef. % Wass.
1	10	60	16.6	45	An den Wänden des Glases baumförmige Gebilde; hauptsächlich Nadeln, daneben deutlich Oktohydrat in Oktaedern.	Ausgesuchte Nadeln gaben 22.00 H_2O
2	10	20	50	36	Trotz Impfen war nur Oktohydrat entstanden.	—
3	10	100	10	36 später 44	baumförmige Gebilde und Nadeln.	22.12
4	10	100	10	50	Wie bei Nr. 3.	22.01 22.24 22.21 22.28
5	10	100	10	40—45	Zuerst neben H_9 etwas H_3 . Nach Entfernung der Kristalle wurde Mutterlange schnell bei 45° verdampft. U. d. M. vereinzelte Oktaeder.	22.07
6	25	400	6.25	40—45	Lösg. wurde schnell vollständig trocken gedampft. Nur Nadeln.	22.19 22.11
7	10	60	16.6		Nachdem ein Teil d. Krist. bei 45° ausgeschieden war als H_9 u. H_3 , wurde d. Mutterlange bei Zimmertemp. über H_2SO_4 verdampft. Es resultierte $\text{H}_9 + \text{H}_{12}$.	25.45

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß aus den konzentrierteren Lösungen mit mehr als 10 g Anhydrid auf 100 g Wasser meist trotz des Impfens auch Oktohydrat gebildet wird, während man aus verdünnteren Lösungen reines 9-Hydrat erhält. Ich möchte jedoch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß gelegentlich bei Wiederholung von Versuch 6 in der Hauptsache 8-Hydrat entstand, vielleicht weil die Luft viele Keime des letzteren enthielt. Jedenfalls ist hieraus zu schließen, daß die bei der Bildung von ganz reinem 9-Hydrat mitspielenden Umstände noch nicht völlig aufgeklärt sind. Die Gründe für das meist gleichzeitige Entstehen von 8- und 9-Hydrat¹ werden später besprochen werden.

Das 9-Hydrat kristallisiert in hexagonalen Prismen, die von MARIGNAC² zuerst, sodann von KRAUS³ gemessen worden sind; letzterer fand einfachere Formen und stellte sie in die hexagonalbipyramidale Klasse. Nach MARIGNAC ist das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0.73100$, nach KRAUS $1 : 0.72958$. Dieser fand bei den optisch einachsigen Kristallen schwach positive Doppelbrechung. Das 9-Hydrat ist mit dem entsprechenden Salz des Lanthans vollkommen isomorph. Sein spez. Gew. ist nach KRAUS 2.831, nach WYROUBOFF⁴ 2.841.

Cerosulfat-oktohydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Hydrat ist am längsten bekannt und am häufigsten dargestellt worden. Wie bereits erwähnt, stellte MARIGNAC⁵ seine Kristallform (rhombische Pyramide) fest, in der Meinung 9-Hydrat vor sich zu haben. HERMANN⁶ ermittelte dann die richtige Zusammensetzung der Oktaeder, worauf MARIGNAC⁷ seinen früheren Irrtum verbesserte. Die optischen Eigenschaften des 8-Hydrats wiesen nach DES CLOIZEAUX⁸ gleichfalls auf das rhombische System

¹ WYROUBOFF gibt sogar an, daß stets neben viel 8-Hydrat nur wenig 9-Hydrat entstehe. Das ist wohl nur bei stark übersättigten Lösungen der Fall. BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* **34**, 218, hat 19 Jahre lang aus neutralen Lösungen bei 40–45° niemals 9-Hydrat erhalten können.

² *Oeuv. compl.* **2**, 556.

³ l. c.

⁴ *Bull. soc. franc. de Minéralogie*, Februar 1901.

⁵ *Mém. soc. phys. Genève* **14** (1855), 201–286. — *Oeuv. compl.* **1**, 380.

⁶ *Journ. prakt. Chem.* **92**, 126.

⁷ *Bibl. Univ. Archives* **46** (1873), 193–217. — *Oeuv. compl.* **2**, 556.

⁸ *Mém. des savants étrangers* **18**, 682.

hin. Im Widerspruch zu allen früheren Autoren bezeichnete WYROUBOFF¹ das 8-Hydrat als triklin.

Man erhält das Salz leicht, wenn man eine möglichst konzentrierte Lösung des Anhydrids in Eiswasser auf 45—50° erwärmt. Es ist nicht günstig, die Flüssigkeit verdunsten zu lassen, weil sich sonst, wie ich mehrfach beobachten konnte, am Rande 9-Hydrat abscheidet.

Nach WYROUBOFF² ist das 8-Hydrat triklin und zwar merkwürdigerweise hemiedrisch, wie die genauen Kristallmessungen zeigten. Es besitzt ziemlich starke Doppelbrechung und sehr schwache Dispersion. Die optischen Eigenschaften bestätigen nach WYROUBOFF die Kristallmessungen. $d_{170} = 2.886$.

Einige Analysen gaben mir die folgenden Resultate:

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden ‰:		
$\text{H}_2\text{O} = 20.23 \%$	20.24	20.18	20.07
$\text{CeO}_2 = 48.33 \%$		48.11	

Cerosulfathexahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

HERMANN³ und JOLIN⁴ haben die Existenz dieses Hydrats behauptet; aber weder MUTHMANN und RÖLIG noch ich selbst konnten es je erhalten. Auch WYROUBOFF⁵ hat das 6-Hydrat nicht darstellen können, erklärt vielmehr die Angaben von HERMANN und JOLIN aus dem Auftreten eines Gemisches von 8- und 5-Hydrat, wie er solche mehrfach analysiert hat. Zum mindesten ist also die Existenz dieses Hydrats zweifelhaft.

Cerosulfatpentahydrat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Von OTTO⁶ wurde beobachtet, daß sich beim Erhitzen von Cerosulfatlösungen sternförmig vereinigte farblose Prismen des 5-Hydrats abscheiden, die sich beim Abkühlen wieder lösen. Diese Kristalle sind nach CZUDNOWITZ⁷ monoklin. Das 5-Hydrat ist

¹ *Bull. soc. franc. de Minéralogie*, Februar 1901.

² l. c.

³ *Journ. prakt. Chem.* [1] **30** (1869), 184.

⁴ *Bull. soc. chim.* [2] **20** (1874), 539.

⁵ *Bull. soc. chim.* [3] **25**, 120.

⁶ *Pogg. Ann.* **40**, 404.

⁷ *Journ. prakt. Chem.* **80** (1860) 21.

vielfach analysiert und beschrieben worden u. a. von PETTERSON,¹ JOLIN,² HERMANN,³ WOLF,⁴ WING,⁵ THOMSEN⁶ und MUTHMANN und RÖLIG.⁷ Die erste genauere kristallographische Untersuchung ist — allerdings an didymhaltigen Material — von DES CLOIZEAUX⁸ ausgeführt worden. Später ist dann das 5-Hydrat kristallographisch und optisch sehr eingehend von WYROUBOFF⁹ und KRAUS¹⁰ studiert worden.

Der Weg zur Darstellung des Pentahydrats ist bereits durch die älteste Beobachtung OTTOS gegeben. Man verfährt am zweckmäßigsten so, daß man bei niedriger Temperatur hergestellte Cerosulfatlösungen (Mutterlaugen von 8- oder 9-Hydrat, mäßig konzentrierte Anhydridlösungen) bei 70—100° eindampft. Wichtig ist dabei, daß die Kristallisation aus übersättigter Lösung stattfindet.

WYROUBOFFS Angabe¹¹, es entstehe aus ganz säurefreien Lösungen auch oberhalb 70° neben 5-Hydrat stets 8-Hydrat, konnte ich nicht bestätigen. Es mag zugegeben werden, daß aus sehr stark übersättigten Lösungen vorübergehend 8-Hydrat auch bei 70° entstehen kann; aber jedenfalls muß es sich in Berührung mit 5-Hydrat schnell in dieses umwandeln. So erhielt ich z. B. reines 5-Hydrat, als angefeuchtetes 8-Hydrat nach dem Impfen 24 Stunden lang bei 70° gerührt wurde. Ebenfalls erhält man dies Hydrat, wenn man in siedendes Wasser Anhydrid einträgt und eine Zeitlang kocht. Auffällig ist es, daß aus 9-Hydrat spontan nie 5-Hydrat erhalten werden konnte.

Einige Wasserbestimmungen am 5-Hydrat ergaben folgende Werte.

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:		
$\text{H}_2\text{O} = 13.67\%$	13.49	13.67	13.75%

¹ GMELIN-KRAUT II, 1, S. 512.

² Bull. soc. chim. [2] 21, 533.

³ Journ. prakt. Chem. 92, 125.

⁴ Sill. Am. Journ. [2] 46, 53.

⁵ Sill. Am. Journ. [2] 49, 358.

⁶ Thermochem. Unters. III, S. 190.

⁷ Z. anorg. Chem. 16 (1898), 453.

⁸ Mém. des savants étrangers 18 (1867), 682.

⁹ Bull. soc. franc. Minéralog., Februar 1901.

¹⁰ Dissert. 1901. — Z. Kryst. 34, Heft 4.

¹¹ Bull. soc. chim. [3] 25 (1901), 105.

Das Cerosulfatpentahydrat kristallisiert in monoklinen Prismen; oftmals in Zwillingen, deren Zwillingsene nach MUTHMANN und RÖLIG unregelmäßig im Kristall verläuft. Das Achsenverhältnis ist nach WYROUBOFF $a:b:c = 1.5002:1:1.0877$, nach KRAUS $1.4656:1:1.1264$. Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. Weitere kristallographische und optische Einzelheiten finden sich bei WYROUBOFF und KRAUS. Nach JOLIN¹ ist das 5-Hydrat luftbeständig, nach HERMANN² werden die Kristalle unter Wasseraufnahme an der Luft trübe. Ich konnte letzteres nicht beobachten. Das spez. Gew. des 5-Hydrats fanden NILSON und PETTERSON³ zu 3.220, WYROUBOFF bei 17° zu 3.176, KRAUS zu 3.160. Die spezifische Wärme ist nach NILSON und PETTERSON 0.1999. Die Lösungswärme von $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4.4 H_2O$ bestimmte THOMSEN⁴ zu + 16126 cal.

Cerosulfattetrahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

WYROUBOFF⁵ hat beobachtet, daß die Kristalle des 8-Hydrats schon bei Sommertemperatur, schneller bei 100° opak werden und ohne äußere Formänderung in ein Aggregat mikroskopischer, stark doppeltbrechender Nadeln übergehen, die nach ihrer Längsrichtung auslöschend und zweiachsig sind. Der Wassergehalt dieser Kristalle beträgt 4 Mole. Sie sollen sich in Gegenwart von Wasser je nach der Temperatur in eins der Hydrate mit 9, 8 oder 5 Molen Wasser umwandeln. — Da das Tetrahydrat sonst nirgends beobachtet worden ist, so zweifelte ich zunächst an der Existenz eines individuellen Tetrahydrats — besonders da dieses sich immer mit Wasser in andere Hydrate umwandeln sollte — bis ich auf einem von WYROUBOFFS Verfahren ganz abweichenden Wege selbst auf das Tetrahydrat stieß. —

Als bei einem Versuche, die Löslichkeit des 9-Hydrats bei 70° zu bestimmen, das Salz etwa 20 Stunden mit Wasser geschüttelt wurde, zeigte sich, daß der Bodenkörper in eine aus kurzen Prismen bestehende watte- oder asbestähnliche Masse verwandelt war, die nach dem Trocknen bei 70° einen Wasserver-

¹ l. c.

² l. c.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 1459.

⁴ *Thermochem. Untersuchungen* III, S. 190.

⁵ *Bull. soc. chim.* [3] **25** (1901), 119.

lust von 10.94% zeigte, was auf ein Tetrahydrat (Theorie 11.25% H_2O) hindeutete.

Hiernach stellt man das 4-Hydrat zweckmässig in der Weise dar, dafs man 9-Hydrat — am besten mit 4-Hydrat geimpft¹ — in wenig Wasser suspendiert, bei 70° etwa 48 Stunden lang schüttelt und die Masse dann bei derselben Temperatur trocknet. — Will man die Darstellung des 9-Hydrats umgehen, so kann man eine sehr verdünnte (1% ige) Sulfatlösung nach dem Impfen mit 4-Hydrat auf dem Wasserbade eindampfen. Hierbei mufs Übersättigung sorgfältig vermieden werden, weil sonst spontan 5-Hydrat entsteht. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, die Temperatur nicht über 80° etwa steigen zu lassen. — Auch durch Trocknen der 8- und 9-Hydrate bei 100° — nach WYROUBOFF — konnte ich später das 4-Hydrat erhalten. Einige Wasserbestimmungen an den nach diesen Methoden dargestellten Produkten gaben folgende Werte.

Berechnet für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

$\text{H}_2\text{O} = 11.25\%$

Gefunden:

11.18 11.33 11.14 11.39%

WYROUBOFFs Angabe über die Existenz des 4-Hydrats hat sich also bestätigt und auch seine Beschreibung dieses Stoffes ist zutreffend; dagegen sind mir seine Bemerkungen über das Verhalten des 4-Hydrats gegen Wasser völlig unverständlich. Abwärts bis 40° wandelt sich 4-Hydrat in Gegenwart von Wasser nicht nur in kein anderes Hydrat um, sondern alle anderen Hydrate sind in diesem Temperaturintervall dem 4-Hydrat gegenüber nur metastabil oder labil und verwandeln sich in dieses, entweder nach dem Impfen oder spontan innerhalb kurzer Zeiträume. Der experimentelle Beweis hierfür wird später bei der Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen gegeben werden.

Löslichkeitsbestimmungen.

a) Versuchstechnik.

Zu den Löslichkeitsbestimmungen wurde z. T. ein Sulfat verwendet, das aus DE HAËNS chemisch reinem Cernitrat bereitet war, zum Teil ein von Herrn Dr. R. J. MEYER hergestelltes Sulfat von

¹ Impfen beschleunigte nur die Umwandlung, die auch spontan stattfindet.

großser Reinheit.¹ Das erstere enthielt nur Spuren von Didym. Im Gegensatz zu WYROUBOFF glaube ich nicht, daß geringe Verunreinigungen irgend welchen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeitsbestimmungen haben, besonders da doch weitgehende Isomorphie herrscht. — Übrigens war mein Material zum Schlusse sicher mit etwas Lanthan verunreinigt, da ja $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei der 9-Hydratdarstellung zum Impfen verwendet und das entwässerte Sulfat immer wieder in Arbeit genommen wurde. Auf ca. 150 g Cersulfatanhydrid kam zum Schlufs endlich etwa 0.5 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Festes Hydrat wurde mit einer entsprechenden Wassermenge entweder in einem Erlenmeyerkölbchen mit einem mechanisch betriebenen Rührer gerührt oder in einem kleinen Gläschen geschüttelt. Die Schüttel- oder Rührdauer betrug meist mehr als 20 Stunden, bisweilen jedoch genügten 3—5 Stunden. Als Bad von konstanter Temperatur diente der gewöhnliche OSTWALDSche Thermostat mit mechanischer Rührung und Toluol- oder Xylolregulator. Die Versuche bei 0° wurden in schmelzendem Eis ausgeführt; zur Erzeugung konstanter Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur wurde der Thermostat durch fließendes Leitungswasser gekühlt. Während des ersten Teiles der Arbeit wurden die Proben aus den Schüttelgläschen durch eine Vorrichtung entnommen, die das Filtrieren im Thermostaten unter Wasser ermöglichte. Später entnahm ich die Proben durch eine Pipette mit Watteverschluss. Die in einem Wägegglas mit eingeschliffenen Stopfen gewogenen Lösungen wurden auf dem Wasserbade trocken gedampft und das verbleibende Pentahydrat sodann in einem kleinen elektrischen Widerstandsofen bei 450—500° getrocknet.²

Da die meisten der erwähnten Apparate hinreichend bekannt sind, so erübrigt sich eine nähere Besprechung. Neu dürfte die von mir benutzte Schüttelvorrichtung sein, die deswegen beschrieben werden soll. —

Die Vorrichtung besteht lediglich aus einem aus Glasrohr her-

---

¹ Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Dr. R. J. MEYER für seine lebenswürdige Hilfe bei der Bereitung des Materiales sowie für die bereitwillige Hergabe eines Teiles seiner Präparate auch hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

² Zuerst war die zur Erzeugung dieser Temperatur erforderliche Stromstärke mit einem Pyrometer festgestellt worden; später wurde dann immer mit der ermittelten Stromstärke gearbeitet und die Temperatur nur gelegentlich kontrolliert.

gestellten Rührer (Fig. 2), von der nebenstehenden Form (*a*) an dem unten die zu schüttelnden Gefäße durch Draht oder Gummiringe und Korken befestigt werden (*b*). Sollen die Gefäße geschüttelt werden, so stellt man den Rührer nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Horizontale in den Thermostaten und versetzt ihn in Drehung. Die Wirkungsweise ergibt sich aus den Fig. *c* und *d*. Um zu verhindern, daß die

Fig. 2.

a Rührer von der Seite. *b* Rührer mit Kork und Gläsern von vorn.
c Anfangsstellung. *d* Stellung nach $\frac{1}{2}$ Drehung.

Bewegung vom Motor auf den Rührer übertragende Schnur aus der Rolle des letzteren herausspringt, ist es erforderlich, die Achse des Rührers stets in eine Ebene zu bringen, die senkrecht steht zu der durch die Antriebsscheibe des Motors gehenden Ebene. Der besondere Vorteil dieser Vorrichtung besteht darin, daß am Thermostatengefäß keinerlei Vorrichtungen zur Befestigung und zum Antrieb einer Horizontalwelle vorhanden zu sein brauchen und daß jeder Rührer lediglich durch die schiefe Stellung zu einer Schüttelvorrichtung umzugestalten ist.¹

¹ Der „schiefe Rührer“ dürfte besonders zweckmäßig sein, bei den Versuchen über kritische Daten u. dergl., bei denen man sich bisher meist mit recht primitiven Schüttelvorrichtungen begnügte.

b) Die Versuchsergebnisse.

Die zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Hydrate waren nach den oben angegebenen Methoden dargestellt worden. Vor ihrer Benutzung überzeugte ich mich durch eine Analyse von ihrer Reinheit. In den Tabellen sind die verschiedenen Hydrate durch H_{12} , H_9 , H_8 , H_5 und H_4 bezeichnet. Es sind durchweg nur die mit offenbaren Fehlern behafteten Versuche — übrigens nur wenige — fortgelassen worden, während alle anderen Versuche, deren Fehler nicht zutage lagen, in die Tabellen aufgenommen sind.

Die Zuverlässigkeit der Löslichkeitsbestimmung läßt sich ohne weiteres aus den Parallelversuchen beurteilen. Beim 12-, 9- und 8-Hydrat betragen die größten Abweichungen nur selten mehr als 1 % des Wertes. Dagegen sind beim 5- und 4-Hydrat die Fehler zum Teil erheblich größer. Die Gründe hierfür werden später besprochen werden.

Dodekahydrat.

Tabelle II.

Löslichkeit des Cerosulfatdodekahydrats. (Kurve 12 von Fig. 4.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lag. in g	Gef. $Ce_2(SO_4)_3$ g	100 g Lsg. enthalten g $Ce_2(SO_4)_3$	100 g Wasser lösen g $Ce_2(SO_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $Ce_2(SO_4)_3$
23	0	5 H_{12} - 10 H_2O	20	4.9338	0.6990	14.17	16.51	} 16.56	0.525
28	0	Feuchtes H_{12}	20	5.6530	0.8040	14.22	16.58		
29 ¹	0	" "	24	12.7182	1.8088	14.22	16.58		
34 ²	18.8	10 H_{12} (feucht) 20 H_2O	23	15.5988	2.3260	14.91	17.52	17.52	0.555
33a	19.2	Feuchtes H_{12}	3	7.3168	1.1044	15.09	17.77	} 17.70	0.561
33b ³	19.2	" "	6	16.7359	2.5093	14.99	17.64		
38 ⁴	26	" "	ca. 7	—	—	—	—	—	—

¹ Fortsetzung von Nr. 28.

² Die Temperatur schwankte etwas, es wurde mehrfach Hydrat nachgegeben.

³ Fortsetzung von 33 a; Schütteldauer nur kurz, weil Umwandlung zu befürchten war.

⁴ Nach 7 Stunden war Umwandlung in H_5 eingetreten.

Von 0° liefs sich die Löslichkeit des 12-Hydrats bis gegen 20° verfolgen. Bei 26° war eine Bestimmung nicht mehr möglich, weil ziemlich schnell Umwandlung in 8-Hydrat begann, die nach 7 Stunden vollendet war (Versuch 38). Unzutreffend ist nach den angeführten Bestimmungen WYROUBOFFS¹ Angabe, daß das 12-Hydrat stets löslicher sei als alle anderen Hydrate.

Die von meinen Werten völlig abweichenden Bestimmungen von MUTHMANN und RÖLIG am 12-Hydrat (vgl. Fig. 3 die mit 12 bezeichneten Kurven) finden ihre Erklärung aus der Versuchsmethode der letzteren Herren. Sie schreiben:² „Man ging aus von der bei 0° gesättigten Lösung, welche wie oben beschrieben erhalten worden war. Unter Schütteln wurde langsam die Temperatur erhöht und Proben der Flüssigkeit analysiert“. Hierbei sind Übersättigungen kaum zu vermeiden. Weil die Herstellung des trockenen 12-Hydrats in größeren Quantitäten etwas mühevoll ist, hatte ich versucht, die Löslichkeitsbestimmungen so auszuführen, daß ich eine Lösung, aus der bereits im Eisschrank viel 12-Hydrat auskristallisiert war, mit ihrem Bodenkörper bei konstanter Temperatur längere Zeit rührte. Folgende Werte wurden erhalten:

Schütteldauer bei 0°:	100 g Wasser lösten:
2.5 Stunden	20.51 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
5.5 „	17.79 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
20 „	16.91 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

Als ich von Wasser und 12-Hydrat ausging, erhielt ich den Wert 16.56 (Versuche 23, 28, 29). Demnach ist auch nach zwanzigstündigem Rühren die Übersättigung noch nicht aufgehoben, und da, wie die angeführten Zahlen auch zeigen, die Annäherung an das Gleichgewicht um so langsamer erfolgt, je geringer die Übersättigung ist, so läßt sich gar nicht absehen, wann das Gleichgewicht von übersättigten Lösungen aus erreicht sein wird. Um Zeit zu sparen, habe ich deswegen vorgezogen, das Gleichgewicht stets „von unten her“ zu erreichen. Die Richtigkeit der Werte ist durch Übereinstimmung verschiedener Versuche mit wechselnder Schütteldauer verbürgt.

¹ *Bull. soc. chim.* [3] **25** (1901), 122.

² *Z. anorg. Chem.* **16**, 457.

Enneahydrat.

Tabelle III.

Löslichkeit des Cerosulfatenneahydrats (Kurve 9 von Fig. 4).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ g	100 g Lsg. enthalten g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	100 g Wasser lösen g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
39*	0	$2\text{H}_9 - 8\text{H}_2\text{O}$	$4\frac{3}{4}$	8.3574	0.7628	9.128	10.05	20.98	0.665
45*	0	$3\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	6	11.7123	1.6890	14.42	16.86		
48	0	$3\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	10.6905	1.8548	17.35	20.99		
52	0	$3.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	25	11.5609	2.0051	17.34	20.98		
74 ¹	15	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	ca. 20	11.1852	1.1842	10.59	11.84	11.87	0.376
74a ¹	15	" "	" "	8.7606	0.9312	10.63	11.90		
51	21	$3.5\text{H}_9 - 20\text{H}_2\text{O}$	6	18.4386	1.6342	8.863	9.725	9.725	0.308
37	30	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	22	7.1983	0.4931	6.850	7.353	7.353	0.233
43	31.2	$3\text{H}_9 - 20\text{H}_2\text{O}$	20	9.9094	0.6642	6.704	7.185	—	0.228
44	31.6	—	>48	8.6108	0.5756	6.886	7.164	—	0.227
30 ³	45	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	22.5	10.0054	0.4952	4.950	5.207	5.266	0.167
31 ²	"	$3\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	22.5	10.0620	0.5086	5.056	5.325		
35	"	$1.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	23	9.6271	0.4741	4.925	5.181	5.13	0.162
36	"	$2\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	23	9.5616	0.4694	4.910	5.163		
41	"	$1.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	9.7736	0.4744	4.855	5.102		
42	"	$1.5\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	7.3779	0.3569	4.837	5.083		
67	50	$1.5\text{H}_9 - 15\text{H}_2\text{O}$	20	10.3108	0.4602	4.465	4.673	3.88	0.148
40 ³	60	$1\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	21	9.3616	0.3494	3.733	3.877		
46	60	$1.5\text{H}_9 - 15\text{H}_2\text{O}$	20	13.9833	0.5251	3.755	3.901		
47	60	$1.5\text{H}_9 - 15\text{H}_2\text{O}$	20	7.7970	0.2900	3.719	3.863		
53 ⁴	65	$1\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	$4\frac{1}{4}$	7.0674	0.2462	3.484	3.609	3.595	0.114
56	65	$1\text{H}_9 - 10\text{H}_2\text{O}$	$2\frac{1}{2}$	9.7998	0.3388	3.457	3.581		

* Ungesättigt wegen zu kurzer Schütteldauer.

¹ 74 u. 74 a sind unabhängige Versuche; in beiden Fällen war die Temperatur des Nachts auf 16° gestiegen, doch wurde das Schütteln noch hinreichend lange bei 15° fortgesetzt.

² Bodenkörper enthielt 21.57% H_2O , war also Gemisch von H_8 und H_9 .

³ Bodenkörper enthielt 21.99% H_2O , ist also H_9 .

⁴ In der Lösung schien bereits etwas H_4 vorhanden zu sein. (Beginnende Umwandlung).

Die Löslichkeitskurve (Fig. 4, Kurve 9) liefs sich von 0° bis 65° verfolgen, obgleich bei der letzteren Temperatur nach 4 Stunden bereits die Umwandlung in 4-Hydrat begann.

Über die Löslichkeit des 9-Hydrats lagen bisher nur einige Angaben von WYROUBOFF vor. In der folgenden Tabelle sind die Werte des letzteren mit meinen (graphisch interpolierten) Zahlen zusammengestellt.

Temperatur :	23°	34°	39°	46°	53°	68°
	100 g H ₂ O lösen g Ce ₂ (SO ₄) ₃ nach					
WYROUBOFF:	7.39	5.70	5.29	5.04	4.60	3.77
KOPPEL :	9.1	6.72	5.93	5.05	4.4	3.5 (extrapol.)

Die Übereinstimmung ist, wie sich noch deutlicher aus Fig. 3 (Kurve 9) ergibt, leidlich zwischen 45° und 65°; bei niederen Temperaturen sind die Abweichungen erheblich; besonders bemerkenswert ist, daß unterhalb 45° WYROUBOFFS Werte für das 9-Hydrat erheblich tiefer liegen als die für das 8-Hydrat (Fig. 3), während bei meinen Bestimmungen das Umgekehrte der Fall ist. Ich vermute, daß WYROUBOFF, der über seine Methode nichts angibt, nicht lange genug geschüttelt hat; das 9-Hydrat erreicht bei niederen Temperaturen nur langsam sein Gleichgewicht, wie aus den Versuchen 39 und 45 von Tabelle III hervorgeht, bei denen nach 4³/₄ und 6 Stunden noch bei weitem nicht Sättigung erreicht war.

Oktohydrat. Tabelle IV.

Löslichkeit von Cerosulfatoktohydrat (Kurve 8, Fig. 4.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. Ce ₂ (SO ₄) ₃ g	100 g Lsg. enthalten g Ce ₂ (SO ₄) ₃	100 g Wasser lösen g Ce ₂ (SO ₄) ₃	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. Ce ₂ (SO ₄) ₃
19	0	3H ₈ - 10H ₂ O	5	11.2150	1.7995	16.04	19.11	19.09	0.605
20	0	4H ₈ - 10H ₂ O	5	9.7206	1.5566	16.01	19.07		
55	0	3.5H ₈ - 10H ₂ O	22.5	11.6977	1.8525	15.86	18.86		
73 ¹	15	2H ₈ - 10H ₂ O	ca. 20	11.0240	1.1010	9.988	11.10	11.06	0.350
73a ¹	"	1H ₈ - 5H ₂ O	"	5.2108	0.5172	9.926	11.02		
13 ²	20.5	3H ₈ - 15H ₂ O	20	12.3420	1.0752	8.712	9.543		
14 ²	20.5	3H ₈ - 15H ₂ O	20	12.8763	1.1180	8.683	9.508	9.525	0.302
1	30	4H ₈ - 15H ₂ O	>20	10.2430	0.7068	6.901	7.411		
3	30	—	20	4.4714	0.3068	6.861	7.365		
4	40	3H ₈ - 15H ₂ O	22	7.6355	0.4286	5.613	5.947	7.388	0.234
6	50	3H ₈ - 15H ₂ O	21.5	12.2995	0.5598	4.551	4.767		
7	50	3H ₈ - 15H ₂ O	24	10.0962	0.4628	4.584	4.804		
8	60	2H ₈ - 15H ₂ O	Bei 57-60° 19 St. dann 4 St. bei 60°	13.8880	0.5392	3.882	4.039	4.064	0.129
9	60	2H ₈ - 15H ₂ O	"	12.6700	0.4976	3.927	4.089		
[17 ³	60	3H ₈ - 25H ₂ O	21	20.2774	0.7778	3.836	3.989		

¹ 73 u. 73 a sind voneinander unabhängige Versuche. In beiden Fällen war nachts die Temperatur auf 16° gestiegen, doch wurde dann wieder längere Zeit bei 15° geschüttelt.

² Bodenkörper, bei 19° getrocknet, enthielt 20.18% H₂O ist also H₈.

³ Bodenkörper enthielt 20.23% H₂O, ist also H₈.

Die Löslichkeitslinie des 8-Hydrats liefs sich von 0° bis 60° verfolgen. Bei 70° war bereits nach 5¹/₄ Stunden vollständige Umwandlung von 8-Hydrat in 5-Hydrat eingetreten.

Ältere Löslichkeitsbestimmungen liegen von MUTHMANN und RÖLIG¹ sowie von WYROUBOFF² vor. Mit den Zahlen der ersteren stimmt nur mein Wert bei 0° überein; mit steigender Temperatur nehmen dann die Differenzen ganz außerordentlich zu, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung und besser noch aus der Fig. 3 ergibt.

Bei t°	:	10°	20°	30°	40°	50°	60°
lösen 100 g H ₂ O g Ce ₂ (SO ₄) ₃ nach							
MUTHMANN und RÖLIG:		18.1	17.12	16.1	14.65	12.5	9.4
KOPPEL	:	13.15	9.65	7.4	5.95	4.8	4.0

Ich bin völlig aufgestanden, irgend eine Erklärung für diese Abweichungen geben zu können, da gegen die von MUTHMANN und RÖLIG angegebene Versuchsmethode erhebliche Einwände hier nicht zu machen sind. Nur vermuten darf ich, dafs auch hier, wie beim 12-Hydrat, Übersättigungserscheinungen zu den unrichtigen Resultaten von MUTHMANN und RÖLIG geführt haben. Für die Richtigkeit meiner Werte sprechen einmal die in der Einleitung erörterten theoretischen Erwägungen, andererseits die annähernde Übereinstimmung mit WYROUBOFFS Bestimmungen.

Bei t°	:	15°	24°	25°	28°	42°	56°	68°
lösen 100 g H ₂ O g Ce ₂ (SO ₄) ₃ nach								
WYROUBOFF:		11.46	8.10	7.93	7.69	5.36	3.99	2.77
KOPPEL	:	11.06	8.60	8.39	7.75	5.65	4.3 ³	—

Allerdings erkennt man aus der Fig. 3, dafs WYROUBOFFS Werte nicht auf einer glatten Kurve liegen und deswegen wohl nicht sehr genau sein dürften.

Pentahydrat.

Der Verlauf der Löslichkeitslinie des 5-Hydrats wurde von 45° bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösung (etwa 100.5°) festgestellt. Bei 45° ist, wie Versuch 21 zeigt, bereits nach 20 Stunden

¹ Z. anorg. Chem. 16, 450.

² Bull. soc. chim. [3] 25, 1.

³ Die Werte sind der Kurve 8 aus Fig. 4 entnommen.

Tabelle V.

Löslichkeit von Cerosulfatpentahydrat (Kurve 5, Fig. 4).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ g	100 g Lsg. enthalten $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	100 g Wasser lösen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen Mol. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
21 ¹	45	2H ₅ - 10H ₂ O	20	9.2803	0.6838	7.369	7.954	1.929	—
22 ²	45	2H ₅ - 10H ₂ O	5.5	10.4640	0.8492	8.116	8.833		0.280
18 ³	60	?H ₅ —	21	20.1649	0.6342	3.145	3.247		0.103
10 ⁴	70	2H ₅ - 15H ₂ O	5 ¹ / ₄	11.5654	0.2165	1.872	1.907		
12a*	70	4H ₅ - 50H ₂ O	21	8.5950	0.1634	1.901	1.938	1.207	0.0611
12b ⁵	"	" "	26	12.6800	0.2360	1.861	1.897		
12c ⁶	"	" "	45	16.8593	0.3265	1.936	1.974		
15a	80	2H ₅ - 50H ₂ O	26 ³ / ₄	15.8954	0.1878	1.181	1.196		0.0382
15b ⁷	"	" "	23 ¹ / ₂	17.2636	0.2079	1.204	1.219	0.8355	0.0265
16a	90	—	18 ¹ / ₂	14.1231	0.1190	0.8426	0.8498		
16b ⁸	"	—	23	14.8798	0.1212	0.8143	0.8212		
72a ⁹	100.5	—	2	15.1650	0.0704	0.464	0.467		0.0149
72b ¹⁰	"	—	2	15.9382	0.0748	0.469	0.471	0.469	

* Dieser Versuch wurde ausgeführt, weil das Ergebnis von 10 unwahrscheinlich schien und der Bodenkörper (10) nicht untersucht war. Aus 12 ergibt sich jedoch (Übereinstimmung mit 10), daß die Umwandlung bereits in 5¹/₂ Stunden vollständig ist.

¹ Nach mikroskopischer Prüfung ist H₅ verschwunden und durch H₃ ersetzt. Wird bestätigt durch die geringere Löslichkeit.

² Bodenkörper nach mikroskopischer Prüfung H₅.

³ Rückstand enthielt 13.75 % H₂O nach dem Trocknen bei 60°, also H₅.

⁴ Es hat also Umwandlung H₅ → H₃ stattgefunden. Zur Sicherung diente 12 a—c.

⁵ Fortsetzung von 12 a.

⁶ Fortsetzung von 12 a. Bodenkörper: 13.49 % H₂O. Theorie: 13.67 % für H₅.

⁷ Fortsetzung von 15 a.

⁸ Fortsetzung von 16 a.

⁹ Beim Siedepunkt der Lösung.

¹⁰ Wiederholung von 72 a.

eine spontane Umwandlung von 5-Hydrat in Oktohydrat eingetreten. Deswegen wurde nicht versucht, die Löslichkeit unterhalb 45° zu bestimmen. Auffällig ist es, daß der prozentische Fehler zwischen den einzelnen Bestimmungen hier viel größer ist, als beim 8- und 9-Hydrat. Das mag zum Teil daran liegen, daß die absoluten Löslichkeitswerte sehr klein sind, während die Wägefehler u. dergl. konstant bleiben; zum Teil ist es auch dadurch bedingt,

daß die Wasserverdunstung während des Aufsaugens der Lösungen bei den hohen Temperaturen sehr merklich wird und verschieden große Fehler veranlaßt, da die Zeitdauer des Saugens natürlich bei zwei Versuchen nicht gleich ist.

Vergleicht man die MUTHMANN-RÖLIGSchen Werte für das 5-Hydrat mit den meinen (Fig. 3, Kurve 5), so erkennt man, daß hier wenigstens die Formen der Löslichkeitskurve einigermaßen übereinstimmend sind. Die absoluten Werte dagegen sind noch recht verschieden, wenn auch die Abweichungen nicht so erheblich werden wie beim Oktohydrat. Mit WYROUBOFFS Bestimmungen stehen meine Zahlen nur oberhalb 65° in Einklang, wie der folgende Vergleich zeigt:

Bei t^0	:	49°	68°	78°	93°
lösen 100 g H ₂ O	} WYROUBOFF:	3.62	1.82	1.64	0.79
g Ce ₂ (SO ₄) ₃ nach		6.55	2.1	1.32	0.71
	KOPPEL :				

Ich möchte fast glauben, daß WYROUBOFF bei 49° vier-Hydrat als Bodenkörper gehabt hat. (Vergl. Fig. 3.)

Tetrahydrat.

Die Löslichkeitslinie des Tetrahydrats wurde von 35° bis zum Siedepunkte der gesättigten Lösung (ca. 100.5°) verfolgt. Es traten hier zuerst unerwartete und unerklärliche Schwierigkeiten auf, indem bei Wiederholung desselben Versuches ganz verschiedene Löslichkeitswerte erhalten wurden. In die Tabelle VI. habe ich alle erhaltenen Werte aufgenommen, um den Verlauf der Versuche zu charakterisieren. Als unbrauchbar durch Klammern gekennzeichnet sind die von mehreren annähernd übereinstimmenden Zahlen stark abweichenden Werte. Im Verlaufe der Untersuchung kam ich dann zu der Überzeugung, daß ein Teil der Unsicherheit durch Übersättigungserscheinungen hervorgerufen worden war. Ich hatte nämlich zuerst stets das Tetrahydrat mit kaltem Wasser übergossen und dann in den Thermostaten gestellt. Da das Salz in kaltem Wasser viel mehr — und auch schneller, wie das Anhydrid — löslich ist als in warmen, so mußte sich eine übersättigte Lösung bilden, die während der Versuchdauer nicht ins Gleichgewicht kam. Als das Wasser auf die Versuchstemperatur vorgewärmt und dann mit Tetrahydrat beschickt wurde, fielen die größten Abweichungen fort. Andererseits sind auch hier aus den bereits beim Pentahydrat

Tabelle VI.

Löslichkeit von Cerosulfattetrahydrat (Kurve 4, Fig. 4).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Temp. in °	Beschickung des Schüttelgefäßes in g	Schütteldauer in Stunden	Abgew. Lsg. in g	Gef. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	100 g Lsg. enthalten $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	100 g Wasser lösen $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	Mittelwerte von 8	100 Mole Wasser lösen $\text{Mol. Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
78a	35	$3\text{H}_4 - 20\text{H}_2\text{O}$	20	8.9608	0.6796	7.586	8.208	8.5	0.27
78b	35	$1\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	46	8.5716	0.6877	8.023	8.724		
[61 ¹	40	$>1\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	3.5810	0.2393	6.683	7.163]		
64	"	—	24	2.7602	0.1578	5.718	6.063	6.04	0.19
76a	"	$2\text{H}_4 - 20\text{H}_2\text{O}$	22	9.0940	0.5054	5.556	5.884		
76b ²	"	—	42	8.9409	0.5218	5.837	6.197		
[58 ³	50	$1.5\text{H}_4 - 15\text{H}_2\text{O}$	21	9.8482	0.4336	4.402	4.606]	3.43	0.11
[59 ⁴	"	—	22	9.4640	0.3478	3.675	3.815]		
68	"	$1\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	22	6.9339	0.2254	3.258	3.367		
70	"	$1\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	5 ^{1/2}	7.6576	0.2590	3.383	3.501	2.34	0.074
62	57	$>0.5\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	22	7.9888	0.1832	2.294	2.347		
63	"	$>0.5\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	25	8.0057	0.1827	2.282	2.335		
[65 ⁵	"	$0.5\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	48	6.8244	0.2200	3.223	3.332]	1.38	0.044
[66 ⁵	"	—	"	7.7954	0.2174	2.789	2.869]		
54 ⁶	65	$1\text{H}_5 - 10\text{H}_2\text{O}$	23	4.3816	0.0810	1.849	1.883		
[49 ⁷	70	$1\text{H}_5 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	5.6881	0.0867	1.525	1.549]	1.01	0.032
50	"	—	20	7.2942	0.0980	1.344	1.362		
60a	"	$0.5\text{H}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$	20	7.2628	0.1022	1.407	1.427		
60b	"	—	"	5.6333	0.0759	1.336	1.354	0.43	0.014
69	82	$0.5\text{H}_4 - 20\text{H}_2\text{O}$	5	9.0394	0.0872	0.965	0.974		
71	82	$10\text{H}_2\text{O}$	19	17.6080	0.1811	1.029	1.040		
75	100.5	—	1 ^{1/2}	16.7006	0.0658	0.394	0.396	0.43	0.014
77	100.5	—	2	15.9306	0.0757	0.475	0.477		
77a ⁸	100.5	—	6	13.2419	0.0568	0.429	0.431		

¹ Lösung war übersättigt.

² Fortsetzung von 76 a.

³ Filtr. Lösung enthielt suspendierte Teilchen.

⁴ Übersättigt.

⁵ Resultate sind unverständlich.

⁶ Da zuerst H_5 Bodenkörper war, ist Lösung noch etwas übersättigt.

⁷ Da H_5 zuerst Bodenkörper war, so liegt die mangelhafte Übereinstimmung wohl an verschiedenen langer Umwandlungsdauer.

⁸ Unabhängig von 77.

erwähnten Gründen die Fehlergrenzen ziemlich erheblich, und so können dann die Zahlen der Tabelle VI. bei weitem nicht auf dieselbe Zuverlässigkeit Anspruch machen, wie die der früheren Tabellen. Ich habe es unterlassen, durch Wiederholung der Versuchsreihe eine größere Genauigkeit anzustreben, weil die Lage der Löslichkeitskurve gegenüber den anderen Löslichkeitslinien durch die angeführten Werte hinreichend festgelegt ist, und die absoluten Löslichkeitswerte des Cerosulfattetrahydrats schliesslich doch hier nur ein untergeordnetes Interesse besitzen.

Besprechung der Löslichkeitsbestimmungen. Die Stabilitätsverhältnisse der Cerosulfhydrate.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen des vorigen Abschnittes sind dargestellt in den Figuren 3 und 4, von denen 3 dazu bestimmt ist, einen Vergleich der älteren Bestimmungen mit meinen Werten zu ermöglichen, während die Fig. 4 meine sämtlichen Einzelbestimmungen erkennen läßt und zum Ablesen der Löslichkeitswerte für beliebige Temperaturen dienen kann.¹

Über die Abweichungen der Zahlen MUTHMANN und RÖLIGS sowie WYROUBOFFS von den meinigen ist bereits bei den einzelnen Löslichkeitslinien das Notwendige gesagt; hier ist demnach nur noch das allgemeine Ergebnis zu besprechen; es besteht in der vollständigen Bestätigung der in der Einleitung wiedergegebenen Theorie. Daß diese überall zutrifft, wird sich daraus ergeben, daß die aus den Löslichkeitslinien abgeleiteten Stabilitätsverhältnisse durch die direkten Versuche als richtig erwiesen wurden. Die Löslichkeitskurven ergeben nun das folgende Bild von den Stabilitätsgebieten der einzelnen Hydrate.

Das 12-Hydrat ist von 0°² bis 3° stabiler als 8- und 9-Hydrat; oberhalb 3° wird es gegen 8-Hydrat labil, bleibt aber gegen 9-Hydrat bis gegen 5° stabil; von hier an ist es überhaupt labil.³ In der Tat konnte ich bei 0° auch bei sehr lang dauernden Versuchen und in Gegenwart von (mikroskopisch festgestellten) Keimen des 8-Hydrats niemals eine Umwandlung in das letztere feststellen; dagegen wandelte sich ein feuchtes Gemisch von viel 9-Hydrat mit wenig 8-Hydrat bei 0° nach drei Tagen spontan fast völlig in 12-Hydrat um. (Im Bodenkörper wurde

---

¹ Für die wertvolle Unterstützung bei der photographischen Reproduktion der Figuren bin ich Fräulein EVA MEYER zu großem Danke verpflichtet.

² Wahrscheinlich ist 12-Hydrat bis hinunter zum kryohydratischen Punkt stabil; doch ist auch das Auftreten eines noch wasserreicheren Hydrats unter 0° nicht ausgeschlossen. — Die Bestimmung der kryohydratischen Punkte der verschiedenen Hydrate wäre nicht ohne Interesse wegen der stark zunehmenden Löslichkeit von 8- und 9-Hydrat mit abnehmender Temperatur, wodurch wahrscheinlich eine eigenartige Form der Gefrierpunktskurve des Wassers bedingt wird.

³ Absichtlich habe ich die Unterscheidung von „metastabil“ und „labil“ fortgelassen, weil die ausgeführten Versuche vielfach eine Unterscheidung nicht zuließen.

gefunden 27.08 % H_2O , berechnet wird 27.55 % für 12-Hydrat (Versuch 1).¹ Andererseits aber verwandelte sich 12-Hydrat schon bei 16° langsam, schnell dagegen (in $5\frac{1}{2}$ Stunde bei 26°) in 8-Hydrat um. (Versuch 2.) — Auf eine direkte Bestimmung des Umwandlungspunktes von 12-Hydrat in 8- oder 9-Hydrat mußte verzichtet werden, weil sich Temperaturen zwischen 0° und 10° nur sehr schwierig hinreichend lange konstant halten lassen. Der thermometrische Versuch von MUTHMANN und RÖLIG, der den Umwandlungspunkt $\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{H}_8$ zu 27.5° (in Übereinstimmung mit dem Schnittpunkt ihrer Löslichkeitskurven!) ergab, beweist nur, daß bei der angegebenen Temperatur eine sehr schnelle Umwandlung stattfindet.

Das 8-Hydrat ist von 0° bis 3° gegen das 12-Hydrat labil (Versuch 1), oberhalb dieser Temperatur stabil (Versuch 2). Es bleibt sodann das absolut stabilste Hydrat bis 33°, wo es gegen 9-Hydrat labil wird. Bei etwa 40° wird es auch gegen 4-Hydrat labil. Dies beweist für 70° der Versuch 3, bei dem feuchtes mit H_4 geimpftes 8-Hydrat nach einem Tage in 4-Hydrat verwandelt war. (Im trockenen Bodenkörper wurde 11.31 % Wasser statt 11.25 % gefunden.) Gegen 5-Hydrat wird 8-Hydrat bei 55.1° labil. Dieser Umwandlungspunkt ist dilatometrisch zu etwa 55.6° ermittelt worden. Bei gehörigem Impfen treten im Dilatometer keine auffälligen Verzögerungserscheinungen ein. Die von MUTHMANN und RÖLIG angegebene Umwandlungstemperatur $\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{H}_5$ von 72° ist sicher viel zu hoch.

Von besonderem Interesse sind die Stabilitätsverhältnisse des Enneahydrats, welches ja nur unter besonderen Bedingungen erhalten werden kann. Gegen 12-Hydrat ist es bis 5° labil, sodann stabil. Von 0° bis etwa 27° verläuft die Löslichkeitslinie des 9-Hydrats oberhalb der des 8-Hydrats, bis etwa 35° laufen dann beide Linien sehr eng aneinander her und bei höheren Temperaturen zeigt das 9-Hydrat eine entschieden geringere Löslichkeit als das 8-Hydrat. Es muß demnach bei etwa 31–33° ein Schnittpunkt beider Löslichkeitslinien auftreten, unterhalb dessen 9-Hydrat gegen 8-Hydrat labil ist, während sich nach höheren Temperaturen dies Verhältnis umkehrt. Die Stabilität von H_8 gegen H_9 bei 0° wird dadurch bewiesen, daß ein Gemisch von 97.5 % H_9

¹ Da im folgenden die Stabilitätsversuche mehrfach zitiert werden müssen, so habe ich sie mit fortlaufenden Nummern versehen, die die Orientierung erleichtern.

mit 2.5 % H_8 nach drei Tagen (lufttrocken) einen Wassergehalt von 21.85 % zeigte, was etwa 84 % H_9 und 16 % H_8 entsprechen würde, so daß eine erhebliche Umwandlung von H_9 in H_8 stattgefunden haben muß. (Versuch 4.) Das 9-Hydrat hat also sein Stabilitätsgebiet bei höherer Temperatur als das 8-Hydrat. So viel mir bekannt ist, war ein derartiges Verhalten zweier Hydrate gegeneinander bisher nicht aufgefunden worden; denn es ist eine allgemeine Regel, daß mit zunehmender Temperatur Wasserabspaltung aus Hydraten stattfindet, d. h. daß das Stabilitätsgebiet der wasserärmeren Hydrate stets bei höheren Temperaturen liegt als das der wasserreicheren. Theoretisch ist gegen die geschilderten Stabilitätsverhältnisse von 8- und 9-Hydrat nichts einzuwenden; sie würden nur bedingen, daß die Umwandlung von 8- in 9-Hydrat, d. h. Wasseraufnahme unter Absorption von Wärme verläuft.^{1 2}

Durch die nahe benachbarte Lage der Löslichkeitslinien bei mittleren Temperaturen finden nun auch die Erscheinungen bei der Darstellung des 9-Hydrats ihre Aufklärung. WYROUBOFF sagt

---

¹ Die Wärmetönung bei der Umwandlung eines Hydrats in ein anderes besteht aus zwei Summanden: nämlich aus der durch die Wasserabspaltung absorbierten Wärmemenge und aus der Wärmetönung, die durch die Änderung der Kristallform bedingt ist. Die „reine“ Wasserabspaltung ist wohl immer von Wärmeabsorption begleitet, während bei der „Änderung der Kristallform“ Wärme ein- und austreten kann. Wenn bisher bei Wasserabspaltung aus Hydraten stets Absorption von Wärme beobachtet wurde, so bedeutet das nur, daß die durch „Änderung der Kristallform“ bedingte Wärmetönung sehr gering ist und durch den ersten Summanden stets verdeckt wird. Hier scheint ein Fall vorzuliegen, wo der zweite Summand größer ist als der erste.

² In der Sitzung der chem. Ges. vom 11./VII. machte Herr Professor VAN'T HOFF mich darauf aufmerksam, daß unter den angenommenen Stabilitätsverhältnissen, das 9-Hydrat in Berührung mit 8-Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine Schmelzerscheinung (Feuchtwerden) zeigen müsse.

Die betreffenden Versuche sind angestellt worden, haben aber nach ca. 8 Wochen noch zu keinem Ergebnis geführt. Dies ist nicht auffällig, denn erstens verläuft die Umwandlung zwischen beiden Hydraten — besonders in Abwesenheit von Wasser — nur sehr langsam und zweitens ist es möglich, daß sich das etwa abgespaltene Wasser wegen seiner geringen Menge überhaupt der direkten Beobachtung entzieht. Bei den beiden Hydraten beträgt der Unterschied im Wassergehalt ca. 2 %; es werden also aus 3 g Hydrat — soviel ist zu den Versuchen verwendet worden — nur 0.06 g Wasser abgespalten, die wohl kaum hinreichen dürften, das Salz feucht erscheinen zu lassen. Mit Sicherheit wird sich also die „Schmelzung“ erst aus der Analyse erkennen lassen.

von diesem: „il ne se dépose jamais qu'en petite quantité et est toujours accompagné d'une grande quantité de l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ sans que les cristaux une fois formés se détruisent mutuellement.“ Diese Beobachtung trifft durchaus zu, wenn man Lösungen benutzt, die bei der Kristallisationstemperatur stark übersättigt sind. Wegen der sehr geringen Löslichkeitsdifferenz der Hydrate ist dann nämlich die Lösung an beiden fast in gleichem Grade übersättigt und keines von ihnen wird wesentlich bevorzugt sein, so daß sie beide nebeneinander sich bilden.

Wenn man aber von ungesättigten, mit 9-Hydrat geimpften Lösungen ausgeht, so wird — bei Vermeidung von Übersättigung während des Eindampfens — kein Grund zur Bildung von 8-Hydrat vorhanden sein, das eingeimpfte 9-Hydrat wächst fort und man erhält schliesslich reines 9-Hydrat, wie die Versuche S. 384 zeigen. Wesentlich für die Gewinnung reinen 9-Hydrats ist es also, daß man durch Vermeidung von Übersättigung die Gelegenheit zur spontanen Bildung von 8-Hydratkeimen ausschließt. Weshalb dies bisweilen nicht gelingen will trotz scheinbar identischer Versuchsbedingungen, ist eine Frage, für die ich vergeblich nach einer Antwort gesucht habe. — Die sehr geringe Energiedifferenz zwischen beiden Hydraten, charakterisiert durch die fast identischen Löslichkeiten zwischen 25° und 65° , erklärt denn auch die Tatsache, daß selbst im Stabilitätsgebiet von 9-Hydrat das 8-Hydrat in Gemischen scheinbar unverändert bleibt; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist wegen der kleinen Energiedifferenz so außerordentlich gering, daß sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht beobachtet werden kann. Vergeblich habe ich mich bemüht, bei 60° direkt 8-Hydrat in 9-Hydrat überzuführen, nach 42 Stunden war eine erhebliche Wasserabspaltung¹ eingetreten, die auf Bildung von 4- oder 5-Hydrat schliessen liefs.

Wenn bisher einfach von „Stabilität“ des 9-Hydrats oberhalb $31\text{--}33^\circ$ gesprochen wurde, so ist dieser Ausdruck natürlich nur so zu verstehen, daß das 9-Hydrat hier gegen 8-Hydrat stabil ist; denn gegenüber den niederen Hydraten wird es bereits bei wenig höheren Temperaturen labil. Es schneidet nämlich die Löslichkeitskurve des 9-Hydrats die des 4-Hydrats bei 41° , die des 5-Hydrats bei 56° ; oberhalb dieser Temperaturen ist es

---

¹ Der Bodenkörper enthielt 18.12% H_2O .

dann gegen die betreffenden Hydrate labil. Für das 4-Hydrat ergibt sich dies ohne weiteres aus der Tatsache, daß bereits bei 65° nach etwa drei Stunden spontane Bildung von 4-Hydrat eintritt, was ja zur Auffindung des letzteren führte. — Jedenfalls ist das Gebiet der „absoluten Stabilität“¹ des 9-Hydrats im System ziemlich klein, es reicht etwa von 33° bis 41°.

Das Pentahydrat ist oberhalb 55.1° gegen das 8-Hydrat, oberhalb 56° auch gegen das 9-Hydrat stabil, wie schon aus der Bereitungsweise des 5-Hydrats zu schliessen ist. Schon bei 70° geht 8-Hydrat vollständig in 5½ Stunden spontan in 5-Hydrat über. Umgekehrt konnte bei 45° nach 20 Stunden beim 5-Hydrat spontane Umwandlung in 8-Hydrat konstatiert werden, wodurch die aus den Löslichkeitslinien gefolgerten Stabilitätsverhältnisse ihre Bestätigung finden.

Sehr eigenartig ist das Verhältnis des 5-Hydrats zum 4-Hydrat. Man hielt früher das erstere für das bei höheren Temperaturen absolut stabile Hydrat, während nach Lage der Löslichkeitslinien das 5-Hydrat in seinem ganzen Existenzbereich gegen das 4-Hydrat labil ist und bei keiner Temperatur absolute Stabilität besitzt. Bestätigt wurde dies durch den direkten Versuch bei 70°, bei dem feuchtes, mit H₄ geimpftes 5-Hydrat nach drei Tagen fast völlig in H₄ umgewandelt war (Versuch 5; im trockenen Bodenkörper waren 11.67 % Wasser, während im 4-Hydrat 11.25 %, im 5-Hydrat 13.67 % enthalten sind.)

Das Tetrahydrat ist demnach oberhalb 40° etwa das absolut stabile Hydrat (Versuch 3 und 5, sowie Bildung aus 9-Hydrat bei 65°) bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Nicht ohne Interesse ist es, daß bei höheren Temperaturen (65—70°) das 9-Hydrat sich spontan in 4-Hydrat verwandelt, während 8-Hydrat immer in 5-Hydrat übergeht und eine freiwillige Umwandlung von 5-Hydrat in 4-Hydrat überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Man wird dadurch zu der Vermutung geführt, daß für die Umwandlung der einzelnen Hydrate ineinander nicht nur die relativen Stabilitäten maßgebend sind, sondern daß noch gewisse spezifische Einflüsse (vielleicht Ähnlichkeiten der

---

¹ Als „absolut stabil“ möchte ich das bei bestimmter Temperatur von allen möglichen Hydraten stabilste bezeichnen.

Kristallstruktur) mitwirken, die zutage treten, wenn durch Vermeidung von Keimen der Zwang zum Übergang in die stabilste Form wegfällt. Zum OSTWALDSchen Satze vom Auftreten der jeweilig labilsten Form stehen diese Beobachtungen in einem gewissen Widerspruch.

Es kann auffällig erscheinen, daß das oberhalb 40° „absolut stabile“ 4-Hydrat bisher nie aus wässerigen Lösungen erhalten worden ist, während stets an seiner Stelle das „labile“ 5-Hydrat auftrat. Der Grund hierfür liegt in der Gesetzmäßigkeit, die in dem soeben zitierten Satze OSTWALDS ausgesprochen wird. Durch Erwärmen kalter, mäßig konzentrierter Cerosulfatlösungen kam man stets zu Lösungen, die auch an 5-Hydrat übersättigt waren und so mußte sich dieses dann als labile Form zuerst ausscheiden; eine Umwandlung in 4-Hydrat aber geht freiwillig, wie erwähnt, jedenfalls nur sehr langsam vor sich, und um so langsamer, je höher die Temperatur ist, da ja die Löslichkeitslinien sich immer mehr nähern.

Die bei der Untersuchung der Hydrate des Cerosulfats mehrfach beobachteten Verzögerungserscheinungen bei der Umwandlung von Hydraten geben mir Veranlassung, mit einigen Worten auf den Zusammenhang von Verzögerungserscheinungen und Valenz einzugehen, auf den VAN'T HOFF¹ zuerst aufmerksam gemacht hat. Hiernach traten Verzögerungserscheinungen bei Umwandlungen (Hydratisierung, Doppelsalzbildung) am seltensten auf bei Salzen aus einwertigen Metallen und Säuren, sie mehren sich, wenn ein Bestandteil zweiwertig ist, und werden sehr hartnäckig, wenn zwei zweiwertige Radikale sich vereinigen oder wenn gar drei- oder vierwertige Metalle mit zweibasischen Säuren zusammentreten. Ein frappantes Beispiel ist der Gips mit seinen sehr langsam verlaufenden Umwandlungen. Von diesem Gesichtspunkte aus müßten nun beim Cerosulfat ganz besonders bedeutende Verzögerungen auftreten. Dies ist in der Tat der Fall bei den Umwandlungen von 8- in 9-Hydrat und von 5- in 4-Hydrat. Andererseits aber gehen die Umwandlungen zwischen 12- und 8-Hydrat, 8- und 5-Hydrat und 9- und 4-Hydrat recht glatt vonstatten, so daß also bei dem Auftreten von Verzögerungserscheinungen außer der Wertigkeit sicher noch ein anderer Faktor in Frage kommt. Dieser Faktor ist die Energiedifferenz

¹ *Archives néerland. sc. exact. et nat.* [2] 6, 471.

zwischen den sich umwandelnden Formen. Ist diese groß, d. h. wird eine erhebliche Anzahl von Molekeln Wasser abgespalten oder schneiden sich die Löslichkeitskurven in großem Winkel, so ist auch die treibende Kraft der Umwandlung erheblich und Verzögerungen bleiben aus ($H_{12} \rightleftharpoons H_8$, $H_8 \rightleftharpoons H_5$, $H_9 \rightleftharpoons H_4$); ist aber die abgespaltene Wassermenge klein und der Winkel der Löslichkeitslinien ebenfalls, so geht die Umwandlung wegen der geringen Energiedifferenzen nur langsam vor sich ($H_9 \rightleftharpoons H_8$, $H_5 \rightleftharpoons H_4$). Ein anderes Beispiel hierfür bieten die Hydrate des Thoriumsulfats, bei dem zwischen 9- und 8-Hydrat mit sehr naheliegenden Löslichkeiten eine Umwandlung nicht festzustellen ist, während der Übergang von 9-Hydrat in 4-Hydrat sich glatt vollzieht. Auch der Gips mit seinen überall auftretenden Verzögerungserscheinungen kann zur Bestätigung dieser Auffassung dienen, denn bei ihm sind die abzuspaltenen Wassermengen immer nur gering. —

Im Anschluß an die Untersuchung der Cerosulfathydrate haben MUTHMANN und RÖLIG¹ auch die Löslichkeiten der Sulfate von Lanthan, Neodym, Praseodym und des Didymgemisches bestimmt. Die Löslichkeitslinien zeigen hier keinerlei Anomalien, wenngleich es auffallend erscheinen mag, daß nur beim Praseodym ein Pentahydrat neben dem Oktohydrat beobachtet wurde, während beim Lanthan und Neodym überhaupt nur ein Hydrat ($La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) existieren soll. — Es hat mir an Material gefehlt, um die notwendigen Versuche zur Auffindung der den Cerosulfathydraten analogen Hydrate der anderen Ceriterden auszuführen. Vielleicht tragen die mitgeteilten Versuche dazu bei, eine nochmalige Prüfung der „Hydratfrage“ anzuregen.

---

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 1718—1731.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1904.

Fig. 3.

Die gestrichelten Kurven entsprechen den MUTHMANN-RÖLLING'schen Bestimmungen, die ausgezogenen den Werten der vorliegenden Arbeit. Die Ziffern bezeichnen das Hydrat, auf das sich die betreffende Löslichkeitslinie bezieht. — WYROUBOFF's Bestimmungen sind durch einzelne Punkte wiedergegeben und zwar beziehen sich ++ auf 8-Hydrat, x x auf 9-Hydrat und ⊕ ⊕ auf 5-Hydrat.

Fig. 4.