Als Heilmittel kann das neue Oel, wie die von Herrn Prof. Seitz in hiesiger Poliklinik angestellten Versuche be- weisen, in allen den Fällen benützt werden, in welchen man das Terpenthinöl anzuwenden pflegt; wegen seines angeneh- men Geruches verdient es diesem vorgezogen zu werden.

XIV.

Fortgesetzte Untersuchungen über Cer.

Von

R. Hermann.

In Pogg. Ann. Bd. CVIII, 40 findet sich eine ausführ- liche Abhandlung von Rammelsberg über die Oxyde des Cers und ihre Sulfate. Da ich im Jahre 1843 in diesem Journ. Bd. XXX, 184 über denselben Gegenstand Untersu- chungen mitgetheilt habe, die besonders in Betreff der Zu- sammensetzung der Oxyde des Cers von Rammelsberg's Angaben abweichen, so habe ich neuerdings Versuche an- gestellt, um die Ursache dieser Abweichungen aufzuklären.

1) Ceroxyd, Ce .

Ich habe angegeben, dass Ceroxyd entsteht, wenn man 1 Theil reines basisch schwefelsaures Ceroxyd-Oxydul mit 2 Th. trockenem kohlensauren Natron mischt, das Gemenge unter Zutritt von Luft bis zum Glühen erhitzt und hierauf auswäscht. 100 Theile basisch schwefelsaures Ceroxydoxy- dul gaben dabei 58,785 Theile Ceroxyd.

Ausserdem gaben 100 Theile desselben basisch schwe- felsauren Ceroxyduls nach dem Lösen in Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen eine Menge schwefelsauren Cer- oxyduls, welche 54,881 Ceroxydul enthielt. 54,881 Ceroxydul hatten demnach bei der Umwandlung in Ceroxyd 3,904 Sauerstoff aufgenommen, woraus folgt, dass 100 Theile Cer- oxydul 107,11 Theile Ceroxyd erzeugt haben. Bei der

Berechnung nach dem Atomgew. des Cers = 575, findet man, dass 100 Th. Ceroxydul 107,40 Th. Ceroxyd erzeugen. Es war also erwiesen, dass beim Glühen von basisch schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit kohlen-saurem Natron Ceroxyd $\ddot{\text{Ce}}$, entsteht. Dieses Ceroxyd hatte eine sehr lichte Isabellfarbe. Sein spec. Gew. betrug 6,00. Von Säuren wurde es nur sehr wenig angegriffen. Sogar beim Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure wurde es nur sehr langsam und erst nach wiederholtem Eindampfen gelöst. Dabei wird das Ceroxyd, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, zersetzt. Es entwickelt sich Sauerstoffgas und so entsteht eine Lösung, die ein Gemenge von $\ddot{\text{Ce}}$ und $\dot{\text{Ce}}$, gewöhnlich in der Proportion von $\dot{\text{Ce}}_4\ddot{\text{Ce}}_3$, auch von $\dot{\text{Ce}}_3\ddot{\text{Ce}}_2$ und von $\dot{\text{Ce}}_2\ddot{\text{Ce}}$ enthält. Je anhaltender die Salzmasse beim Lösen erhitzt werden musste, desto mehr $\dot{\text{Ce}}$ bildete sich. Wenn man diese Lösung der Krystallisation unterwirft, so erhält man zuerst rothes Cersalz, bei weiterem Eindampfen bildet sich gelbes Cersalz, in der sauren Mutterlauge bleibt Ceroxydoxydul von der Zusammensetzung $\dot{\text{Ce}}\ddot{\text{Ce}}$ gelöst.

Ceroxyd, $\ddot{\text{Ce}}$, entsteht ferner, wie ich mich ebenfalls erst neuerdings überzeugt habe, durch Glühen von kleesaurem Ceroxydul unter Zutritt von Luft. Um diesen Satz beweisen zu können, muss man zuvor ganz reines schwefelsaures Ceroxydul bereiten. Man löste dazu das nach Mosander's Methode aus Cerit bereitete unreine Ceroxyd in Schwefelsäure und fällte aus der Lösung, durch Vermischen mit viel heissem Wasser, basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul. Dieses wurde wieder in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand geglüht. Dabei bildet sich schwefelsaures Ceroxydul, das in kaltem Wasser gelöst und durch Erwärmen der Lösung krystallisirt wurde. Das so erhaltene Salz wurde wieder gelöst und einer fractionirten Krystallisation unterworfen:

- a) war zuerst krystallisirtes Salz,
- b) war später krystallisirtes Salz und
- c) war Salz aus der Mutterlauge.

Diese verschiedenen Sorten schwefelsauren Ceroxyduls wurden schwach geglüht. Je 100 Th. trocknes Salz wur-

den in Wasser gelöst, mit kleesaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag in einer flachen Platinschale unter freiem Zutritt der Luft geglüht. Man erhielt folgende Mengen von Oxyd:

- a) 61,428 Th. Oxyd
- b) 61,608 „ „
- c) 61,628 „ „

Da in den verwendeten 100 Th. schwefelsaurem Ceroxydul 57,446 Oxydul enthalten war, so würden 100 Th. Oxydul gegeben haben:

- a) 106,93 Th. Oxyd
- b) 107,24 „ „
- c) 107,28 „ „

100 Th. Ceroxydul geben aber, der Rechnung nach, 107,40 Th. Ceroxyd, $\ddot{\text{C}}\text{e}$.

Es ist also erwiesen, dass auch beim Glühen von kleesaurem Ceroxydul unter Zutritt von Luft Ceroxyd, $\ddot{\text{C}}\text{e}$, entsteht und nicht Ceroxydoxydul, $\dot{\text{C}}\text{e}\ddot{\text{C}}\text{e}$, wie Rammelsberg angegeben hat.

Um den Grund dieser Differenz einzusehen, müssen wir die Fundamentalversuche, auf die sich Rammelsberg's Annahme stützt, näher ins Auge fassen.

Rammelsberg bestimmte die Zusammensetzung des beim Erhitzen von kleesaurem Ceroxydul in einem Strome von Sauerstoffgas entstehenden Oxyds durch Wägung der Kohlensäure, des Wassers und des rückständigen Oxyds und erhielt dabei aus 100 Th. Ceroxydul folgende Mengen von Oxyd:

103,4 Th.	105,0 Th.
103,5 „	105,2 „
103,8 „	105,3 „
103,9 „	105,6 „

Rammelsberg ist in Folge dieser Versuche der Ansicht, dass beim Glühen von kleesaurem Ceroxydul $\dot{\text{C}}\text{e}\ddot{\text{C}}\text{e}$ entstehe. Unter dieser Voraussetzung würden 100 Theile Ceroxydul 104,9 Th. $\dot{\text{C}}\text{e}\ddot{\text{C}}\text{e}$ erzeugen. Dass Rammelsberg häufig weniger erhielt, soll seinen Grund darin gehabt haben, dass der Gasstrom Oxyd weggeführt haben könne.

Dazu muss ich aber bemerken, dass Rammelsberg an an einer anderen Stelle seiner Abhandlung anführt, dass $\text{Ce}\ddot{\text{e}}$ beim Glühen in Sauerstoffgas Sauerstoff aufnehme und sich in $\text{Ce}_2\ddot{\text{e}}\text{O}_5$ umwandle. Dieser Fall müsste also auch hier eingetreten sein und dabei nicht bloss 104,9 Th. sondern 106,17 Th. Oxyd gebildet werden. Aber auch diese Zahl ist noch zu niedrig, wir werden sogleich sehen, dass sich beim Glühen von Ceroxyd in Sauerstoffgas Cersuperoxydul $\ddot{\text{e}}\text{Ce}_2\ddot{\text{e}}$ bildet und dass dabei aus 100 Th. Ceroxydul 108,88 Th. $\ddot{\text{e}}\text{Ce}_2\ddot{\text{e}}$ entstehen. Der Gasstrom müsste daher in einigen der von Rammelsberg angeführten Versuche über 5 p.C. Oxyd weggeführt haben. Diess ist ganz unwahrscheinlich und wäre gewiss von Rammelsberg bemerkt worden. Ich vermute daher, dass der Grund, weshalb Rammelsberg eine viel zu geringe Gewichtszunahme bei der Umwandlung von klebsaurem Ceroxydul in Ceroxyd bemerkte, in der Unreinheit des von ihm angewandten Cersalzes zu suchen ist. Obige Versuche Rammelsberg's datiren nämlich aus einer früheren Periode. Er sagt: „In einer früheren Reihe von Versuchen, die zum Theil die Bestimmung des Atom-Gewichts des Cers zum Zwecke hatten, wurde oxalsaures Ceroxydul in einem Sauerstoffstrome verbrannt.“

Diese Bestimmungen des Atomgewichts des Cers von Rammelsberg wurden aber zu einer Zeit angestellt, wo das Ceroxyd nach der Methode von Mosander dargestellt wurde. In solchem Ceroxyde habe ich aber stets eine grosse Menge von Didymoxyd, manchmal bis 20 p.C. gefunden. Solches Ceroxyd unterscheidet sich schon äusserlich von reinem Ceroxyd, durch seine zimmtbraune Farbe und durch die grosse Leichtigkeit, mit der es sich in Schwefelsäure löst. Ein aus solchem Oxyde dargestelltes Oxalat wird natürlich beim Oxydiren viel weniger Sauerstoff aufnehmen, als ein reines Cersalz.

Wir hätten also gefunden, dass das Ceroxyd nach der Formel $\ddot{\text{e}}\text{Ce}$ zusammengesetzt sei. Diese Formel giebt:

		Berechnet. Aus Sulfat.		Gefunden.		
				Aus Oxalat.		
				a.	b.	c.
2 Cer	1150	79,311	79,531	79,665	79,433	79,405
3 Sauerst.	300	20,689	20,469	20,335	20,567	20,595
Če	1450	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

2) Cersuperoxydul, Če₂Če.

Ich habe früher gefunden, dass beim Glühen von salpetersaurem Ceroxydul ein Oxyd entsteht, welches mehr Sauerstoff enthält als Ceroxyd. Dasselbe verlor nämlich bei der Umwandlung in schwefelsaures Ceroxydul 8,28 p.C. Sauerstoff. Es bestand also aus:

Ceroxydul	91,72
Sauerstoff	8,28
	<hr/> 100,00

Mithin aus:

Cer	78,14
Sauerstoff	21,86
	<hr/> 100,00

Ich habe diesen Versuch wiederholt.

Salpetersaures Ceroxydul wurde geglüht. 100 Th. des so erhaltenen Oxyds wurden in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand gelinde geglüht. Man erhielt dabei 160,18 Th. schwefelsaures Ceroxydul. Da diese 92,01 Ceroxydul enthalten, so bestand das Superoxydul aus:

Ceroxydul	92,01
Sauerstoff	7,99
	<hr/> 100,00

Mithin aus:

Cer	78,38
Sauerstoff	21,62
	<hr/> 100,00

Man sieht, dass ich auch neuerdings wieder dieselbe Verbindung erhielt wie früher.

Cersuperoxydul bildet sich aber auch beim Erhitzen von Ceroxyd in Sauerstoffgas. Ich folgere dieses aus Versuchen von Rammelsberg. Derselbe sagt nämlich:

„Erhitzt man Ceroxydoxydul, ČeČe, in Sauerstoffgas in „schwacher oder stärkerer Glühhitze, so ändert es sein

„Ansehn nicht. Dagegen zeigt sich eine Gewichtszunahme.
 „Das Maximum betrug 1,25 p.C. Hiernach hatte es sich
 „in $\text{Ce}_2\ddot{\text{C}}\text{e}_5$ verwandelt.“

Dazu muss ich aber bemerken, dass Rammelsberg's Ceroxydoxydul, das er durch Glühen des Oxalats dargestellt hatte, Ceroxyd ist. Wenn also 100 Th. Ceroxyd durch Glühen in Sauerstoffgas noch 1,25 Sauerstoff aufnehmen, so entsteht daraus eine Verbindung von:

Ceroxyd	100
Sauerstoff	1,25
	<hr/> 101,25

Eine solche Verbindung besteht demnach aus:

Cer	78,34
Sauerstoff	21,66
	<hr/> 100,00

Diess ist also sehr genau die Zusammensetzung des durch Glühen des Nitrats erzeugten Cersuperoxyduls, in dem ich 21,62—21,80 p.C. Sauerstoff fand.

Das Cersuperoxydul ist demnach nach der Formel $\ddot{\text{C}}\text{e}_2\ddot{\text{C}}\text{e}$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Gefunden:			
		Berechnet.	Aus dem Nitrate.	Durch Glühen in Sauerstoff.	
			a.	b.	
5 Ce	2875	78,24	78,14	78,38	78,34
8 O	800	21,76	21,80	21,62	21,66
$\ddot{\text{C}}\text{e}_2\ddot{\text{C}}\text{e}$	3675	100,00	100,00	100,00	100,00

Das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul erzeugte Cersuperoxydul bildet feste, isabellfarbene Stücke von dem Ansehen des Ceroxyds. Sein spec. Gew. ist aber etwas geringer, nämlich 5,769, während Ceroxyd ein spec. Gew. von 6,00 hat.

Das Cersuperoxydul löst sich ebenso schwierig wie das Ceroxyd in Schwefelsäure und wird beim Auflösen unter Sauerstoff-Entwicklung zersetzt. In der Lösung findet sich ein Gemenge von Oxyd und Oxydul das zwischen den Proportionen $\ddot{\text{C}}\text{e}_2\ddot{\text{C}}\text{e}$ und $\ddot{\text{C}}\text{e}\ddot{\text{C}}\text{e}$ schwankt.

Der durch meine Versuche gefundenen Zusammensetzung des Cersuperoxyduls stehen Angaben von Marignac

und Rammelsberg entgegen. Marignac fand, dass das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul entstehende Oxyd, ausser Ceroxydul noch 3,11—3,75—3,83 p.C. Sauerstoff enthalte. Nach Rammelsberg soll dieses Oxyd Ce_2O_3 sein, welches ausser Ceroxydul noch 4,7 p.C. Sauerstoff enthalten würde. Nach meinen Versuchen enthält dieses Oxyd ausser Ceroxydul noch 8,28 p.C. Sauerstoff. Man sieht, dass diese Angaben bedeutend von einander abweichen. Der Grund davon ist der, dass die genannten Gelehrten den Sauerstoffgehalt des in Schwefelsäure gelösten Oxyds bestimmten, wobei sie ganz richtig fanden, dass derselbe zwischen 3,19 und 4,7 p.C. schwanke. Dabei haben sie aber übersehen, dass das Cersuperoxydul, ebenso wie das Ceroxyd, beim Lösen in Schwefelsäure Sauerstoff verliert.

3) *Rothes und gelbes Cersalz.*

Wenn man Ceroxyd mit Schwefelsäure eindampft, so wird es nach und nach unter Sauerstoffentwicklung gelöst. Es bildet sich eine rothe Lösung, die Ceroxydul und Ceroxyd in schwankenden Proportionen enthält. Wenn man diese Lösung der Krystallisation unterwirft, so scheidet sich zuerst rothes Cersalz und bei weiterem Eindampfen gelbes Cersalz aus.

a) *Rothes Cersalz.*

Dieses Salz hat eine dem doppelt chromsauren Kali ähnliche, morgenrothe Farbe, und giebt beim Zerreiben ein orangefarbenes Pulver. Das Salz krystallisirt gewöhnlich in dicken hexagonalen Prismen, mit der Basis und einer hexagonalen Pyramide, die als Abstumpfung der Endkanten des Prismas auftritt.

Dieses Salz wurde von mir im Jahre 1843 untersucht. Da man zu jener Zeit allgemein annahm, dass in den rothen und gelben Cersalzen Ceroxyd enthalten sei, und da ich fand, dass unter dieser Voraussetzung das rothe Salz eine ganz normale Zusammensetzung besass, so hatte ich gar keinen Grund, an der Richtigkeit jener Annahmen zu zweifeln. Ich habe daher auch den Oxydationsgrad des in dem

rothen Cersalze enthaltenen Cers damals nicht näher untersucht. Die Mischung des Salzes entsprach nämlich der einfachen Formel $\ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}}_3 + 9\ddot{\text{H}}$. Ich erhielt

		Berechnet.	Gefunden.	
			a.	b.
3 $\ddot{\text{S}}$	5000,00	37,85	38,00	37,11
1 $\ddot{\text{Ce}}$	1450,0	36,59	36,36	36,98
9 $\ddot{\text{H}}$	1012,5	25,56	25,64	25,91
$\ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}}_3 + 9\ddot{\text{H}}$	3962,5	100,00	100,00	100,00

Marignac fand zuerst, dass in diesem Salze ausser Ceroyd auch Ceroydul enthalten sei, untersuchte es aber nicht näher.

Später wurde dieses Salz von Rammelsberg einer vielfältigen Untersuchung unterworfen.

Rammelsberg erhielt als Mittel von 11 Analysen:

Schwefelsäure 36,37,

Ceroyd durch Glühen des Oxalats 39,25

Sauerstoff durch Titiren der Lösung mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron 0,95 p.C.

Rammelsberg nimmt an, dass das rothe Cersalz nach der Formel $(3\ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}}_3) + 18\ddot{\text{H}}$ zusammengesetzt sei. Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
6 $\ddot{\text{S}}$	3000	35,30	36,37
3 $\ddot{\text{Ce}}$	2025	23,82	23,71
1 $\ddot{\text{Ce}}$	1450	17,06	13,77
18 $\ddot{\text{H}}$	2025	23,82	26,15
	8500	100,00	100,00

Man sieht, dass Versuch und Rechnung nicht gut mit einander übereinstimmen, da sich für Ceroyd eine Differenz von 3,3 p.C. ergibt. Ich habe daher die Analyse des rothen Cersalzes wiederholt. Das Salz wurde auf folgende Weise untersucht. Abgewogene Mengen des Salzes wurden schwach geglüht, wobei schwefelsaures Ceroydul entstand, dessen Gehalt an Oxydul berechnet wurde. Eine andere Probe wurde in Salzsäure in der Hitze gelöst und aus der dadurch reducirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum

gefällt. Eine dritte Probe wurde endlich in verdünnter Salzsäure in der Kälte gelöst und mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron titirt. Man erhielt dabei bei drei Proben von Salz, die aus verschiedenem Material bereitet worden waren, folgende Mengen:

	Schwefelsäure.	Oxydul aus Sulfat.	Sauerstoff.
a)	38,74	34,64	0,8212 p.C.
b)	38,00	34,52	0,8280 "
c)	38,04	34,80	0,8500 "

Hiernach besteht das rothe Cersalz aus

Diese Formel giebt:

Berechnet.			Gefunden.		
			a.	b.	c.
9 S	4500	38,50	38,74	38,00	38,04
4 Ce	2700	23,10	23,57	23,30	23,33
1 Ce	1450	12,49	11,90	12,06	12,32
27 H	3037,5	25,91	25,79	25,64	25,31
	11687,5	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass Rammelsberg's Analysen mit meiner Formel besser übereinstimmen, als mit seiner eigenen. Wenn Rammelsberg etwas weniger Schwefelsäure fand als ich, so kommt diess wahrscheinlich daher, dass er sein Salz durch Waschen mit Alkohol von freier Säure befreien wollte, wobei möglicher Weise etwas Salz zersetzt wurde.

b) Gelbes Cersalz.

Wie bereits angegeben, enthält die Mutterlauge des rothen Cersalzes noch ein anderes Salz, welches sich bei weiterem Verdampfen der Lauge in schwefelgelben, undeutlichen Krystallen absetzt. Rammelsberg's Analysen des gelben Cersalzes ergaben.

	Schwefelsäure.	Geglühtes Oxyd aus Oxalat.	Sauerstoff.
			2
	40,29	43,10	2,31
	40,24	42,92	3,12
	39,36	42,88	2,00
	39,24	42,64	1,84
Im Mittel	39,78	42,86	2,135

Rammelsberg hat für dieses Salz die Formel $(\dot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}})_3 + 8\dot{\text{H}}$ aufgestellt. Dieselbe giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
4 $\ddot{\text{S}}$	2000	39,80	39,78
1 $\ddot{\text{Ce}}$	1450	28,86	30,95
1 $\dot{\text{Ce}}$	675	13,43	12,79
8 $\dot{\text{H}}$	900	17,91	16,48
	5025	100,00	100,00

Ich erhielt eine abweichende Zusammensetzung des gelben Cersalzes. Die Analysen von zwei Proben verschiedener Darstellung ergaben:

	Schwefelsäure.	Oxydul aus Sulfat.	Sauerstoff.
a)	39,87	35,44	1,65
b)	40,49	32,58	1,40
Im Mittel	40,18	34,01	1,525

Diese Zahlen führen zu der Formel

Dieselbe giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
15 $\ddot{\text{S}}$	7500	38,91	40,18
3 $\ddot{\text{Ce}}$	4350	22,56	22,09
4 $\dot{\text{Ce}}$	2700	14,02	13,44
42 $\dot{\text{H}}$	4725	24,51	24,29
	19275	100,00	100,00

Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass es gelbe Cersalze von verschiedener Zusammensetzung giebt.

4) Basisches schwefelsaures Ceroxyoxydul.

Das basisch schwefelsaure Ceroxyoxydul entsteht, wenn man Lösungen von saurem schwefelsauren Ceroxyoxydul mit viel Wasser vermischt. Dabei scheidet sich ein lichtgelber, der Schwefelmilch ähnlicher Niederschlag ab. Je nachdem aber das dazu verwendete Cersalz mehr oder weniger Ceroxydul enthielt, hat auch der Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung, was bisher nicht berücksichtigt wurde.

Marignac hat für die Zusammensetzung des basischen schwefelsauren Ceroxydoxyduls die Formel

aufgestellt. Diese Formel giebt:

		Berechnet.
4 $\ddot{\text{S}}$	2000,8	26,27
2 $\ddot{\text{Ce}}$	2900,0	38,09
2 $\dot{\text{Ce}}$	2025,0	26,60
7 $\dot{\text{H}}$	787,5	9,04
	<hr/> 7612,5	<hr/> 100,00

Rammelsberg erhielt durch 7 Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung im Mittel 23,94 Schwefelsäure, 64,45 Ceroxyd aus Oxalat, 3,06 Sauerstoff und berechnete darnach die Formel: $(2.\text{Ce}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}}_2\ddot{\text{S}}) + 6\dot{\text{H}}$
Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
3 $\ddot{\text{S}}$	1500	23,35	23,94
2 $\ddot{\text{Ce}}$	2900	45,14	44,37
2 $\dot{\text{Ce}}$	1350	21,01	18,69
6 $\dot{\text{H}}$	675	10,50	13,00
	<hr/> 6425	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ich habe das basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul nach drei verschiedenen Methoden dargestellt nämlich durch Fällen von drei verschiedenen Cerverbindungen mit heissem Wasser. Es wurde nämlich verwendet:

c) Eine Lösung von $\text{Ce}\ddot{\text{Ce}}$ in Schwefelsäure, wie man sie erhält, wenn man Ceroxyd in Schwefelsäure löst und das rothe Cersalz und einen Theil des gelben Cersalzes auskrystallisiren lässt. Es bleibt dabei eine Mutterlauge, die jetzt bloß noch $\text{Ce}\ddot{\text{Ce}}$ in Lösung hält.

Mit a und b erhielt man basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul, das nach der Formel

zusammengesetzt war. Es bestand nämlich aus:

		Berechnet.	Gefunden.	
			a.	b.
6 $\ddot{\text{S}}$	3000	26,32	25,20	25,98
3 $\ddot{\text{Ce}}$	4350	38,15	37,33	37,71
4 $\dot{\text{Ce}}$	2700	23,69	25,36	24,45
12 $\dot{\text{H}}$	1350	11,84	12,11	11,86
<hr/>				
	11400	100.00	100.00	100.00

Mit c erhielt man basisch schwefelsaures Ceroxydul, das nach der Formel $3.\dot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}}_3\ddot{\text{S}}_2 + 5\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt war. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
5 $\ddot{\text{S}}$	2500	26,49	26,54
3 $\ddot{\text{Ce}}$	4350	46,09	44,80
3 $\dot{\text{Ce}}$	2025	21,46	23,18
5 $\dot{\text{H}}$	562,5	5,96	5,48
<hr/>			
	9437,5	100,00	100,00

Das aus a und b bereitete basisch schwefelsaure Ceroxydul gab nach der Lösung in Schwefelsäure wieder eine geringe Menge rothes Cersalz. Das aus c bereitete dagegen gab keine Spur von diesem Salze, sondern nur gelbes Cersalz.

5) Schwefelsaures Ceroxydul.

Das schwefelsaure Ceroxydul kann sich mit sehr verschiedenen Mengen von Wasser verbinden.

Nach Otto und Beringer scheidet sich aus einer kochenden Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul $2.\dot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}} + 3\dot{\text{H}}$ ab. Dieses Salz würde demnach bestehen aus:

		Berechnet.
2 $\dot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}}$	2350,0	87,442
3 $\dot{\text{H}}$	337,5	12,558
<hr/>		
	2687,5	100,000

Wenn man dagegen geglühtes schwefelsaures Ceroxydul in möglichst wenig kaltem Wasser löst, in dem es löslicher ist als in warmem Wasser, und die Lösung allmählich erwärmt, so bilden sich Krystalle, die 4 verschiedene Proportionen von Wasser enthalten können. Diese Salze sind:

Diese letzteren 4 Salze bilden sich unter ganz gleichen Umständen, können also nicht willkürlich erzeugt werden. Dabei ist es aber wahrscheinlich, dass sie nie untereinander vermischt vorkommen. Hat sich erst ein Krystall abgeschieden, so nehmen alle darauf folgenden Krystalle dieselbe Form und dieselbe Zusammensetzung an, wie der erste. Unterbricht man aber die Krystallisation und giesst man die Flüssigkeit klar von den zuerst gebildeten Krystallen ab, so kann es geschehen, dass sich aus dieser abgegossenen Lösung Krystalle von anderer Combination und anderer Zusammensetzung absetzen. So erhielt ich aus derselben Lösung beim Erwärmen zuerst 3fach gewässertes Salz und nach dem Abgiessen der übriggebliebenen Lösung bei weiterem Verdampfen, $\frac{2}{3}$ gewässertes Salz.

In der Wärme abgeschiedenes 3fach gewässertes Salz, bildetenachdem Glühen, Wiederauflösen und Krystallisiren bei der Temperatur des Zimmers $\frac{2}{3}$ gewässertes Salz. Ein andres Mal erhielt ich unter denselben Umständen 3fach gewässertes Salz. Alle diese Salze krystallisiren rhombisch und scheinen homöomorph zu sein. Dagegen krystallisiren sie in verschiedenen Combinationen und zeigen auch sonst noch Eigenthümlichkeiten an denen man ihre chemische Natur schon am Ansehen erkennen kann.

$\frac{2}{3}$ gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Dieses Salz wurde von Czudnowicz beobachtet. Es erzeugte sich beim Erwärmen einer kalt bereiteten concentrirten Lösung und bildete büschelförmig verwachsene Prismen mit einem Brachydoma. Die Krystalle waren, so lange sie von der Flüssigkeit bedeckt wurden, klar und stark glänzend. Der Luft ausgesetzt wurden sie bald trübe, unter Aufnahme von Wasser, dessen Gehalt nach und nach bis 19 p.C. stieg.

Das klare Salz bestand aus $3.\text{CeS} + 5\text{H}$.

		Berechnet.	Gefunden.	
3 $\text{CeS}^{\ddot{}}$	3525,0	86,239	86,156	86,709
5 $\text{H}^{\ddot{}}$	562,5	13,761	13,844	13,291
	4087,5	100,000	100,000	100,000

$\frac{1}{2}$ gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Unter ganz gleichen Umständen wie bei vorigem Salze, erhielt ich büschelförmig gruppierte rhombische Prismen mit einem Makrodoma. Diese Krystalle waren ebenfalls, so lange sie von der Flüssigkeit bedeckt wurden, ganz klar und stark glänzend. An der Luft wurden sie schnell trübe, undurchsichtig und weiss.

Diese Krystalle bestanden aus $\text{CeS}^{\ddot{}} + 2\text{H}^{\ddot{}}$.

		Berechnet.	Gefunden.
1 $\text{CeS}^{\ddot{}}$	1175	83,93	83,50
2 $\text{H}^{\ddot{}}$	225	16,07	16,50
	1400	100,00	100,00

$\frac{3}{8}$ gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Diese Verbindung von schwefelsaurem Ceroxydul mit Wasser war bisher noch nicht richtig erkannt worden, obgleich sie am häufigsten entsteht. Das Salz wurde aber bisher mit dem 3fach gewässerten verwechselt. Das $\frac{3}{8}$ gewässerte schwefelsaure Ceroxydul bildet sich sowohl beim Erwärmen einer kalt bereiteten Lösung, als auch beim Verdunsten einer solchen Lösung bei der Temperatur des Zimmers. Die Krystalle haben einen sehr charakteristischen Habitus. Sie bilden kurze und dicke rhombische Prismen mit dem Makrodoma. Die Prismenflächen sind gewöhnlich den Seitenkanten parallel gestreift. Diese Krystalle bleiben, auch der Luft ausgesetzt, ganz klar und glänzend. Das $\frac{3}{8}$ gewässerte schwefelsaure Ceroxydul hat dieselbe stöchiometrische Constitution wie das bekannte $\frac{3}{8}$ gewässerte schwefelsaure Didymoxyd.

Die Form beider Salze ist aber ganz verschieden, indem das Didymsalz monoklinoëdrisch ist. Es ist diess um so auffallender, da sich doch sonst Didymoxyd und Ceroxy-

dul so häufig gegenseitig vertreten, und daher offenbar in anderen Fällen isomorph sind. Die Verbindung $3\text{R}\ddot{\text{S}} + 8\text{H}$ wäre daher dimorph.

Das $\frac{3}{8}$ gewässerte schwefelsaure Ceroxydul bestand aus:

		Berechnet.		Gefunden.	
3 $\text{Ce}\ddot{\text{S}}$	3525	79,661	79,80	79,60	79,68
8 H	900	20,339	20,20	20,40	20,32
		4425	100,00	100,00	100,00

3fach gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Dieses Salz wurde schon häufig beobachtet.

Czudnowicz erhielt es in luftbeständigen 6seitigen Prismen mit 6flächiger Zuspitzung, also in einer Combination von Prisma, Pinakoid, Pyramide und Doma. Es krystallisirte aus einer kaltbereiteten Lösung bei gelindem Abdampfen im Wasserbade und auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

Ich erhielt dieses Salz auf ganz gleiche Weise in luftbeständigen, büschelförmig-gruppirtten, rhombischen Prismen, in der Combination von Prisma und Pyramide. Das Salz enthielt nach Czudnowicz 22,829—22,415 und 22,099 p.C. Wasser. Ich erhielt 22,20 p.C. Wasser. Das Salz besteht demnach aus:

		Berechnet.
1 $\text{Ce}\ddot{\text{S}}$	1175	77,69
3 H	337,5	22,31
		1512,5
		100,00